

**UNESP - Universidade Estadual Paulista**  
**Instituto de Química Câmpus de Araraquara**  
**Programa de Pós graduação em Química**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E ELETROQUÍMICO**  
**DO SISTEMA PtRh<sub>15</sub>%-Hg/Cu**

**JOSÉ RICARDO TURQUETTI**

Tese de doutorado

2013

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Luís Ferttonani

JOSÉ RICARDO TURQUETTI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E ELETROQUÍMICO  
DO SISTEMA PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu**

Tese apresentada ao Instituto de Química  
de Araraquara, UNESP, como requisito  
para a obtenção do título de Doutor em  
Química.

**Araraquara 2013**

Dedico este trabalho à minha esposa  
Luciara e minha filha Giovanna por estarem  
comigo sempre.

Ao Prof. Dr. Fernando Luís Ferttonani, pela amizade e pela orientação durante esta etapa de minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus colegas de trabalho, em especial aos professores Renato Pierrotti Rossetti e Marcelo Cássio Liano pelo companheirismo e amizade durante todos esses anos em que dividimos o espaço no trabalho,

Agradeço aos meus pais Aparecido de Jesus Turqueti e Neusa Maria Santa Rosa Turqueti por sempre terem sido sempre um porto seguro para mim e para minha família;

Ao Prof. Dr. Fernando Luís Ferttonani, atual presidente da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, pela amizade verdadeira, apoio e exemplo de responsabilidade e decência dentro e fora das instituições de ensino e pesquisa;

À Ieda Aparecida Pastre Ferttonani, pelas boas conversas e pelo acolhimento sempre que estive em São José do Rio Preto;

Aos discentes do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas IBILCE/Unesp de São José do Rio Preto pela amizade que conquistamos nesses últimos anos, dos quais não me atrevo a citar os nomes para não cometer injustiça;

Ao Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro que para mim é grande inspiração, nossos encontros ultimamente têm sido raros, porém, quando acontecem são de profundo aproveitamento;

Principalmente à minha esposa Luciara Carvalho Nogueira e minha filha Giovanna Nogueira Turqueti, a vocês só digo que em breve papai está de volta de corpo, alma e coração, amo vocês.

## **Vide Vida Marvada**

Corre um boato aqui donde eu moro que as mágoas que eu choro são mal ponteadas, que no capim mascado do meu boi a baba sempre foi santa e purificada. Diz que eu rumino desde menininho, fraco e mirradinho a ração da estrada, vou mastigando o mundo e ruminando e assim vou levando esta vida marvada;

É que a viola fala alto no meu peito humano, e toda moda é um remédio pros meus desenganos, é que a viola fala alto no meu peito mano, e toda mágoa é um mistério fora deste plano.

Pra todo aquele que só fala que eu não sei viver, chega lá em casa pruma visitinha que no verso ou no reverso da vida inteirinha, há de encontrar-me num cateretê, há de encontrar-me num cateretê.

Tem um ditado dito como certo que o cavalo esperto não espanta a boiada e quem refuga o mundo resmungando passará berrando essa vida marvada, cumpadi meu que inveieceu cantando diz que ruminando dá pra ser feliz por isso eu vagueio ponteando e assim procurando minha flor-de-liz

É que a viola fala alto no meu peito humano, e toda moda é um remédio pros meus desenganos, é que a viola fala alto no meu peito mano, e toda mágoa é um mistério fora deste plano.

Pra todo aquele que só fala que eu não sei viver, chega lá em casa pruma visitinha que no verso ou no reverso da vida inteirinha, há de encontrar-me num cateretê, há de encontrar-me num cateretê.

**Renato Teixeira** (canção imortalizada na voz de Rolando Boldrin)

## **DADOS CURRICULARES**

### **1. DADOS PESSOAIS**

**1.1. Nome:** José Ricardo Turquetti

**1.2. Data de Nascimento:** 21/04/1978

**1.3. Local:** Limeira-SP

**1.4. Filiação:**

**Pai:** Aparecido de Jesus Turquetti

**Mãe:** Neusa Maria Santa Rosa Turquetti

**1.5. Carteira de Identidade (RG):** 29.164.130-1

**1.6. Cadastro de Pessoa Física (CPF):** 268778608-02

**1.7. Profissão:** Professor de ensino médio, técnico e superior

**1.8. Endereço:** Rua Professor Estevam Lange Adrien, n. 711, Jardim  
Nossa Sra do Amparo, CEP: 13482-280, Limeira-SP.

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

#### **2.1. Técnico em Química**

Curso Técnico em Química, concluído em 28/12/1995 na E.T.E. “Trajano Camargo”; Centro Estadual de Educação Tecnológica “Paula Souza”, Limeira-SP.

#### **2.2. Bacharel/Licenciado em Química**

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

#### **2.3. Mestrado em Química**

Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Química. Concluído em 19/01/2004 no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

#### **2.4. Doutorado em Química**

Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Química.  
Concluído no ano de 2013 no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

### **3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**

#### **3.1. Professor de Ensino Superior**

Instituto Superior de Ciências Aplicadas (ISCA/Faculdades) - Limeira-SP de 2007 até os dias atuais atuando no curso de Bacharelado em Química. nas disciplinas de: 1- Química Fundamental 72h; 2- Química dos Hidrocarbonetos 72h; 3- Substâncias Carboniladas 72h; 4- Sínteses orgânicas 72h; 5- Análise Orgânica 36h.

#### **3.2. Professor de Ensino Técnico**

Escola Técnica Trajano Camargo pertencente ao Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza – Limeira – SP desde 2004 até os dias atuais.

#### **3.3. Professor de Ensino Médio**

Colégio Jandyra Antunes Rosa/Pueri-Domus Escolas Associadas Limeira-SP de 2004 até 2010.

Colégio Villa Romana – Anglo sistema de ensino – Cordeirópolis-SP de 2010 até os dias atuais.

Colégio Novo Acadêmico – COC sistemas de ensino – Limeira-SP de 2011 até os dias atuais.

Instituto de Ensino de Piracicaba- Unimep/Colégio Piracicabano – Piracicaba-SP (contratado em 2013)

#### **4- Atividades Acadêmicas relevantes**

##### **4.1-Aprovação em concurso público**

Aprovação em concurso público do Instituto Federal de São Paulo para professor na disciplina de Química I no Câmpus de São João da Boa Vista-SP publicado no DOU de 29/12/2011.

##### **4.2-Apresentação de trabalhos em eventos científicos**

Apresentação de trabalho intitulado “**Estudo do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub>-Hg frente a cobre eletrodepositado**” de autoria de José R. Turquetti; Gisele C. Becher Ribas e Fernando Luís Ferttonani na modalidade painel durante a 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada na cidade de Águas de Lindóia-SP (maio de 2010)

Apresentação de trabalho intitulado “**Proposta de um jogo didático como material de apoio para o ensino das propriedades e aplicações de elementos e suas substâncias**” de autoria de Maria Lúcia da Silva Chaves e José R. Turquetti na modalidade painel durante a 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizada na cidade de Águas de Lindóia-SP (maio de 2010)

Apresentação de trabalho intitulado “**Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub> -Hg e Cu eletrodepositado**” de autoria de José R. Turquetti, Gisele C. Becher Ribas; Ieda Ap. Pastre e Fernando L. Ferttonani na modalidade painel durante o VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado na cidade de São Pedro-SP(abril de 2010).

##### **4.3- Palestra proferida**

Palestra proferida intitulada “**O estudo das reações em estado sólido dos sistemas metálicos Pt, Rh, e Ir puros / Hg e suas ligas binárias / Hg**” durante o VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado na cidade de São Pedro-SP (abril de 2010).

##### **4.4- Participação em comissões e bancas**

Integrante das comissões organizadora e científica do VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado na cidade de São Pedro-SP (abril de 2010).

Integrante das comissões organizadora e científica do VIII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, realizado na cidade de Campos do Jordão-SP (abril de 2012).

Coordenação de sessão de trabalhos apresentados na modalidade oral da área de **“Ciências de materiais e Nanotecnologia”** durante o VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria realizado na cidade de São Pedro-SP (abril de 2010)

Participação em banca examinadora de monografia intitulada: **Análise das matrizes curriculares dos cursos de licenciatura em Química da região sudeste**, de autoria do discente Guilherme Bernini Ribeiro no DQ/FFCL-USP de Ribeirão Preto-SP (2012).

Participação em banca examinadora de monografia intitulada: **Análise referencial do TDAH, sua medicalização e as relações com a educação**, de autoria do discente Tiago Marigueti no DQ/FFCL-USP de Ribeirão Preto-SP (2012).

Participação em banca examinadora de monografia intitulada: **Estudo do comportamento térmico do bagaço de variedades de cana-de-açúcar**, de autoria do discente Airton Juliano Damaceno no IBILCE/Unesp-São José do Rio Preto-SP (2012).

Participação em banca examinadora de monografia intitulada: **Validação de método para análise da condutividade em águas naturais: Standard Methods 2510 B**, de autoria da discente Amanda Jordano, no IBILCE/Unesp-São José do Rio Preto-SP (2009).

Participação em banca examinadora de monografia intitulada: **Validação de método analítico para determinação de cloretos utilizando potenciometria**, de autoria do discente Emerson Luis de Paula no IBILCE/Unesp-São José do Rio Preto-SP (2009).

Participação em banca examinadora de monografia intitulada: **Estudo condutométrico e fotoquímico de sistemas mistos, argila-surfactante e argila-polímero**, de autoria do discente Guilherme Campos de Carvalho no IBILCE/Unesp-São José do Rio Preto-SP (2007).

#### **4.5- Orientações concluídas**

Orientação do trabalho de Iniciação científica de Rafael Miotto Poloni intitulado **“Comparação de duas técnicas analíticas empregadas em indústria alimentícia para a determinação de glicose”** no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades Limeira-SP e apresentado durante o 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica realizado pela USP/SP (novembro de 2010).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Monica Aparecida Mesquita intitulado **“Síntese e caracterização da dietilnitrosamina”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Valter Valdir Modesto intitulado **“Análise para identificação de éster etil na cadeia de pectina cítrica precipitada em álcool”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Maria Lúcia da Silva Chaves **“Elaboração de um jogo didático para o ensino de química: Propriedades periódicas”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Marcos Robson Carletti **“Determinação de trihalometanos em água de rio”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Fabiana Tranquilino da Silva intitulado **“Comparação estatística entre dois métodos de determinação do grau de esterificação de pectina cítrica”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Emanuela Cristina Rosalino intitulado **“Determinação de hidrocarboneto policíclicos aromáticos em matriz alimentar”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Bruno Rafael Turquetti intitulado **“Emprego do substrato de Cu/CuSCN em titulações potenciométricas ácido-base em meio aquoso e em álcool”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Janaína Laureano intitulado **“Determinação do teor de nitrito em água proveniente da zona rural da cidade de Limeira-SP”** Apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2009).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de Aline Novaes intitulado **“Determinação de Cálcio em ração canina por espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente”** apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2010).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de autoria de Erik de Camargo intitulado **“Síntese e caracterização da N,N-difenilnitrosamina”** apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2010).

Orientação do trabalho de conclusão de curso de autoria de Rafaela Martins Clemente intitulado **“Validação de metodologia analítica para a determinação de glutaraldeído por potenciometria”** apresentado no Instituto Superior de Ciências Aplicadas-ISCA/Faculdades-Limeira-SP (2010).

“...Meu filho Deus que lhe proteja e onde quer que eu esteja eu rezo por você, eu adoro ver você sorrindo, teu sorriso faz de tudo eu esquecer...”

**Paulo Sérgio**

## Resumo

As reações, em estado sólido, entre o mercúrio (Hg) e os metais puros platina (Pt), ródio (Rh) e irídio (Ir) bem como as ligas de Pt-Rh, Pt-Ir e Pt-Rh-Ir têm sido estudadas em nosso laboratório. Esses metais e ligas apresentam aplicações tecnológicas como catalisadores para a oxidação exaustiva de NO a NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, na confecção do bloco de massa padrão e em eletroquímica na confecção de micro e ultramicroeletrodos. A ação do Hg sobre esses metais e ligas causa o envenenamento de catalisadores pela formação de intermetálicos. Quando esses metais e ligas são empregados na confecção de eletrodos de Hg, os intermetálicos formados no Hg volume, propiciam distorção nos processos de eletrodos. Neste trabalho, eletrodos laminares de PtRh<sub>15%</sub> foram submetidos à eletrodeposição do Hg para a formação dos compostos PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub> caracterizados por difratometria de raios-X (XRD) sendo que, o Hg na fase volume, foi oxidado. Este novo substrato, foi empregado como eletrodo de trabalho em soluções contendo o íon cobre II (Cu<sup>2+</sup>). Os voltamogramas cíclicos (VC) apresentaram a deposição de cobre (Cu) nas condições de UPD e OPD e permitiu observar, também, picos de oxidação característicos para os sistemas Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> e Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub>. Os eletrodos de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu foram submetidos à termogravimetria apresentaram uma etapa de perda de massa associada à decomposição dos intermetálicos Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub>, PtHg<sub>4</sub> e PtHg e após aquecimento ocorre a formação dos intermetálicos Cu<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub> e CuPt<sub>7</sub>. A curva termogravimétrica (TG) obtida para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>(volume)-Hg apresentou duas etapas de perda de massa relativas à dessorção térmica do Hg volume e à decomposição dos intermetálicos PtHg<sub>4</sub>, Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> e PtHg.

**Palavras chave:** intermetálicos, Platina, Ródio, Cobre, Mercúrio

## Abstract

The solid state reactions of electrodeposited Hg and the pure Pt, Rh, Ir noble metals and its Pt-Rh, Pt-Ir and Pt-Rh-Ir alloys were studied in our laboratories. These metals have technological applications as catalysts in the NO to NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub> exhaust oxidation and in the manufacturing of international standard mass and in electrochemistry for preparation of the micro and ultra-microelectrodes. The Hg action on these noble metals and its alloys causes poisoning of catalysts, intermetallic formation and, in the electrochemistry, distortion of electrodes process when these compounds are formed in the bulk Hg. In this work, the PtRh<sub>15%</sub> foil electrode was submitted to Hg electrodeposition to PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub>, PtHg formation and the bulk Hg was oxidized. The new substrate was used as work electrode in the containing Cu<sup>2+</sup> solutions. The CV shows Cu UPD and OPD deposition in the cathodic region and respective anodic oxidation for both Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> and Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> : HCl studied systems. The PtRh<sub>15%</sub>-Hg containing electrodeposited Cu was submitted to thermogravimetry and the TG curves shows, in the Hg bulk absence, only one mass loss step for the XRD characterized Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub>, PtHg<sub>4</sub> and PtHg intermetallics thermal decomposition. The XRD suggest for the sample heated up to 600°C the Cu<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub> and CuPt<sub>7</sub>. The TG curve for the PtRh<sub>15%</sub>-Hg(bulk) containing electrodeposited Cu shows two steps for thermal Hg bulk desorption and intermetallic Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub>, PtHg<sub>4</sub> and PtHg decomposition.

**Keywords:** intermetallic, Platinum, Rhodium, Copper, Mercury

## Lista de Figuras

- Figura 1-** Célula eletroquímica: a) eletrodo auxiliar (Pt); b) entrada de N<sub>2</sub> na solução e sobre a solução; c) eletrodo de trabalho (PtRh<sub>15%</sub>); d) saída de N<sub>2</sub>; e) eletrodo de referência (Ag/AgCl, KNO<sub>3</sub>(sat.)); f) troca de solução matriz. (Acervo do autor). .....34
- Figura 2-** Montagem do eletrodo de trabalho laminar de PtRh<sub>15%</sub> a partir de: a) contato elétrico; b) extensor; c) saída para o potenciostato; d) eletrodo laminar de Pt-Rh<sub>15%</sub>; e) região recoberta com Parafilm® para evitar a penetração de solução para o contato elétrico, gerando uma região de controle (Acervo do autor). .....37
- Figura 3-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o polimento potenciodinâmico para  $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$   $E_i = E_f = 0,50 \text{ V}$   $E_{\lambda 1} = 0,150 \text{ V}$   $E_{\lambda 2} = 1,05 \text{ V}$ ; a) primeiro ciclo b) centésimo ciclo. (Eletrodo de referência Ag/AgCl, KNO<sub>3</sub>(Sat)) ..... 41
- Figura 4-** Voltamogramas cíclicos obtidos para a preparação do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu para o estudo do comportamento térmico PtRh<sub>15%</sub>. EPC em -0,50V com tempo de depósito de 300s.  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 30 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 15 \text{ mmol L}^{-1}$  para  $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$  (curva em vermelho representa o primeiro ciclo voltamétrico e a curva em azul representa o quinto ciclo voltamétrico) ..... 48
- Figura 5-** Desconvolução da região anódica dos voltamogramas cíclicos obtidos para concentração de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> de 5,29 mmol L<sup>-1</sup> (na ausência de Cu<sup>2+</sup>) com velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup>. ..... 50
- Figura 6-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre PtRh<sub>15%</sub> para concentrações de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> em solução de:  $1,23 \leq C_{\text{Hg}^{2+}} \leq 8,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ; Ag: 0,74 cm<sup>2</sup>,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ , T = (25±1)°C. .... 55
- Figura 7-** Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação do filme de intermetálicos presentes sobre o substrato PtRh<sub>15%</sub> após a troca de matriz;  $E_i = E_f = -0,15 \text{ V}$ ;  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$  (1° a 4° ciclos voltamétricos). T = (25 ± 1)°C. No detalhe, desconvolução do primeiro ciclo voltamétrico. .... 57
- Figura 8-** Espectros de EDX para as amostras provenientes de: **a)** eletrodo laminar de PtRh<sub>15%</sub> (ausência de Hg/Cu) e; **b)** substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para  $E_f = +0,50 \text{ V}$  (I = 0 A) (posterior a oxidação do Hg(0) eletrodepositado).  $E_{\text{feixe}} = 25 \text{ keV}$  e  $t_{\text{amostragem}} = 300\text{s}$  ..... 59
- Figura 9-** Imagem SEM obtida para o substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub> (amostra não submetida a eletrodeposição Hg/Cu) na ampliação 2000x. Mapeamento de elementos obtidos na ampliação de 200x para a) Pt e; b) Rh. .... 61
- Figura 10-** Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0)  $E_f = +0,50 \text{ V}$ , para I = 0 A. Mapeamento de elementos na ampliação de 200X para: a) Pt; b) Rh e; c) Hg. .... 62

**Figura 11** – Voltamogramas obtidos em eletrólito de suporte de  $\text{KNO}_3$   $1\text{ mol L}^{-1}$  para os eletrodos laminares de: a)  $\text{PtRh}_{15\%}$  (curva em azul); b)  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  preparado conforme **método 2** ..... 65

**Figura 12**- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  para  $0,20 \leq C_{\text{Cu}^{2+}} \leq 2,60 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ ; em detalhe: ramo anódico para  $0,20 \leq C_{\text{Cu}^{2+}} \leq 1,20 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$ )... 67

**Figura 13**- a) Correlação dos valores de  $I_p$  versus  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  para o pico **A** e; b) Correlação dos valores de  $I_p$  versus  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  para o pico **E**. Eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  em solução contendo  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$ . ..... 68

**Figura 14**- Voltamogramas cíclicos obtidos para o experimento de variação de velocidade de varredura empregando-se o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  para  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $0,005 \geq v \geq 0,200$ )  $\text{V s}^{-1}$ . .... 70

**Figura 15**- Correlações de  $I_p$  versus  $v$  para os voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se eletrodo laminar de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  para: **a) pico A** ( $E_p = 0,125\text{V}$ ); **b) pico E** ( $E_p = 0,125\text{V}$ );  $A_g \sim 0,40 \text{ cm}^2$  e  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ( $0,0025 \geq v \geq 0,200$ )  $\text{V s}^{-1}$ . ..... 71

**Figura 16**- Eletrodos laminares de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  para as condições de: **a) EPC** para deposição efetiva de  $\text{Cu}$ ; **b)  $E_{\text{final}} = +0,35\text{V}$**  para a oxidação total do  $\text{Cu}$  eletrodepositado ( $A_g \sim 0,40\text{cm}^2$ ). ..... 73

**Figura 17**- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg/Cu}$  (preparado sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$ ) para a oxidação do filme de  $\text{Cu}$  eletrodepositado. ( $A_g = 0,40\text{cm}^2$ ).  $E_i = E_f = -0,45\text{V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 0,45\text{V}$ ;  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 74

**Figura 18**- Espectros de EDX para as amostras provenientes dos estudos de VC do substrato de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  para: a)  $E_f = -0,30 \text{ V}$  ( $I = 0\text{A}$ ) (anterior a oxidação do  $\text{Cu}$  eletrodepositado) e; b)  $E_f = + 0,35\text{V}$  ( $I = 0\text{A}$ ) (posterior à oxidação do  $\text{Cu}$  eletrodepositado).  $E_{\text{feixe}} = 25\text{keV}$  e  $t_{\text{amostragem}} = 300\text{s}$ ..... 76

**Figura 19**- Imagem SEM obtida na ampliação de 2000x para o substrato de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg/Cu}$  para as condições de: **a)  $E_f = -0,30\text{V}$**  ( $I = 0\text{A}$ ) sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$ . Mapeamento de elementos obtido na ampliação de 200x para: a) Pt; b) Rh; c) Hg e; d) Cu. .... 78

**Figura 20**- Imagens SEM na ampliação de 2000x para o substrato de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  para as condições de  $E_f = +0,35\text{V}$  ( $I = 0\text{A}$ ) sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$ . Mapeamento de elementos obtidos na ampliação de 200x para: a) Pt; b) Rh e; c) Hg. .... 79

**Figura 21**- Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  sobre o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  ( $0,20 \geq C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$ );  $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$ . Detalhe: picos do ramo anódico para ( $0,2 \geq C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 1 \text{ mmol L}^{-1}$ )..... 83

**Figura 22**- Correlação de  $I_p$  versus  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  para o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  sendo: a)  $I_p$  versus  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  para o **pico A** e; b)  $I_p$  versus  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  para o **pico G**.  $A_g = 0,40 \text{ cm}^2$  ..... 84

**Figura 23-** Voltamogramas cíclicos obtidos para variação de velocidade de varredura empregando-se o eletrodo laminar de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> para C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 2,80 mmol L<sup>-1</sup>; (0,0025 ≥ v ≥ 0,200) V s<sup>-1</sup>. ..... 86

**Figura 24-** I<sub>p</sub> versus v para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> para 0,0025 ≤ v ≤ 0,200 Vs<sup>-1</sup> na concentração de 2,80 mmol L<sup>-1</sup> para: a) **pico A**; b) **pico G** (A<sub>g</sub> ~0,40cm<sup>2</sup>). ..... 87

**Figura 25-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu (preparado sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub>) para a oxidação do filme de Cu eletrodepositado. (A<sub>g</sub> = 0,40cm<sup>2</sup>). E<sub>i</sub> = E<sub>f</sub> = -0,45V, E<sub>λ1</sub> = 0,45V; v = 0,005 V s<sup>-1</sup>. ..... 89

**Figura 26-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg em: **a)** sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>= 1,60 mmol L<sup>-1</sup>) para v = 0,05 V s<sup>-1</sup>; **b)** sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub>= 1,60 mmol L<sup>-1</sup>) para v = 0,05 V s<sup>-1</sup>; A<sub>g</sub> = 0,40cm<sup>2</sup>. .. 92

**Figura 27-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg em soluções contendo: **a)** sistema resíduo / HNO<sub>3</sub>; **b)** sistema resíduo / HCl : HNO<sub>3</sub>; v = 0,05 V s<sup>-1</sup>; V<sub>adicionado</sub> = 1000 µL. .... 94

**Figura 28-** Curvas TG obtidas para atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> com vazão de gás de 100 mL min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> (30 - 600°C) para: a) substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub> (branco) e; b) substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu, cadinho de α-alumina, m<sub>amostra</sub>= 106,216 mg..... 97

**Figura 29-** Espectros de EDX obtidos na ampliação de 200x para: **a)** amostra anterior ao aquecimento a 600°C (presença de Cu eletrodepositado); **b)** posterior ao aquecimento à 600°C. t<sub>amostragem</sub> = 300s e E<sub>feixe</sub> = 25 keV. .... 99

**Figura 30-** Imagem SEM obtida para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu anterior ao aquecimento (ampliação de 2000x). mapeamento de elementos: a) Pt; b) Rh; c) Hg e d) Cu (ampliação de 200x). E<sub>feixe</sub> = 25 keV; t<sub>amostragem</sub> = 300s ..... 101

**Figura 31-** Imagem SEM obtida para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu posterior ao aquecimento (ampliação de 2000x). mapeamento de elementos: a) Pt; b) Rh; c) Hg e d) Cu (ampliação de 200x). E<sub>feixe</sub> = 25 keV; t<sub>amostragem</sub> = 300s. .... 102

**Figura 32-** a) Curva TG obtida para o sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu: 30 a 600°C, razão de aquecimento= 5°C min<sup>-1</sup>, vazão de N<sub>2</sub>= 100 mL min<sup>-1</sup>, cadinho de α-alumina, m<sub>amostra</sub>= 105,229 mg. b) Curva derivada (DTG) da curva TG . 106

## Lista de tabelas

**Tabela I-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico; Radiação:  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ; intervalo  $2\theta = 4$  a  $70^\circ$ .....**64**

**Tabela II-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras obtidas para a condição de  $E_f = -0,30\text{V}$  (anterior à oxidação eletroquímica do filme de Cu); Radiação:  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ; intervalo  $2\theta = 4$  a  $70^\circ$ .....**82**

**Tabela III-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras submetidas à aquecimento a  $600^\circ\text{C}$ ; Radiação:  $\text{Cu}_K = 1,5406 \text{ \AA}$ ; intervalo  $2\theta = 4$  a  $70^\circ$ .....**104**

**Tabela IV-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg(volume)/Cu}$  (método 7); Radiação:  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ; intervalo  $2\theta = 4$  a  $70^\circ$ .....**108**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**VC-** Voltametamogramas cíclicos

**TG-** Termogravimetria

**DTG-** Termogravimetria derivada

**DSC-** Calorimetria exploratória diferencial

**DTA-** Análise térmica diferencial

**EPC-** Eletrólise a potencial controlado

**SEM-** Microscopia eletrônica de varredura

**XPS-** Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

**XRD-** Difractometria de Raios X

**EDX-** Microanálise por dispersão de Raios X

**STM-** Microscopia eletrônico de tunelamento

**$E_{\lambda}$** – Potencial de inversão

**UPD-** deposição na condição de sub-potencial

**OPD-** deposição na condição de sobre-potencial

**$E_{ca}$** - Potencial de circuito aberto

**$E_i$** = Potencial inicial

**$E_f$** = Potencial final

**$C_{Cu^{2+}}$** = concentração de  $Cu^{2+}$  em solução

**$I_p$** = corrente de pico

**$C_{Hg^{2+}}$** = concentração de  $Hg^{2+}$  em solução

$d$ = diâmetro

$l$ = comprimento

$v$ = velocidade de varredura

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	23
1.1. Metais nobres, ligas binárias e ação do Hg.....	23
1.2. Indústria galvanotécnica e geração de resíduos sólidos .....	28
2. OBJETIVOS .....	31
2.1. Objetivos Gerais .....	31
2.2. Objetivos Específicos .....	31
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	32
3.1. Material e equipamentos .....	32
3.2. Reagentes.....	33
4. MÉTODOS .....	35
4.1. Preparo das lâminas de PtRh <sub>15%</sub> .....	35
4.2. Preparo dos eletrodos .....	36
4.3. Montagem da célula eletroquímica:.....	38
5. OBTENÇÃO DOS DADOS .....	39
5.1. Tratamento da superfície do eletrodo. ....	39
5.2. Voltametria Cíclica .....	40
5.2.1. Método 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg <sup>2+</sup> sobre o substrato PtRh <sub>15%</sub> .....	40
5.2.2. Método 2: Preparo dos eletrodos de PtRh <sub>15%</sub> -Hg.....	42
5.2.3. Método 3: Estudo eletroquímico dos eletrodos de PtRh <sub>15%</sub> -Hg com a troca de solução matriz.....	43
5.2.4. Método 4: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Cu <sup>2+</sup> sobre o substrato metálico PtRh <sub>15%</sub> -Hg .....	44
5.2.5. Método 5: Preparação dos eletrodos de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu para estudos térmico, de morfologia e caracterização da superfície.....	45
5.2.6. Método 6: Estudo eletroquímico dos eletrodos de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu com a troca de solução matriz. ....	46
5.2.7. Método 7: Preparo do substrato de PtRh <sub>15%</sub> -Hg(volume)/Cu .....	46
5.3. Tratamento de dados empregando a desconvolução.....	49
5.4. Análise Térmica.....	51
5.5. Obtenção das curvas TG/DTG.....	51
5.6. Preparo das amostras para análise de superfície (Imagens SEM, mapeamento dos elementos e microanálise por EDX) .....	52
5.7. Preparo das amostras para análise por XRD. ....	52
5.8. Destinação dos resíduos gerados neste trabalho .....	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema PtRh <sub>15%</sub> -Hg.....	54
6.1.1. Análises de superfície.....	58
6.1.1.1 Microanálise por EDX: Amostras de PtRh <sub>15%</sub> e PtRh <sub>15%</sub> -Hg.....	58
6.1.1.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos para as amostras de PtRh <sub>15%</sub> e PtRh <sub>15%</sub> -Hg .....	60
6.1.1.3. Difratomia de raios-X: amostras de PtRh <sub>15%</sub> e PtRh <sub>15%</sub> -Hg .....	63

6.2. Comportamento eletroquímico do substrato de PtRh <sub>15%</sub> e PtRh <sub>15%</sub> -Hg em eletrólito de suporte. ....	64
6.3. Estudo do comportamento eletroquímico do substrato metálico de PtRh <sub>15%</sub> -Hg sobre o sistema Cu <sup>2+</sup> / HNO <sub>3</sub> .....	66
6.3.1. Análises de superfície.....	75
6.3.1.1. Microanálise por EDX: Amostras de PtRh <sub>15%</sub> -Hg e PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu .....	75
6.3.1.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos para as amostras de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu .....	77
6.3.1.3. Difratomia de raios-X: Amostras de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu .....	80
6.4. Estudo do comportamento eletroquímico do substrato metálico de PtRh <sub>15%</sub> -Hg sobre o sistema Cu <sup>2+</sup> / HCl : HNO <sub>3</sub> .....	82
6.5. Comparação do comportamento eletroquímico do substrato PtRh <sub>15%</sub> -Hg sobre os sistemas Cu <sup>2+</sup> / HNO <sub>3</sub> e Cu <sup>2+</sup> / HCl : HNO <sub>3</sub> .....	90
6.6. Comportamento eletroquímico do substrato de PtRh <sub>15%</sub> -Hg sobre os sistemas resíduo / HNO <sub>3</sub> e resíduo / HCl : HNO <sub>3</sub> .....	93
6.7. Estudo do comportamento térmico (TG/DTG) do sistema PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu eletrodepositado .....	95
6.7.1. Análise de Superfície .....	98
6.7.1.1. Microanálise por EDX: amostra de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu aquecida a 600°C .....	98
6.7.1.2. Microscopia eletrônica: SEM e mapeamento dos elementos para amostras de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu aquecidas a 600 °C .....	100
6.7.1.3- Difratomia de raios X: Amostras de PtRh <sub>15%</sub> -Hg/Cu aquecidas a 600°C.....	103
6.8. Estudo do comportamento térmico (TG/DTG) do sistema PtRh <sub>15%</sub> -Hg(volume)/Cu eletrodepositado.....	104
7. CONCLUSÕES .....	108
REFERENCIAS.....	111

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Metais nobres, ligas binárias e ação do Hg

Metais nobres pertencentes ao grupo da platina (Pt) puros ou ligas binárias à base de Pt apresentam largo emprego na confecção de catalisadores automotivos. O papel destes metais é a oxidação de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos tanto para veículos movidos a diesel no qual o metal escolhido é a Pt quanto movidos à gasolina onde Pt e paládio (Pd) apresentam mesma eficiência e o que define a escolha é o custo.

Ainda existem os catalisadores, que além de serem capazes de oxidar CO e hidrocarbonetos, são capazes de reduzir óxidos de nitrogênio (NOx), um dos motivos pelo qual o ródio (Rh) é adicionado à Pt ou ao Pd [1].

Certamente, a aplicação destes metais e ligas como catalisadores automotivos apresentam significativa importância, porém, além das aplicações catalíticas, as ligas à base de Rh vêm sendo empregadas para o preparo de pontas para microscopia eletrônica de tunelamento [2,3], por apresentarem dureza superior à da Pt, porém, mantendo as características da mesma quanto à baixa reatividade.

Estes metais e ligas, também, vêm sendo empregados na fabricação de sensores para equipamentos de análise térmica e na fabricação e desenvolvimento de ânodos para células combustíveis, pelo fato de ligas exibirem a reatividade e a estabilidade necessária em meio ácido [4-5].

A aplicação destes metais puros e ligas formadas pelos metais do grupo da Pt se mostra diversificada e outras aplicações interessantes também podem ser citadas, como o emprego da liga de Pt-Ir<sub>10%</sub> até os dias atuais para a

confeção do bloco de massa padrão mantido no Bureau des Poids et Mesures na França [6-7]

Caso interessante, ainda considerando-se o protótipo de massa padrão, é a ação exercida pelo mercúrio (Hg) presente na atmosfera. A presença do vapor de Hg sujeita este padrão à rápida formação de uma monocamada do próprio Hg e sua subsequente difusão para as subcamadas deste substrato, permitindo a formação de uma nova monocamada. Ficou demonstrado que a quantidade de Hg adsorvida não tende a um limite imediato, porém, continua crescendo como função da raiz quadrada do tempo, podendo, este crescimento, perdurar de 10 a 600 anos [8].

Considerando-se ainda a ação do Hg, agora no campo dos processos catalíticos, a liga de Pd-Pt, utilizada nos processos de hidrogenação catalítica, quando da presença de Hg na fase volume, apresenta a formação de produtos do tipo PdHg, PdHg<sub>4</sub>, Pd<sub>2</sub>Hg<sub>5</sub> e PtHg<sub>4</sub> sobre a superfície causando a inibição deste processo de catálise por atuarem diretamente sobre as ligações químicas do tipo  $d\pi-d\pi$  [9].

Por esse motivo, é prática comum em indústrias que utilizam catalisadores, o desenvolvimento de novos substratos pela incorporação de outros elementos químicos que tem por objetivo atuarem de forma a prolongar o tempo de vida dos catalisadores e também imprimir a estes, maior seletividade.

O funcionamento destes catalisadores modificados está baseado no fato de que, estes metais, estando presentes em pequena proporção, permaneçam nas camadas sub-superficiais de forma a modificar as propriedades do catalisador através de um processo de interação eletrônica, porém, mantendo a platina exposta como superfície catalisadora.

Uma série de elementos químicos pode atuar como agentes de envenenamento, dentre eles, pode-se destacar o Hg [10,11], que se apresenta tanto na forma de poluição antropogênica quanto na forma de contaminação natural, sendo esta última, advinda do ciclo biogeoquímico do elemento, tendo a sua origem em algumas bacias hidrográficas como por exemplo na bacia do Rio Negro [12].

O mercúrio tem se apresentado como principal contaminante de metais nobres e de suas ligas metálicas, resultado de sua alta reatividade.

Um problema comum aos exemplos citados anteriormente refere-se ao envenenamento e à ação corrosiva do Hg sobre esses metais ou ligas. Um fator preponderante, no processo de envenenamento, é a diferença no raio atômico entre os substratos de Pt e o Hg. A diferença no raio atômico resulta na fragilização do substrato a ponto destes serem facilmente atacados por ácidos ou mistura de ácidos, fato não observado para os substratos que não apresentaram contato com o Hg [13-18].

Neste grupo de pesquisa vem-se estudando as reações em estado sólido entre o Hg e os substratos laminares de Rh [19-23], Ir [22-25] e Pt [13,15,26-31] puros e suas ligas, Pt-Rh [14,17,27,28,30-32-47] e Pt-Ir [13-15,27,28,31,33,34,43]. Resultados experimentais, usando-se a técnica de voltametria cíclica (VC) e de análise térmica como a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), associadas às técnicas de análise de superfície como microscopia eletrônica de varredura (SEM), microanálise por dispersão de raios-X (EDX), mapeamento de elementos e difratometria de raios-X (XRD) evidenciaram a formação de amálgama, presença de compostos intermetálicos Hg-substrato e a presença de Hg nas subcamadas dos substratos.

A técnica eletroquímica de VC foi utilizada para o estudo do comportamento eletroquímico dos substratos metálicos frente ao processo de redução e oxidação parcial e, ou total do Hg; os resultados obtidos, para os substratos de Pt, Rh e Ir puros, sugerem a formação de compostos de caráter covalente a partir da correlação entre a separação de picos ( $\Delta E$ ) e a diferença dos valores da função-trabalho para o metal do substrato e o Hg ( $\phi_M - \phi_{Hg}$ ) [23].

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

Eletrodos de Hg podem ser preparados sobre a Pt [48] e suas ligas sendo que a literatura apresenta o substrato de  $PtIr_{20\%}$  como ideal para a construção de eletrodos de mercúrio [49]. Esta indicação está baseada em dois fatores: 1- A não solubilização do Ir pelo mercúrio; e 2- A baixa tensão de estiramento apresentado pela liga em comparação ao Ir puro.

A análise térmica foi empregada para o estudo do processo de remoção térmica do Hg presente nos substratos metálicos de Pt, Rh e Ir puros e das ligas de  $PtRh_{10\%}$ ,  $PtRh_{15\%}$ ,  $PtIr_{20\%}$ ,  $PtIr_{30\%}$  e  $PtRh_{30\%}$  [14-17,19-28,30-35,42-47] nos quais, os resultados obtidos permitiram uma avaliação detalhada do processo de remoção térmica do Hg presente nos substratos, tendo sido ao final de cada uma das etapas da curva TG obtidas imagens SEM, microanálise por EDX, XRD e mapeamento dos elementos Pt, Rh e Ir bem como a confirmação da presença de Hg nas subcamadas dos substratos investigados [14-17,19-28,30-35,42-47].

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

Os sistemas PtRh<sub>10%</sub>-Hg, PtRh<sub>15%</sub>-Hg, PtRh<sub>20%</sub>-Hg e PtRh<sub>30%</sub>-Hg, apresentam comportamentos distintos, sendo em ordem crescente de reatividade frente ao Hg apresentados os sistemas PtRh<sub>10%</sub>-Hg > PtRh<sub>15%</sub>-Hg > PtRh<sub>20%</sub>-Hg > PtRh<sub>30%</sub>-Hg.

Estes sistemas, também, apresentaram distinção em relação aos compostos intermetálicos formados, sendo que, o sistema Pt-Rh<sub>10%</sub>-Hg, apresentou a formação dos intermetálicos PtHg, PtHg<sub>4</sub> e RhHg<sub>2</sub> e o intermetálico PtHg<sub>2</sub>, como sendo unicamente, resultado da decomposição térmica do intermetálico PtHg<sub>4</sub> [14,30]. Por outro lado, o sistema PtRh<sub>30%</sub>-Hg, não apresentou a formação do intermetálico PtHg<sub>4</sub>, e apenas, apresentou a formação dos intermetálicos PtHg, PtHg<sub>2</sub> e RhHg<sub>2</sub>, sendo o intermetálico PtHg<sub>2</sub> resultado direto da reação em estado sólido entre a Pt e o Hg eletrodepositado [17,42].

Recentemente, houve a publicação de um trabalho onde ultramicroeletrodos de Pt recobertos com Hg puderam ser empregados para a quantificação de enxofre em derivados de petróleo como o Nafta, sendo que a formação de uma hemi-esfera de Hg confere característica particular de eletrodo de Hg [48].

Por outro lado, o preparo dos eletrodos de mercúrio empregando as ligas de Pt, apresenta sérios problemas em relação à formação de compostos intermetálicos como pôde ser constatado anteriormente [14-17,19,27,31-33].

A presença destes compostos em suspensão, na fase volume do Hg, proporciona distorções quando se estudam os processos de eletrodos, porém, a

literatura considera que não há a formação de amálgama entre o Hg e a liga Pt-Ir [49], fato não observado após os estudos realizados com esta liga, apresentando a formação dos intermetálicos do tipo PtHg, PtHg<sub>2</sub>, PtHg<sub>4</sub> caracterizados a partir dos resultados de XRD e de XPS [15].

Recentemente eletrodos laminares de PtRh<sub>15%</sub> foram submetidos à deposição eletroquímica do Hg sobre sua superfície para a formação dos intermetálicos PtHg, RhHg<sub>2</sub>, PtHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub> e oxidado o Hg da fase volume.

Estes eletrodos apresentaram estabilidade eletroquímica e promoveram o deslocamento do potencial da região de redução de hidrogênio para valores mais negativos e, quando utilizado em soluções aquosas contendo Cu<sup>2+</sup> propiciaram a deposição de Cu nas condições de UPD e OPD e seus respectivos picos de oxidação [50].

## **1.2. Indústria galvanotécnica e geração de resíduos sólidos**

A cidade de Limeira-SP é reconhecida como a capital brasileira da jóia folheada. Na última edição da feira internacional de jóias folheadas, brutos, máquinas, insumos e serviços, realizada pela Associação Limeirense de Jóias (ALJOIAS), foram movimentados um volume de aproximadamente 30 milhões de reais em negócios em três dias de evento com uma visitação de aproximadamente, 6500 pessoas [51].

A produção de jóias folheadas à ouro é processo eletroquímico e necessita de vários estágios destacando-se: 1- limpeza química do material bruto (peça metálica confeccionada em latão); 2- deposição de camada de Cu metálico a partir de “banho” cianetado alcalino; 3- deposição de camada de Cu

metálico em meio ácido e; 4- deposição de camada de Au a partir de “banho” cianetado alcalino [52].

Os líquidos de lavagem, entre uma deposição e outra, são direcionados à tratamento químico para a “remoção” dos metais presentes neste efluente líquido. O tratamento é realizado pela alcalinização do meio, oxidação do cianeto presente e precipitação, principalmente do cobre na forma de hidróxidos com ou sem o auxílio de agentes aglutinantes.

Posteriormente, este resíduo é filtrado para realizar a separação dos precipitados que, posteriormente, são prensados e estocados em tanques para sua destinação posterior [53].

Pelas características acima mencionadas, o resíduo apresenta elevada concentração em cobre (Cu) na forma de seus hidróxidos metálicos, despertando interesse tanto do ponto de vista ambiental, pois este material ainda representa preocupação nesta área, bem como econômico pelo fato de o Cu metálico apresentar valor considerável.

As alternativas apresentadas, atualmente, para este resíduo estão principalmente relacionadas à conversão desses hidróxidos em óxidos metálicos sendo empregados para produção de pigmentos para tintas, cerâmicas e vidros [52,54].

Considerando os fatores acima mencionados, para a execução deste trabalho foi escolhido o substrato de PtRh<sub>15%</sub> por apresentar reatividade intermediária frente ao Hg em relação aos demais sistemas estudados por este grupo de pesquisa.

O elemento Rh atua como uma barreira mecânica à difusão do Hg para as sub-camadas do substrato, mantendo a estabilidade dos filmes finos de intermetálicos sobre a superfície do eletrodo.

Desta forma, produzir eletrodos de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para o estudo de sua resposta eletroquímica em soluções contendo Cu<sup>2+</sup> e seu emprego em soluções do resíduo da indústria galvanotécnica (pela alta concentração de Cu<sup>2+</sup>) torna-se interessante, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

Outra questão a ser respondida está relacionada à possibilidade da formação de intermetálicos por possíveis reações em estado sólido entre os metais presentes no substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e o Cu eletrodepositado.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho integra um projeto maior que visa o estudo das reações em estado sólido entre o Hg e metais nobres como Pt, Rh e Ir puros bem como suas ligas binárias, Pt-Rh e Pt-Ir, e ternárias Pt-Ir-Rh em diferentes composições buscando conhecimento mais profundo sobre o mecanismo dessas reações, assim como os efeitos do elemento modificador (Rh ou Ir) na reatividade da matriz de Pt.

### 2.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho objetiva: **1)** o estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg em soluções contendo Cu<sup>2+</sup> proveniente do tratamento químico do CuO com HNO<sub>3</sub> e do CuO com a mistura de ácidos HNO<sub>3</sub> : HCl (1 : 3 v/v); **2)** estabelecer uma comparação entre os VCs obtidos no item 1 e aqueles obtidos em soluções de resíduo de indústria galvanotécnica (indústria de jóias folheadas à ouro) obtidas pelo tratamento químico do resíduo com HNO<sub>3</sub> e do resíduo com HNO<sub>3</sub> : HCl (1 : 3 v/v); **3)** o estudo do comportamento térmico dos substratos de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu e PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu e; **4)** estabelecer uma abordagem sobre as possíveis reações químicas em estado sólido entre os intermetálicos PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub> caracterizados sobre o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume) e Cu eletrodepositado.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Material e equipamentos

Para a confecção dos eletrodos foram empregados fios de PtRh<sub>15%</sub> com dimensões  $d = 0,508$  mm e  $l = 10$  cm, Alfa AESAR, Johnson Matthey Company e posteriormente laminados. Para o polimento dos eletrodos metálicos foi empregado suspensão de Alumina AROTEC,  $< 0,3$   $\mu\text{m}$ .

Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos empregando-se uma célula eletroquímica que permitia a troca de solução matriz de compartimento único com capacidade para 20 mL, com uma tampa de vidro esmerilhada com 5 entradas (**Figura 1**), sendo: a) eletrodo auxiliar de Pt ( $1\text{ cm}^2$ ); b) entrada de N<sub>2</sub> para o interior da solução e para a superfície da solução; c) eletrodo de trabalho laminar de PtRh<sub>15%</sub>; d) saída de N<sub>2</sub>; e) eletrodo de referência de Ag/AgCl, KNO<sub>3(sat)</sub>; f) saída de solução.

A aquisição dos resultados eletroquímicos foi realizada empregando-se um potenciostato MQPG 01 da Microquímica®, interfaceado a um computador com processador Intel® Pentium II.

Para caracterizar morfológicamente a superfície dos substratos de PtRh<sub>15%</sub> e PtRh<sub>15%</sub>-Hg foi empregado um microscópio JEOL JSM-T330A SCANNING MICROSCOPE tendo acoplado um microanalisador NORAN.

Para a caracterização das fases intermetálicas foi empregado um difratômetro SIEMENS, modelo 5000 (Raios X);

As massas das amostras foram pesadas empregando-se uma balança eletrônica M3 Mettler e para a lavagem das amostras foi empregado um sonicador Ultrasonic Cleaner UNIQUE USC 1450.

Os estudos do comportamento térmico das amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu e PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu foi realizado empregando-se uma termobalança TG-DTA simultâneo, termoanalisador 2960- TA-Instruments.

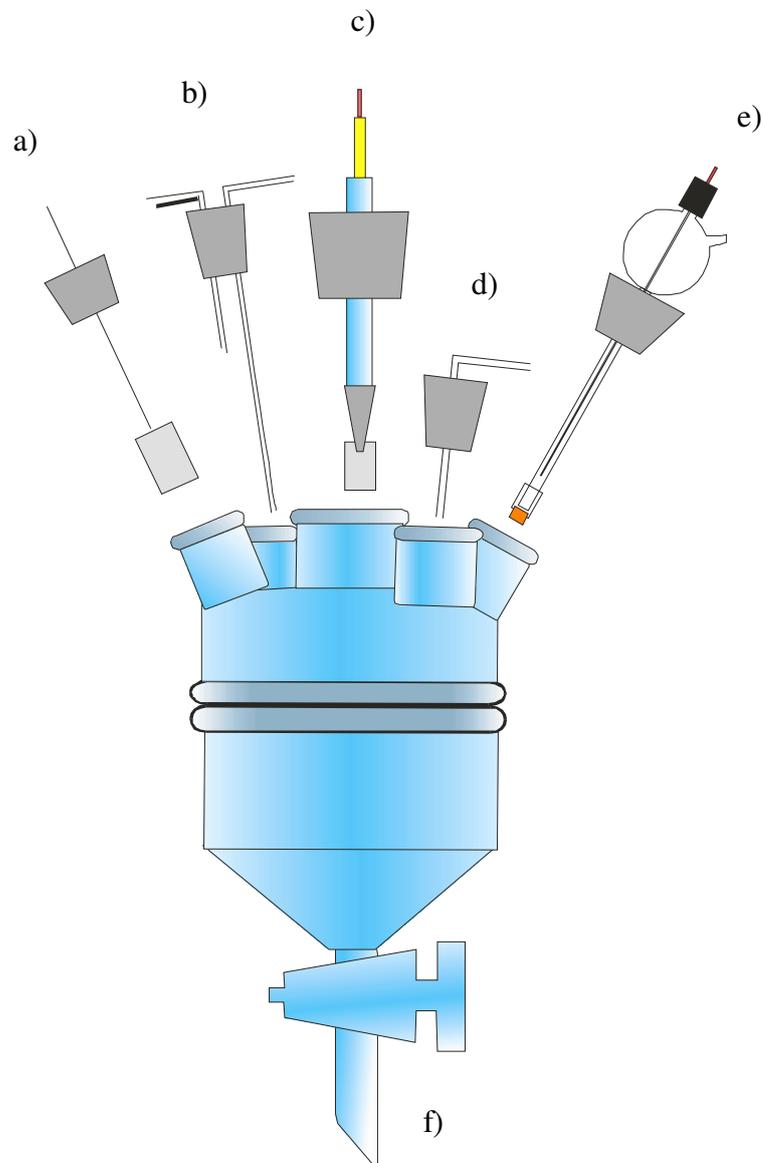
### 3.2. Reagentes

Para o desenvolvimento dos estudos eletroquímicos foi empregada, como eletrólito de suporte, solução de KNO<sub>3</sub> 1,00 mol L<sup>-1</sup> acidificado com HNO<sub>3</sub> 0,5% (v/v) pH 1.

Para o preparo dos eletrodos de PtRh<sub>15%</sub>-Hg foi empregada uma solução de Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de concentração 0,123 mol L<sup>-1</sup> diluída, em eletrólito de suporte, conforme as necessidades de cada experimento.

Para a limpeza da célula eletroquímica foi empregada solução detergente de EXTRAN® na concentração 5% (v/v) e solução de HNO<sub>3</sub> de concentração 50% (v/v), (HNO<sub>3</sub> Merck SP, 60%(m/m))

Os estudos do comportamento do eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg em soluções contendo íon cobre (II) foram conduzidos empregando-se soluções estoque (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 0,04 mol L<sup>-1</sup>) obtidas do tratamento de aproximadamente 0,3g de óxido de cobre tratados com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para o estudo do sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> e com água régia (mistura de ácidos HCl : HNO<sub>3</sub> 3 : 1 v/v) e posterior aquecimento à ebulição, sendo mantido nesta condição durante 15 minutos para a evolução dos gases, evitando-se o ataque químico da água régia sobre o próprio eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e auxiliar de Pt, sendo transferidas para balão de 100mL e tendo volume completado com água desionizada, este mesmo procedimento foi usado para o preparo das soluções resíduo / HNO<sub>3</sub> e resíduo HCl / HNO<sub>3</sub> (porém as massas pesadas de resíduo foram de 1g).



**Figura 1-** Célula eletroquímica: a) eletrodo auxiliar (Pt); b) entrada de  $N_2$  na solução e sobre a solução; c) eletrodo de trabalho (PtRh<sub>15%</sub>); d) saída de  $N_2$ ; e) eletrodo de referência (Ag/AgCl,  $KNO_3$ (sat.)); f) troca de solução matriz. (Acervo do autor).

## 4. MÉTODOS

### 4.1. Preparo das lâminas de PtRh<sub>15%</sub>

#### a.) Laminação, tratamento térmico, limpeza e montagem do eletrodo.

Fios cilíndricos de PtRh<sub>15%</sub> com dimensões  $d= 0,508$  mm e  $l= 10,0$  cm foram submetidos à laminação.

Após as primeiras fases da laminação, o fio foi segmentado em pedaços menores com o comprimento em torno de 4 cm, e procedeu-se a laminação sucessiva até a obtenção de uma espessura de 60  $\mu\text{m}$  e largura de 4 mm.

As lâminas resultantes, inicialmente foram limpas com éter etílico para eliminar a gordura aderida. Após este procedimento, estas foram submetidas a banho de ultra-som em solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 50% (v/v) por 45 minutos, em intervalos de 15 minutos, para a limpeza das mesmas. Em seguida, as amostras foram lavadas com água desionizada durante 45 minutos, em intervalos de 15 minutos com troca de água ao final de cada lavagem.

As lâminas, após este procedimento de limpeza, foram submetidas a processo de recozimento, efetuado em mufla, por aquecimento lento a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 1100°C, sob fluxo constante de N<sub>2</sub> permanecendo sob esta condição por um período de 8h, então, conduziu-se o resfriamento, lentamente até a temperatura ambiente, sob atmosfera de N<sub>2</sub> [13,42].

Subseqüente ao tratamento térmico, foi efetuado o polimento em uma suspensão de alumina AROTEC (< 0,3  $\mu\text{m}$ ) seguido da lavagem com éter etílico, para remoção de gorduras, possivelmente, proveniente do manuseio das lâminas.

Foi realizado, ainda, a limpeza das lâminas com  $\text{HNO}_3$  50% (v/v), em banho de ultra-som por um período de 45 minutos divididos em 3 intervalos de 15 minutos e posteriormente três lavagens com água desionizada trocando-se a água ao final de cada lavagem.

Esta etapa foi realizada com o objetivo de eliminar prováveis óxidos formados durante o processo de tempera.

Após a secagem em fluxo de nitrogênio, as lâminas foram armazenadas em frascos de vidro lacrados sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

#### **b-) Limpeza da célula eletroquímica:**

A célula eletroquímica (**Figura 1**) foi primeiramente lavada com água desionizada. Já as suas partes foram mergulhadas em uma solução de detergente EXTRAN® (Merck) 5% (v/v) e submetidas a banho de ultra-som durante um período de 45 minutos em 3 intervalos de 15 minutos, com a finalidade de eliminar qualquer resíduo de gordura aderido à mesma. Este procedimento foi realizado, empregando-se  $\text{HNO}_3$  50% (v/v) no lugar da solução de EXTRAN®.

#### **4.2. Preparo dos eletrodos**

Os eletrodos foram montados fazendo-se uso de um contato elétrico do tipo jacaré, isolando-se os contatos e parte da lâmina com fita Parafilm® M (cerca de dois milímetros abaixo do contato elétrico), como ilustrado na **Figura 2**, objetivando-se evitar o contato entre a solução e o contato elétrico.



### **4.3. Montagem da célula eletroquímica:**

A célula eletroquímica apresentada na **Figura 1**, sendo que as juntas da mesma, foram vedadas com fita Parafilm® M e com várias camadas de teflon para evitar a entrada de oxigênio na solução de trabalho. O gás utilizado para a obtenção de uma atmosfera inerte durante todo o experimento foi o N<sub>2</sub> sendo que na entrada do mesmo, foi utilizado um sistema que permitia alterar o local de inserção do gás, sob ou sobre o líquido.

## 5. OBTENÇÃO DOS DADOS

### 5.1. Tratamento da superfície do eletrodo.

À célula eletroquímica, foram adicionados 20 mL da solução do eletrólito de suporte  $\text{KNO}_3$ ,  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$ , 0,5% (v/v). Após a montagem dos eletrodos, o sistema foi deixado sobre corrente de  $\text{N}_2$ , por um intervalo de 15 minutos.

Após a desaeração, foi medido o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) e, foi realizado, então, o polimento potenciodinâmico, empregando-se os seguintes parâmetros para os eletrodos laminares:  $E_i = E_f = 0,50 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -0,15 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 2} = 1,05 \text{ V}$ , e uma velocidade de varredura de potenciais,  $v = 0,100 \text{ V s}^{-1}$ . Foram obtidos cem voltamogramas, nestas condições, com a finalidade de minimizar as tensões mecânicas da superfície (polimento potenciodinâmico) e obter um voltamograma cíclico estabilizado para o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}$ , na presença do eletrólito de suporte, de acordo com a **Figura 3**. A figura permite observar uma mudança significativa no perfil do voltamograma cíclico (VC), ao proceder uma comparação entre os VC, inicial (**Figura 3a**) e final (**Figura 3b**).

Esta variação no perfil está relacionada à formação e a redução de óxidos sobre o substrato, sendo que, após a realização de aproximadamente cem ciclos, há a estabilização do perfil.

Para esta condição, na região anódica, ocorre a formação de um filme de  $\text{PtO}$  e  $\text{PtOH}$  e possivelmente óxidos de Rh sobre o substrato de  $\text{PtRh}_{15\%}$ , e na região catódica ocorre a redução destes óxidos formados, o comportamento semelhante ao comportamento da Pt pura, formando sub e monocamadas de óxidos sobre o substrato [60].

A execução de cem ciclos em eletrólito de suporte foi definida como padrão, para a obtenção de voltamogramas estabilizados para o eletrodo em questão, e com a finalidade de minimizar as tensões mecânicas, condição esta, ponto de partida para a realização dos experimentos eletroquímicos.

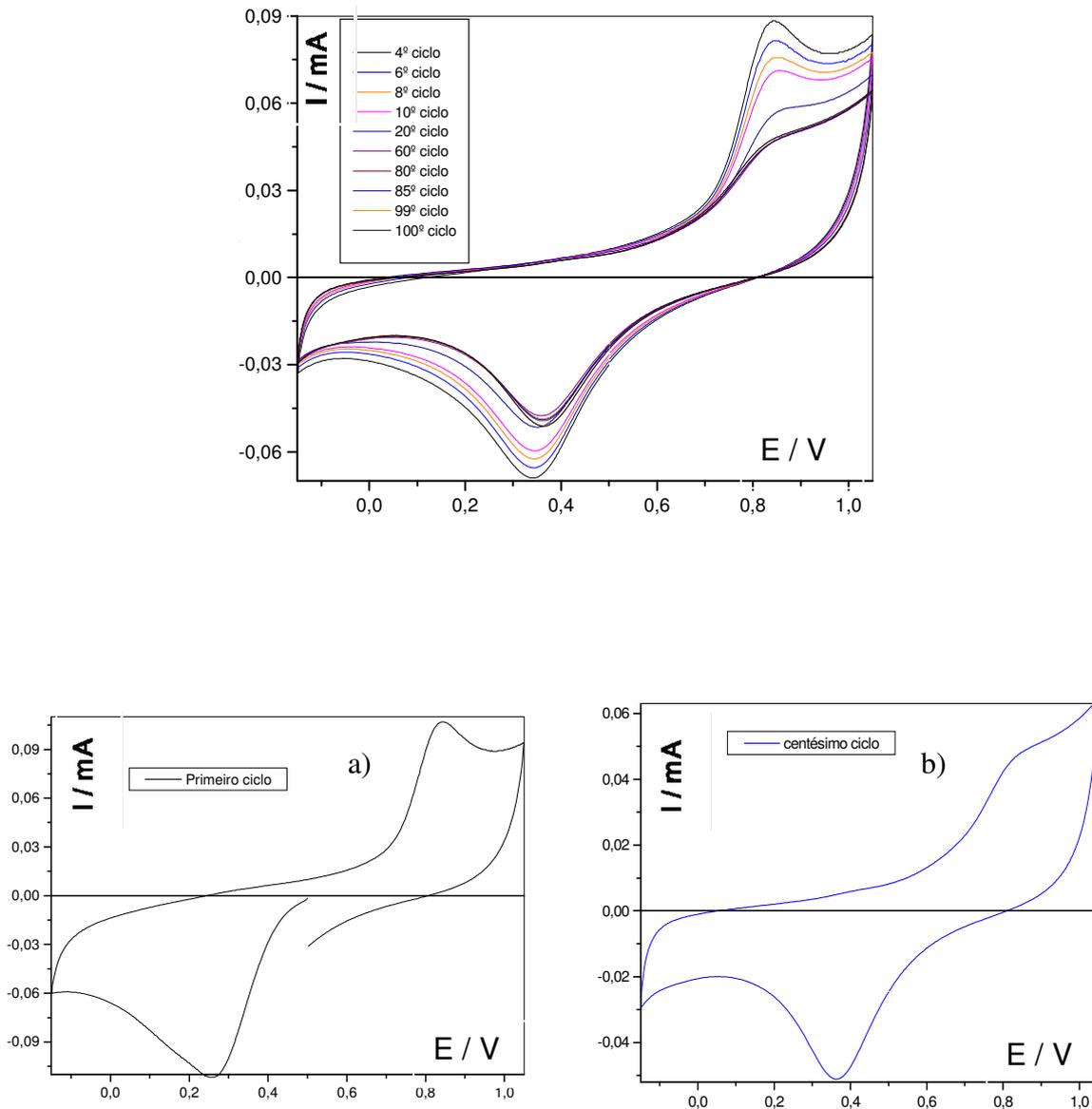
Para efetuar a limpeza das lâminas posteriormente aos procedimentos eletroquímicos, foi empregado o processo de imersão em H<sub>2</sub>O de qualidade desionizada, para a remoção completa de íons provenientes do eletrólito de suporte. Foram utilizados, quatro recipientes com água desionizada, trocando-se a água ao final de cada lavagem.

## **5.2. Voltametria Cíclica**

Após a execução do polimento potenciodinâmico, as amostras destinadas aos estudos de voltametria cíclica foram submetidas aos diferentes métodos de estudo, como descrito nos itens seguintes:

### **5.2.1. Método 1: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> sobre o substrato PtRh<sub>15</sub>%**

Após o tratamento das superfícies dos eletrodos laminares, em concordância com o item anterior, foram realizados os estudos através da técnica de voltametria cíclica, variando-se os valores de C<sub>Hg2<sup>2+</sup></sub> mantendo-se a velocidade de varredura (v) constante.



**Figura 3-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o polímero potenciodinâmico para  $v = 0,10 \text{ V s}^{-1}$   $E_i = E_f = 0,50 \text{ V}$   $E_{\lambda 1} = 0,150 \text{ V}$   $E_{\lambda 2} = 1,05 \text{ V}$ ; a) primeiro ciclo b) centésimo ciclo. (Eletrodo de referência Ag/AgCl,  $\text{KNO}_3(\text{Sat})$ )

Sobre a solução do eletrólito de suporte (20 mL) foram adicionados volumes de uma solução de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   $0,123 \text{ mol L}^{-1}$  com a finalidade de se obter diferentes concentrações de  $\text{Hg}_2^{2+}$  para o estudo do comportamento eletroquímico, com concentrações de  $\text{Hg}_2^{2+}$  variando entre:  $1,85 \times 10^{-4} \leq C_{\text{Hg(I)}} \leq 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e velocidades de varredura fixa em  $0,050 \text{ V s}^{-1}$ .

Após cada adição de  $\text{Hg}_2^{2+}$ , o sistema foi deixado em processo de desaeração por 15 minutos, em fluxo constante de  $\text{N}_2$ , então, procedeu-se a leitura do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ).

Após a adição do  $\text{Hg}_2^{2+}$ , foi determinado, o intervalo de potenciais a ser empregado no estudo do processo de redução e oxidação do  $\text{Hg(I)}$  sobre o eletrodo de trabalho laminar de  $\text{PtRh}_{15\%}$  ( $0,0012 \text{ mol L}^{-1}$ ):  $E_i = E_f = 0,70 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 2} = 1,45 \text{ V}$ , e  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ .

### **5.2.2. Método 2: Preparo dos eletrodos de $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$**

Ao eletrólito de suporte, foi adicionado certo volume de solução de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$   $0,123 \text{ mol L}^{-1}$  para obter uma concentração final de  $\text{Hg}_2^{2+}$  de  $30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Após o processo de homogeneização e desaeração, obtiveram-se os voltamogramas cíclicos, utilizando-se os seguintes parâmetros:  $E_{\lambda 1} = -0,45 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 2} = 1,45 \text{ V}$  e  $E_i = E_f = 0,70 \text{ V}$ , com  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$  até a estabilização do perfil voltamétrico.

Após a estabilização, a varredura foi interrompida em  $E = -0,40 \text{ V}$  durante 300s com agitação constante por borbulhamento de  $\text{N}_2$ . Em seguida, a

velocidade de varredura foi alterada para  $0,005\text{V s}^{-1}$  e retomada a partir de  $E = -0,45\text{V}$  em direção ao ramo anódico da varredura.

A varredura foi interrompida novamente quando  $E = +0,50\text{V}$  até condição de  $I = 0\text{ A}$  sob agitação constante pela passagem de corrente de  $\text{N}_2$  no interior da solução e, então, a varredura foi encerrada. Desta maneira, foi obtido o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  na ausência do Hg na fase volume.

Os eletrodos produzidos por esta metodologia foram lavados por imersão em água desionizada, posteriormente secos e armazenados em atmosfera de  $\text{N}_2$  para subsequente análises de superfície por meio da microscopia eletrônica (SEM, microanálise por EDX e mapeamento dos elementos) e caracterização de fases intermetálicas por meio da difratometria de raios X (XRD).

Os substratos metálicos produzidos por esta metodologia foram empregados nos estudos eletroquímicos de soluções contendo  $\text{Cu}^{2+}$  e em soluções provenientes do ataque químico de resíduos de indústria galvanotécnica da cidade de Limeira-SP.

### **5.2.3. Método 3: Estudo eletroquímico dos eletrodos de $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$ com a troca de solução matriz.**

Após a adição do volume necessário de solução de  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  sobre o eletrólito de suporte, para atingir um valor de concentração igual a  $8,10 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ , procedeu-se a homogeneização e a desaeração do sistema.

Foram registrados voltamogramas cíclicos, até a estabilização do perfil voltamétrico, e após este processo, interrompeu-se a varredura sucessiva quando  $E = -0,40\text{ V}$  e alterou-se a velocidade de varredura de  $0,050\text{ V s}^{-1}$

inicialmente, para  $0,005 \text{ V s}^{-1}$  a fim de facilitar a remoção total do Hg volumétrico.

A varredura foi reiniciada em  $E = -0,40\text{V}$  e, novamente, foi interrompida executando eletrólise sobre o pico de oxidação do Hg volumétrico ( $E = +0,40 \text{ V}$ ) e aguardou-se atingir a condição de  $I = 0 \text{ A}$ . Após a lavagem dos eletrodos elétricos e célula eletroquímica com solução de eletrólito de suporte, procedeu-se a troca de solução matriz adicionando-se volume de  $20,00 \text{ mL}$  da solução de eletrólito de suporte, procedeu-se, então, a desaeração com fluxo de  $\text{N}_2$  durante  $15$  minutos.

Os contatos elétricos foram reconectados e obteve-se, os voltamogramas cíclicos referentes à oxidação do filme de intermetálicos empregando-se os seguintes parâmetros  $E_{\lambda 1} = -0,150 \text{ V}$   $E_{\lambda 2} = 1,35 \text{ V}$  e  $v = 0,0050 \text{ V s}^{-1}$ .

#### **5.2.4. Método 4: Estudo eletroquímico exploratório do processo de redução e oxidação do $\text{Cu}^{2+}$ sobre o substrato metálico $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$**

Após o preparo dos eletrodos de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  conforme **item 5.2.3**, foram obtidos voltamogramas cíclicos variando-se a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $C_{\text{Cu}^{2+}}$ ) em solução mantendo-se a velocidade de varredura fixa e, também, variando-se a velocidade de varredura para  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  fixa em  $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para o estudo do comportamento eletroquímico dos sistemas  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  e  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$ .

À uma célula eletroquímica foram adicionados  $20 \text{ mL}$  da solução de eletrólito de suporte de  $\text{KNO}_3 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$   $0,5\%$  (v/v) e, então, adicionados incrementos de solução contendo  $\text{Cu}^{2+}$   $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  a fim de se obter diferentes concentrações deste íon. A análise dos dados obtidos foram realizadas através

do aparecimento de picos nas varreduras catódica e anódica dos voltamogramas cíclicos obtidos.

Após cada adição de  $\text{Cu}^{2+}$ , desaerou-se o sistema por 15 minutos, em fluxo constante de  $\text{N}_2$ , então, procedeu-se a leitura do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ). Também, após essas adições, foi determinado, o intervalo de potenciais a ser empregado no estudo do processo de redução e oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o eletrodo laminar de trabalho  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  empregando-se os seguintes parâmetros:  $E_i = E_f = 0,30 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -0,30 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 2} = 0,40 \text{ V}$ , e  $v = 0,050 \text{ V s}^{-1}$ . Ainda foram realizados estudos variando-se a velocidade de varredura de 0,0025 a 0,200 para a concentração fixa de 2,80  $\text{mmol L}^{-1}$ .

#### **5.2.5. Método 5: Preparação dos eletrodos de $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg/Cu}$ para estudos térmico, de morfologia e caracterização da superfície**

Inicialmente, foi preparado o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  como descrito no **item 5.2.2.**

Após a limpeza da célula, realizada para remover quaisquer resíduos de  $\text{Hg}_2^{2+}$ , foram adicionado 20 mL da solução de eletrólito de suporte de  $\text{KNO}_3$  1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  5% (v/v) e, então acrescentado solução de  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  0,04  $\text{mol L}^{-1}$  para obter uma concentração final de  $7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

A obtenção dos voltamogramas cíclicos foi realizada empregando-se os seguintes parâmetros:  $E_i = E_f = 0,30 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -0,30 \text{ V}$  e  $E_{\lambda 2} = 0,40 \text{ V}$  e velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  até a estabilização do perfil voltamétrico.

A varredura foi interrompida e mantida em  $E = -0,30 \text{ V}$  durante 300s borbulhando-se  $\text{N}_2$  na solução.

As amostras obtidas segundo esta metodologia foram armazenadas em frascos vedados e em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> até o momento da execução das técnicas de caracterização de superfície (SEM, mapeamento de elementos, EDX e XRD) e para a obtenção dos resultados de análise térmica.

#### **5.2.6. Método 6: Estudo eletroquímico dos eletrodos de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu com a troca de solução matriz.**

Os eletrodos de PtRh<sub>15%</sub>-Hg obtidos conforme o método 2 (**item 5.2.2**) foram submetidos à voltametria cíclica em solução contendo Cu<sup>2+</sup> na concentração de 20 mmol L<sup>-1</sup> para a velocidade de varredura de 0,050 V s<sup>-1</sup>.

Foram registrados voltamogramas cíclicos, até a estabilização do perfil voltamétrico. Após este processo, a varredura foi interrompida mantendo-se E = -0,30 V (I = 0A) durante 300s para a deposição de um filme de Cu sobre a superfície do eletrodo. Procedeu-se, então, a troca da solução matriz após lavagem dos eletrodos e da célula eletroquímica adicionando-se 20 mL da solução de eletrólito de suporte empregando-se os seguintes parâmetros voltamétricos: E<sub>i</sub> = E<sub>f</sub> = -0,45V, E<sub>λ1</sub> = +0,45V para v = 0,005 V s<sup>-1</sup>. As amostras obtidas para E = - 0,30 V e para E = +0,35V foram escaneadas por meio de Scanner Canon BJC PIXMA.

#### **5.2.7. Método 7: Preparo do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu**

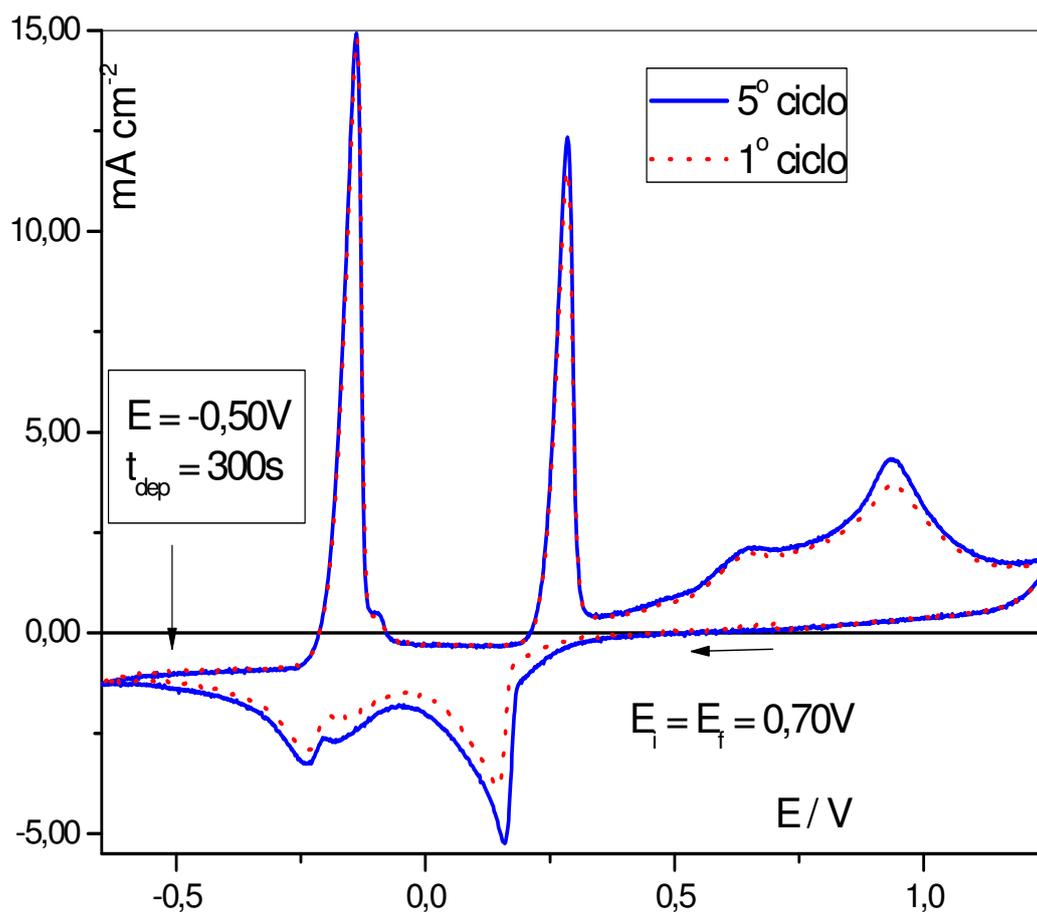
Para estudos das reações em superfície entre o substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub> e Hg/Cu eletrodepositados utilizando as técnica térmica de termogravimetria (TG), fez-se necessária a deposição de um filme consistente

de Hg/Cu sobre a superfície do eletrodo em estudo e, para esse fim, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica.

Sobre o eletrólito de suporte foram adicionados incrementos de solução contendo  $\text{Hg}_2^{2+}$  para atingir a concentração de  $30 \text{ mmol L}^{-1}$  e de solução contendo  $\text{Cu}^{2+}$  até  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  final de  $15 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Foram executados ciclos até a estabilização do sistema empregando-se velocidade de varredura de  $0,10 \text{ V s}^{-1}$  para um programa de potenciais de  $E_i = E_f = +0,70\text{V}$ ,  $E_{\lambda 1} = -0,60\text{V}$  e  $E_{\lambda 2} = 1,25\text{V}$  e na região de redução do  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E = -0,50\text{V}$ ), foi executada a eletrólise a potencial controlado (EPC) até a condição de  $I = 0\text{A}$  com a solução constantemente agitada pelo borbulhamento de  $\text{N}_2$  com tempo de depósito de  $300 \text{ s}$ . As amostras foram, posteriormente lavadas por imersão, secas e mantidas em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  até o momento da obtenção das curvas TG.

Os voltamogramas cíclicos para esta preparação estão apresentados na **Figura 4** e indicam a EPC em  $-0,50\text{V}$  para a deposição concomitante de Hg e Cu sobre o eletrodo com tempo de deposição de  $300\text{s}$ .



**Figura 4-** Voltamogramas cíclicos obtidos para a preparação do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu para o estudo do comportamento térmico PtRh<sub>15%</sub>. EPC em -0,50V com tempo de depósito de 300s.  $C_{\text{Hg}^{2+}} = 30\text{mmol L}^{-1}$  e  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 15\text{ mmol L}^{-1}$  para  $v = 0,10\text{ V s}^{-1}$  (curva em vermelho representa o primeiro ciclo voltamétrico e a curva em azul representa o quinto ciclo voltamétrico)

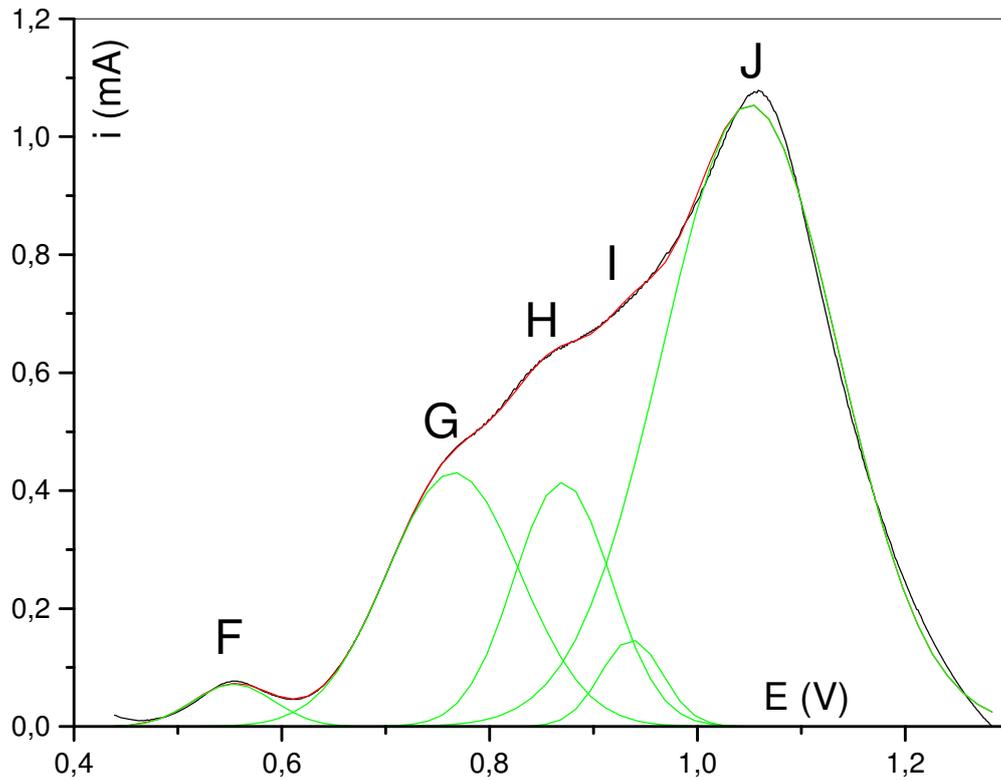
### 5.3. Tratamento de dados empregando a desconvolução

Para o tratamento dos dados obtidos a partir da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, foi utilizada a ferramenta de desconvolução empregando-se o programa matemático Microcal ORIGIN 5.0.

A ferramenta da desconvolução, apresentou um papel importante no tratamento dos dados, permitindo uma melhor visualização dos picos na região anódica para o experimento de troca de matriz envolvendo a oxidação do Hg presente na forma de intermetálicos (PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>) existentes sobre o substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg.

Para realizar a desconvolução dos picos, foi gerada linha de base sob a região anódica de potenciais e, então, subtraída dos voltamogramas cíclicos, subsequente, foi posicionado o cursor sobre os picos identificados durante a fase experimental, e marcando-os, procedeu-se, então a desconvolução.

A desconvolução dos picos foi realizada até se atingir um melhor ajuste entre a curva obtida experimentalmente e a curva gerada pela desconvolução, sendo, portanto, obtidos vários resultados, e então, utilizados apenas os resultados que apresentaram o melhor ajuste como apresentado na **Figura 5**.



**Figura 5-** Desconvolução da região anódica dos voltamogramas cíclicos obtidos para concentração de  $\text{Hg}_2^{2+}$  de  $5,29 \text{ mmol L}^{-1}$  (na ausência de  $\text{Cu}^{2+}$ ) com velocidade de varredura de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

#### 5.4. Análise Térmica

A análise térmica foi realizada, a partir das amostras contendo Hg/Cu eletrodepositado pela **metodologia 7**, descrita no item 5.2.7, empregando-se TG/DTG.

#### 5.5. Obtenção das curvas TG/DTG

Para a obtenção das curvas TG/DTG, foi utilizado um cadinho de  $\alpha$ -alumina como suporte das amostras. O cadinho foi submetido a um tratamento prévio, que consistia em: 1- imersão HCl : HNO<sub>3</sub> (1 : 2 v/v), 2- aquecimento durante 5 minutos, 3- lavagem com água de qualidade desionizada e 4- aquecimento em chama de bico até o rubro para a eliminação de prováveis contaminantes.

Anteriormente à realização das medidas experimentais, a termobalança foi submetida à verificação da calibração do eixo da massa com o padrão de oxalato de cálcio para a observação das etapas de perda de massa características. Já a calibração do eixo da temperatura foi realizada empregando-se os padrões de Índio e Alumínio.

A fim de se promover um aquecimento uniforme, as amostras foram transformadas em uma espiral e posicionadas no cadinho não havendo contato com as paredes do mesmo, evitando, desta forma, a possibilidade da permanência do Hg, mesmo após o aquecimento, nos pontos de contato. Foi então obtida uma curva TG/DTG para a remoção total do Hg na faixa de temperatura de 30 a 600°C empregando-se razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera dinâmica com vazão de N<sub>2</sub> de 100 mL min<sup>-1</sup>.

### **5.6. Preparo das amostras para análise de superfície (Imagens SEM, mapeamento dos elementos e microanálise por EDX)**

Os eletrodos laminares de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e aqueles provenientes dos estudos de voltametria cíclica posterior à deposição de Cu e de análise térmica para a remoção térmica do Hg, foram submetidos a estudos de superfície, através das técnicas de microscopia eletrônica (imagem SEM), microanálise por EDX e mapeamento de elemento químico (Mapping).

As amostras foram fixadas na superfície do porta amostra, com cuidado, através de um adesivo condutor. Em seguida as amostras foram analisadas empregando-se as seguintes condições: 1) energia do feixe (imagens SEM, microanálise e mapeamento) de 30 keV; 2) ampliações: 200x a 5000x; 3) tempo de aquisição (microanálise) de 300 s.

### **5.7. Preparo das amostras para análise por XRD.**

Com o objetivo de caracterizar os possíveis intermetálicos formados, foi empregada a técnica de difratometria de raios-X (XRD), para as amostras submetidas aos estudos térmicos e eletroquímicos.

As amostras foram posicionadas no centro de um suporte de amostra, e fixadas com uma base de esmalte. As amostras foram analisadas empregando-se radiação de  $K\alpha_{Cu} = 1,54184\text{\AA}$ , com um passo de  $0,005^\circ$  e cobrindo a faixa de ângulo de incidência ( $2\theta$ ) de 4 a  $70^\circ$ .

### **5.8. Destinação dos resíduos gerados neste trabalho**

Devido à presença de metais pesados como  $Hg_2^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  nos resíduos observa-se a necessidade do seu tratamento para minimizar ao máximo os impactos ambientais.

Os resíduos gerados neste trabalho foram coletados e armazenados em tanques para posterior tratamento. Os experimentos eletroquímicos foram conduzidos nos laboratórios do Instituto Superior de Ciências Aplicadas – ISCA/Faculdades na cidade de Limeira-SP que conta, atualmente, com uma estação de tratamento dos resíduos gerados no laboratório. Os resíduos gerados neste trabalho, gentilmente serão tratados nesta estação pelos funcionários da Instituição.

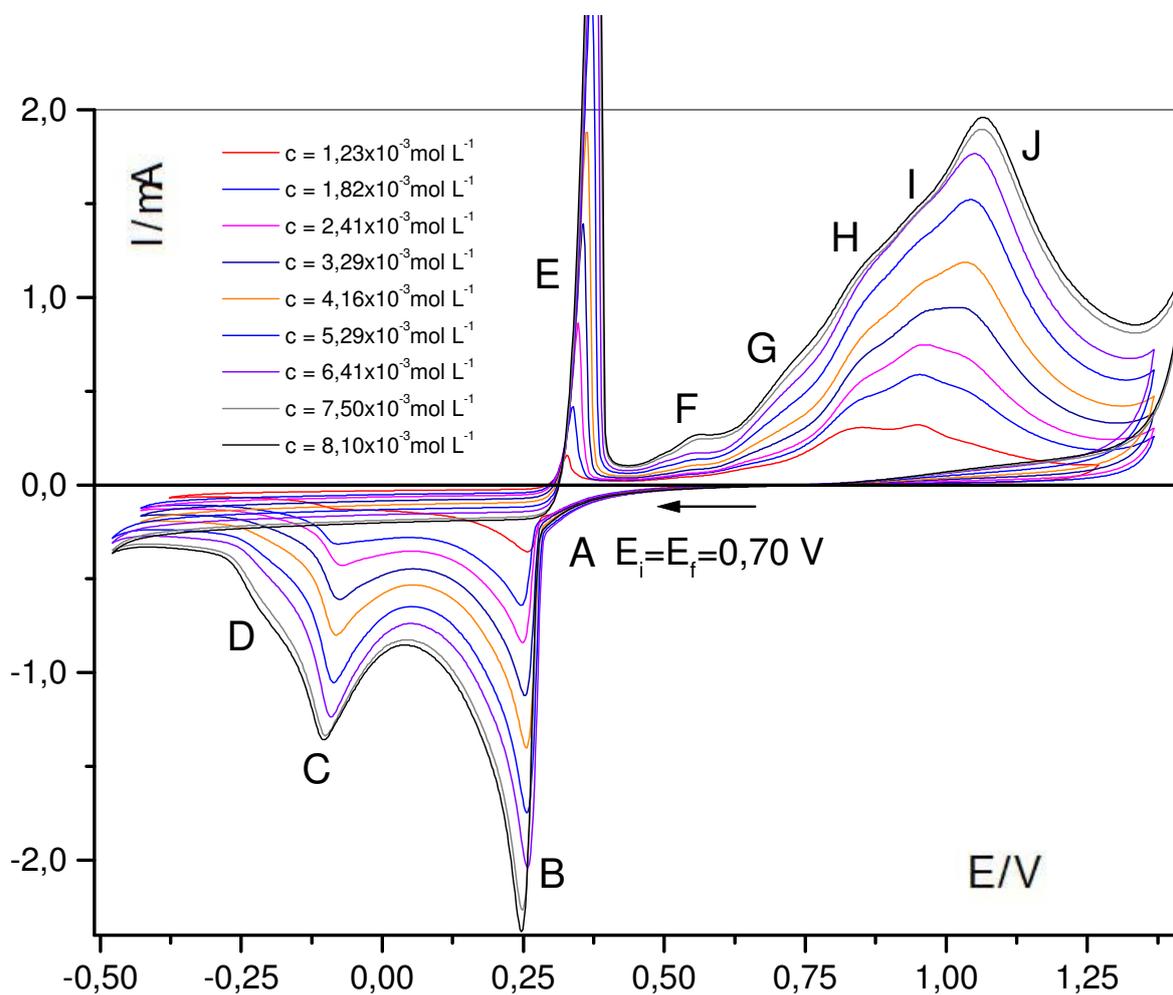
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg

A **Figura 6** apresenta, para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub> em solução contendo Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> no intervalo de concentrações de  $1,23 \times 10^{-3} \leq C_{\text{Hg}_2^{2+}} \leq 8,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , o aparecimento de 4 picos na região catódica e 6 picos na região anódica de potenciais.

Os picos presentes na região catódica puderam ser atribuídos à: 1- deposição de Hg na condição de sub-potencial pico **A** (E= 0,35 V) e deposição efetiva de Hg sobre o substrato pico **B** (E= 0,28 V); 2- formação de compostos intermetálicos, picos **C** (E= -0,07 V) e pico **D** (E= -0,20 V), conforme descrito em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa e como sugerido por Arvia e colaboradores [19-36].

Analisando-se, ainda, a **Figura 6** e, considerando-se o sentido anódico, verifica-se que o mesmo apresenta um conjunto de picos (**E, F, G, H, I e J**), estando os picos **F** (em menor extensão), **G, H, I e J** superpostos, podendo, os mesmos, serem atribuídos à: 1- oxidação de Hg na fase volume a Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, pico **E** (E= 0,38 V) e oxidação do Hg depositado na condição de sub-potencial, pico **G** (E = 0,75V); 2- remoção de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorvido sobre o novo substrato, pico **F** (E= 0,58 V); 3- oxidação do Hg presente nos compostos de caráter covalente provenientes da reação em estado sólido entre o substrato de PtRh<sub>15%</sub> e o Hg eletrodepositado nos picos **H** (E= 0,88 V), **I** (E= 0,99 V) e **J** (E= 1,09 V), [19-36].



**Figura 6-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo exploratório de oxidação e redução de Hg sobre PtRh<sub>15%</sub> para concentrações de Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> em solução de:  $1,23 \leq C_{\text{Hg}^{2+}} \leq 8,10$  mmol L<sup>-1</sup>; A<sub>g</sub>: 0,74 cm<sup>2</sup>,  $v = 0,05$  V s<sup>-1</sup>, T = (25 ± 1)°C.

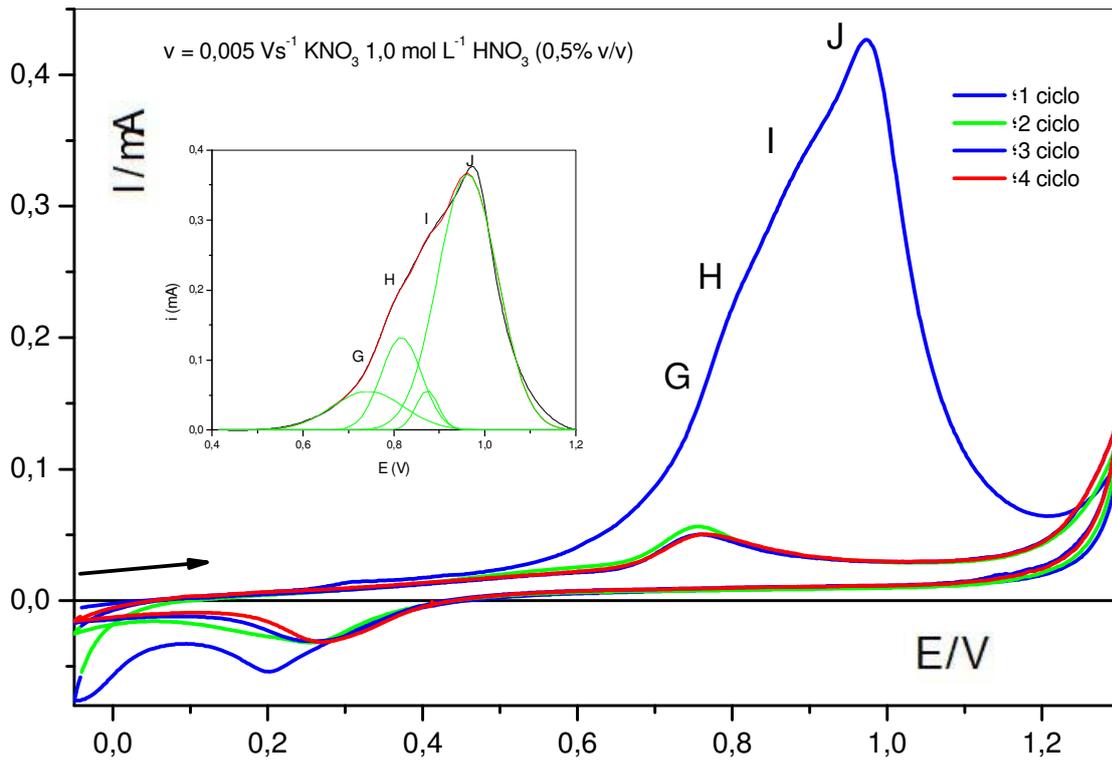
A **Figura 7**, apresenta os resultados obtidos para os estudos de troca de matriz obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg na velocidade de varredura de 0,005 V s<sup>-1</sup>.

A figura permite observar, posterior a troca de solução matriz, a ausência dos picos **E** e **F** quando comparados aos resultados apresentados na **Figura 6**, bem como, permite ainda, observar a presença dos picos superpostos **G**, **H**, **I** e **J** para o primeiro ciclo voltamétrico apresentado.

A ausência do pico **E** (oxidação do Hg volume) está em concordância com a metodologia 3 (**item 5.2.3**) pois o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg empregado para este estudo é preparado pela oxidação do Hg depositado na condição de volume. Por outro lado, a ausência do pico **F** é atribuída ao fato de, este pico, estar associado à possível adsorção do Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> sobre a superfície do substrato e, lavando-se a superfície eletródica, há a eliminação do Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> adsorvido.

A presença dos picos **G**, **H**, **I** e **J**, posterior a troca de solução matriz, em concordância aos resultados de difratometria de raios-X (**Tabela I**), permite sugerir a oxidação do Hg presente como intermetálicos de PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub> formados sobre o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>.

Os resultados obtidos, após a troca de solução matriz, sugerem a estabilidade eletroquímica do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg na janela de potenciais de  $E_i = -0,150$  até  $+0,50V$  sendo este anterior à oxidação das espécies Hg-substrato.



**Figura 7-** Voltamogramas cíclicos obtidos para a oxidação do filme de intermetálicos presentes sobre o substrato PtRh<sub>15%</sub> após a troca de matriz;  $E_i = E_f = -0,15 \text{ V}$ ;  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$  (1º a 4º ciclos voltamétricos).  $T = (25 \pm 1)^\circ\text{C}$ . No detalhe, desconvolução do primeiro ciclo voltamétrico.

### 6.1.1. Análises de superfície

#### 6.1.1.1 Microanálise por EDX: Amostras de PtRh<sub>15%</sub> e PtRh<sub>15%</sub>-Hg

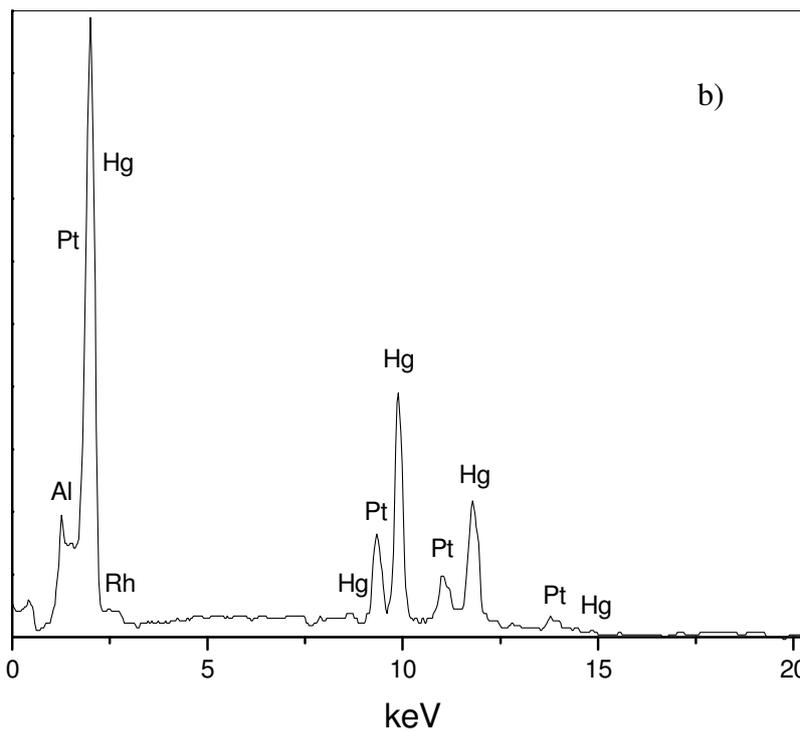
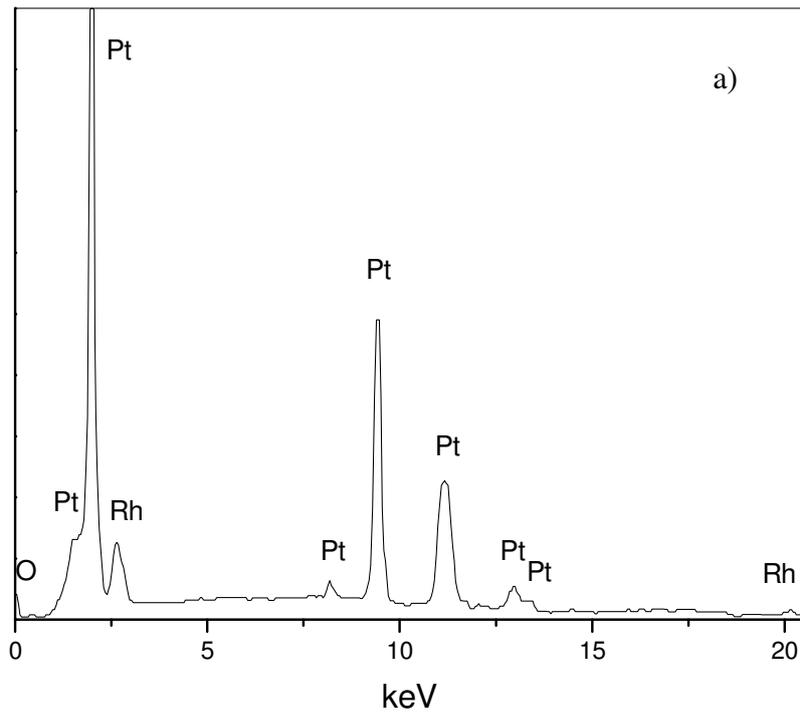
A **Figura 8a** mostra os espectros de EDX obtidos para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>. A figura permite observar raias intensas de Pt, sendo este, o metal em maior quantidade na liga e, ainda, permite observar a raia referente ao Rh, em menor intensidade, porém, de forma definida.

Por outro lado, a **Figura 8b** apresenta os resultados obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg preparado conforme metodologia 2 e quando comparado ao resultado apresentado na **Figura 8a**, observa-se as raias de Pt bem definidas, porém, com menor intensidade.

A **Figura 8b**, ainda revela, decréscimo na intensidade da raia referente ao Rh em comparação à **Figura 8a** e, ainda, a presença de raias referentes ao metal Hg, não observadas para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>, sugerindo, desta forma, a existência de um filme de Hg sobre a superfície do substrato metálico.

A presença das raias referentes ao Hg sobre este substrato está em concordância aos resultados de VC, pois, para a condição de preparação deste substrato é realizada EPC em +0,50V, para a oxidação eletroquímica do Hg(0), porém, anterior à oxidação do Hg presente na forma de intermetálicos.

Por outro lado, o decréscimo nas raias referentes ao Rh, possivelmente está associado à existência do filme de Hg recobrendo a superfície, bem como a uma menor solubilidade do Rh quando comparada à solubilidade da Pt em Hg líquido. Tal comportamento foi observado para os sistemas anteriormente estudados PtRh<sub>10%</sub>-Hg, PtRh<sub>15%</sub>-Hg, PtRh<sub>20%</sub>-Hg e PtRh<sub>30%</sub>-Hg [13,16,17,23,29-32].



**Figura 8-** Espectros de EDX para as amostras provenientes de: **a)** eletrodo laminar de PtRh<sub>15%</sub> (ausência de Hg/Cu) e; **b)** substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para  $E_f = +0,50$  V ( $I = 0$  A) (posterior a oxidação do Hg(0) eletrodepositado).  $E_{\text{feixe}} = 25$  keV e  $t_{\text{amostragem}} = 300$ s

### 6.1.1.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos para as amostras de PtRh<sub>15%</sub> e PtRh<sub>15%</sub>-Hg

A **Figura 9** apresenta a imagem SEM e os mapeamentos de elementos realizados em uma amostra não submetida à eletrodeposição de Hg/Cu.

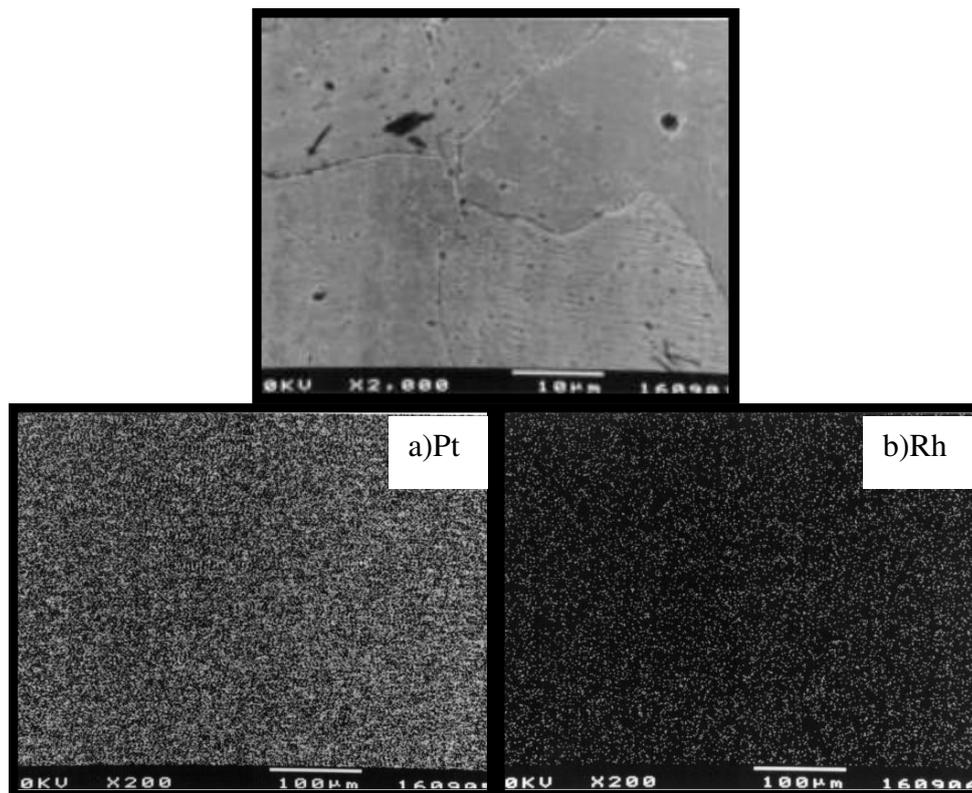
A imagem SEM revela contornos de grão e orientação cristalográfica bem definidos e, o mapeamento dos elementos apresentados nas **Figuras 9a-b** permitem sugerir a co-existência de domínios de Pt e de Rh, o que indica uma distribuição não homogênea por parte desses metais.

A **Figura 10** apresenta as imagens SEM para a amostra submetida à voltametria cíclica com interrupção da varredura em  $E = +0,50$  V para a condição de  $I = 0$  A, ou seja, após a oxidação do Hg volume e anterior à oxidação dos intermetálicos na região anódica.

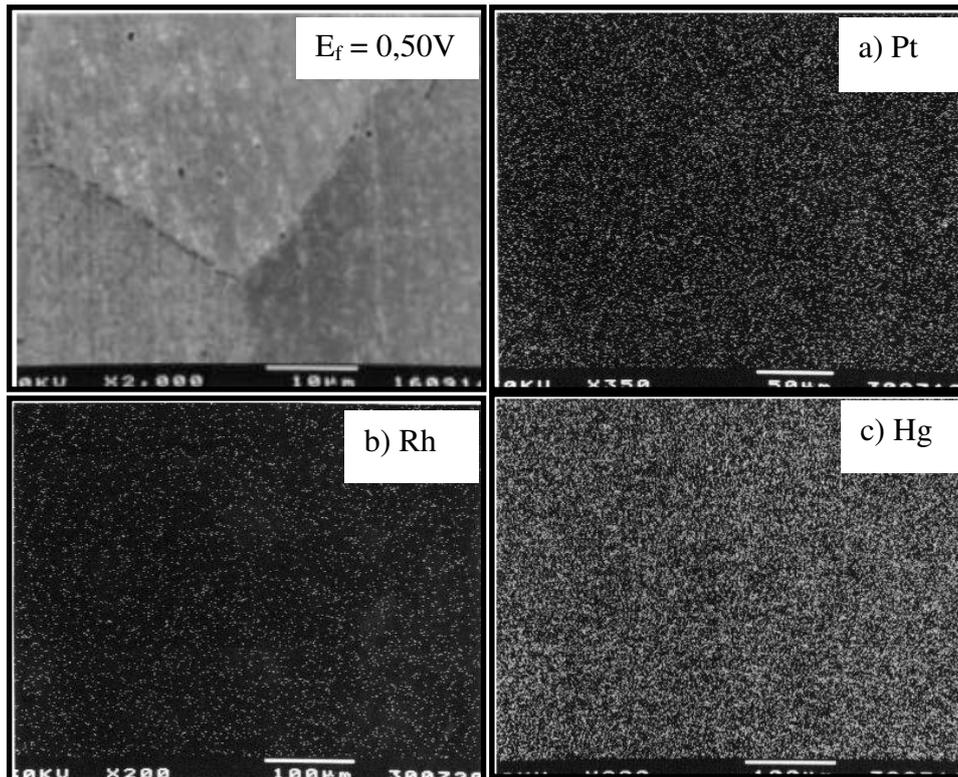
A imagem revela uma superfície com orientação cristalográfica ausente e uma maior dificuldade na observação de contornos de grão.

Tais observações associadas aos resultados de microanálise por EDX, mapeamento de elementos e difratometria de raios-X, sugerem a presença de um filme de intermetálicos do tipo PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub> sobre o substrato de PtRh<sub>15%</sub>.

Os resultados do mapeamento dos elementos Pt, Rh e Hg permitiram observar uma distribuição homogênea do Hg sobre a superfície do substrato, e a ausência do ataque preferencial do Hg sobre a região de contorno de grão, portanto sugere uma distribuição homogênea deste metal sobre o substrato formando compostos intermetálicos de PtHg, PtHg<sub>2</sub>, RhHg<sub>2</sub> e PtHg<sub>4</sub>.



**Figura 9-** Imagem SEM obtida para o substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub> (amostra não submetida a eletrodeposição Hg/Cu) na ampliação 2000x. Mapeamento de elementos obtidos na ampliação de 200x para a) Pt e; b) Rh.



**Figura 10-** Imagem SEM (ampliação 2000X) obtida após a remoção eletroquímica do Hg(0)  $E_f = +0,50 V$ , para  $I = 0 A$ . Mapeamento de elementos na ampliação de 200X para: a) Pt; b) Rh e; c) Hg.

### 6.1.1.3. Difractometria de raios-X: amostras de PtRh<sub>15%</sub> e PtRh<sub>15%</sub>-Hg

A **Tabela I** apresenta os resultados de XRD obtidos empregando-se radiação de  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5406\text{\AA}$  e passo de  $0,005^\circ$ , para as amostras submetidas à voltametria cíclica com  $E_f = 0,50\text{ V}$  para a condição de  $I = 0\text{ A}$  (remoção do Hg volumétrico).

Os resultados de XRD revelaram a presença dos intermetálicos PtHg, PtHg<sub>2</sub>, PtHg<sub>4</sub> e RhHg<sub>2</sub> sendo que a presença das raias de PtHg<sub>2</sub>, como discutido anteriormente, está associada a uma menor reatividade da liga em estudo frente ao Hg quando comparada à Pt pura e ligas de composição (m/m) inferiores no metal Rh.

**Tabela I-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras obtidas a partir da remoção eletroquímica do Hg volumétrico; Radiação:  $\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5406\text{ \AA}$ ; intervalo  $2\theta = 4$  a  $70^\circ$ .

<b>2 <math>\theta</math></b>	<b>d<sub>calculado</sub>* (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>d<sub>observado</sub> (<math>\text{\AA}</math>)</b>	<b>Composto</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
23,12	3,8381	3,8382	PtHg	0	0	1
29,38	2,9793	2,9989	RhHg <sub>2</sub>	0	1	0
			PtO	0	1	0
30,72	2,9100	2,9080	PtHg <sub>2</sub>	0	0	1
44,48	2,0357	2,0352	PtHg <sub>4</sub>	0	0	3
55,06	1,6655	1,6655	PtHg	1	2	1
57,36	1,6042	1,6042	PtHg	1	1	2
64,80	1,4418	1,4376	$\alpha$ -PtO <sub>2</sub>	1	1	1

\* calculados empregando-se conjunto de software ACPAR.

## 6.2. Comportamento eletroquímico do substrato de PtRh<sub>15%</sub> e PtRh<sub>15%</sub>-Hg em eletrólito de suporte.

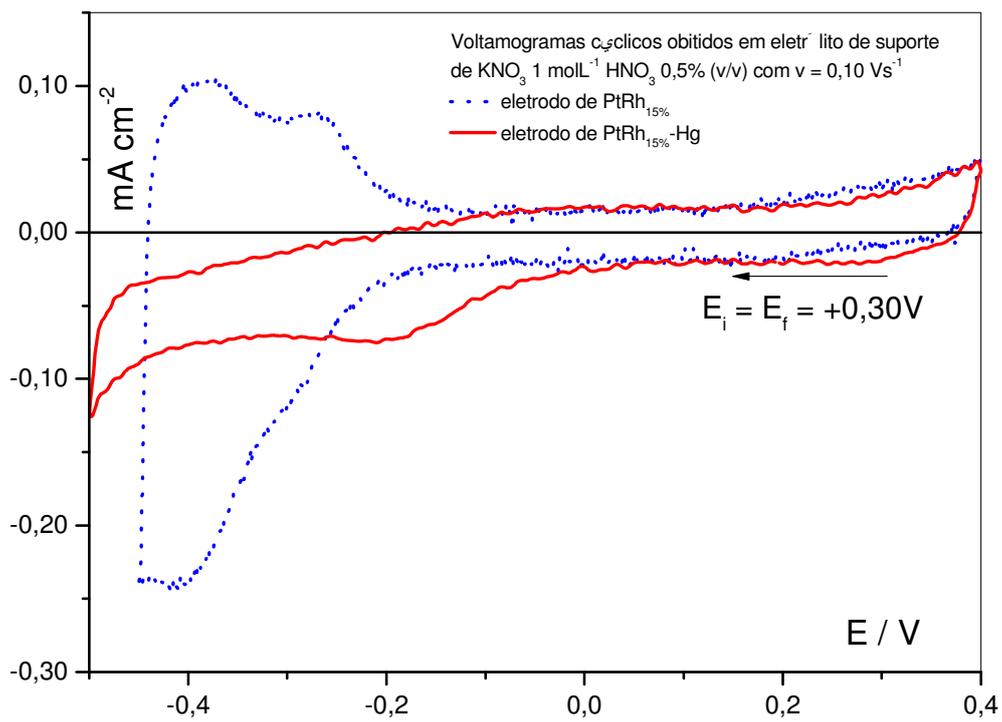
A **Figura 11** apresenta os VC obtidos na velocidade de 0,100 V s<sup>-1</sup> após realização de 100 ciclos para estabilização do perfil voltamétrico para os eletrodos de PtRh<sub>15%</sub> (curva em azul) e PtRh<sub>15%</sub>-Hg (curva em vermelho).

A figura permite observar para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub> em eletrólito de suporte, picos em E = -0,300V e -0,410V atribuídos a dessorção e a adsorção eletroquímica de hidrogênio sobre o substrato de PtRh<sub>15%</sub>.

A **Figura 11** permite, ainda, observar para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg a ausência dos picos de adsorção do hidrogênio sugerindo, para este eletrodo, o deslocamento da região de descarga de hidrogênio para valores mais negativos.

Por outro lado, para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg permitiu observar a presença de um pico os valores de E<sub>p</sub> = -0,20V (coincidente ao **pico D** apresentado na **Figura 6**).

Em trabalhos anteriores, este **pico D** (-0,20V) (**Figura 6**) foi atribuído ao consumo do Hg proveniente da fase volume e, também, dos intermetálicos caracterizados PtHg<sub>2</sub>/RhHg<sub>2</sub> para a intensificação do pico de oxidação J (1,09V) atribuído à oxidação do Hg presente como intermetálico PtHg<sub>4</sub>, portando, a presença deste pico em E= -0,20V possivelmente está associado à reações Hg-substrato sobre a superfície.



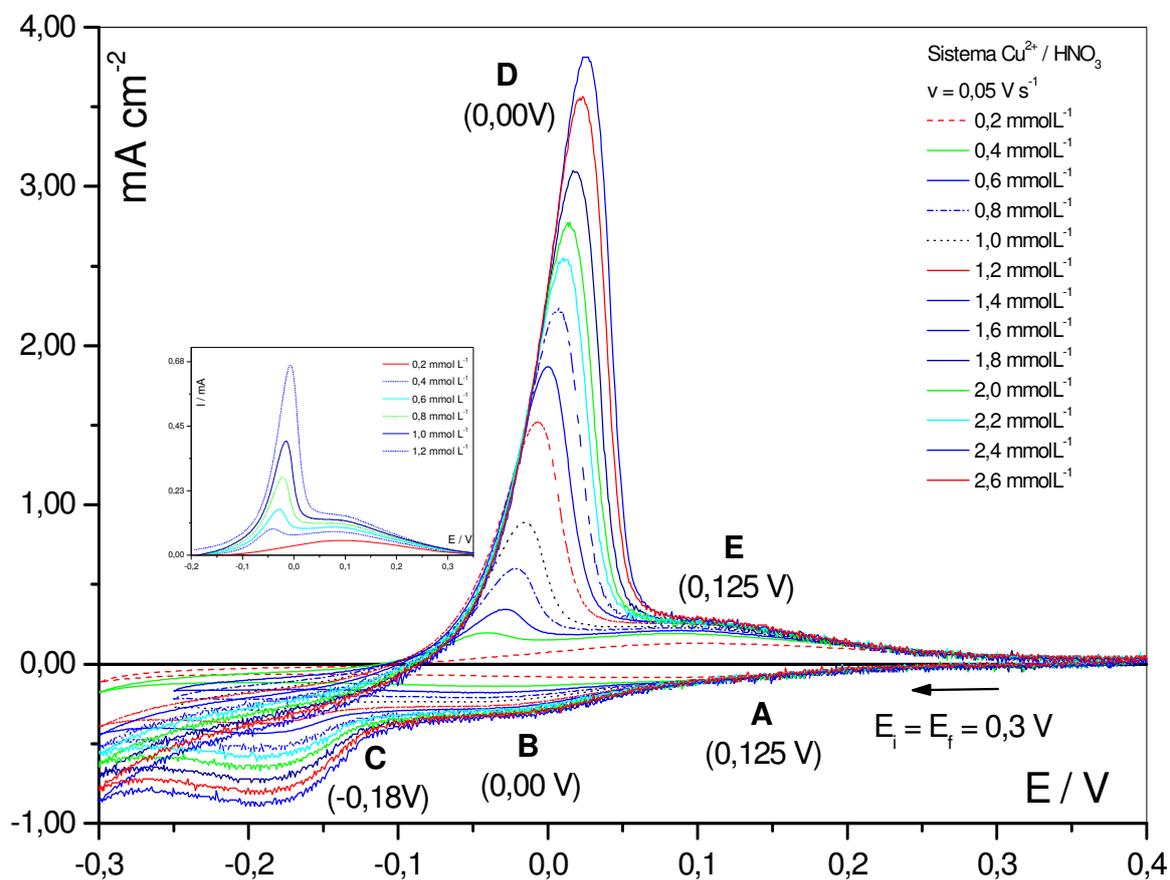
**Figura 11** – Voltamogramas obtidos em eletrólito de suporte de  $\text{KNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  para os eletrodos laminares de: a)  $\text{PtRh}_{15\%}$  (curva em azul); b)  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  preparado conforme método 2

### 6.3. Estudo do comportamento eletroquímico do substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub>

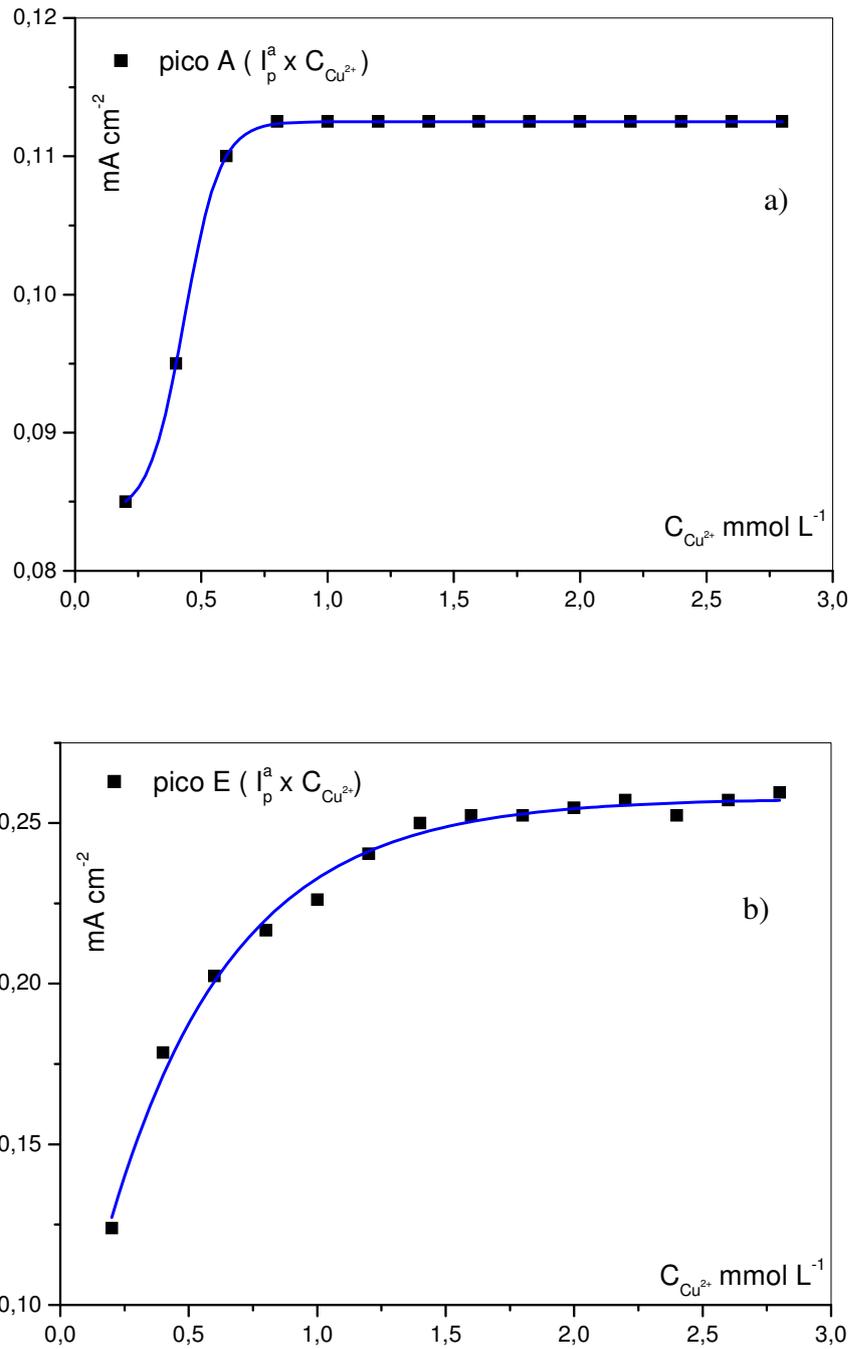
A **Figura 12** apresenta os VC obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> ( $0,2 \leq C_{\text{Cu}^{2+}} \leq 2,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) para velocidade de  $0,05 \text{ V s}^{-1}$  e permite observar 3 picos na região catódica sendo eles: 1- pico **A**: (0,12V); 2- pico **B**: (0,00V) e; 3- pico **C**: (-0,18V). A figura, ainda, permite observar a presença de dois picos anódicos, sendo eles: 1- pico **D**: (0,00V); 2- pico **E**: (0,12V).

A **Figura 12** quando comparada à **Figura 11** permite observar, para concentrações de até  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de Cu<sup>2+</sup> em solução, o aparecimento do pico **E**, e para concentrações de Cu<sup>2+</sup> superiores a  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  o aparecimento, dos picos **B**, **C** e **D**.

A partir desses resultados foi possível, estabelecer uma correlação de  $I_p$  versus  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  em solução, e permitiu, sugerir para os **picos C** e **D**, o crescimento de seus valores de  $I_p$  para aumento da concentração de Cu<sup>2+</sup>, porém, por outro lado, a **Figura 13**, apresenta para o par de picos **A** e **E** um comportamento diferenciado, sendo possível observar, a partir da figura, um crescimento inicial dos valores de  $I_p$  e a tendência a um limite para  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  mais altas.



**Figura 12-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  para  $0,20 \leq C_{\text{Cu}^{2+}} \leq 2,60 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ ; em detalhe: ramo anódico para  $0,20 \leq C_{\text{Cu}^{2+}} \leq 1,20 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$ ).



**Figura 13-** a) Correlação dos valores de  $I_p$  versus  $C_{Cu^{2+}}$  para o pico **A** e; b) Correlação dos valores de  $I_p$  versus  $C_{Cu^{2+}}$  para o pico **E**. Eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg em solução contendo  $Cu^{2+}$  /  $HNO_3$ .

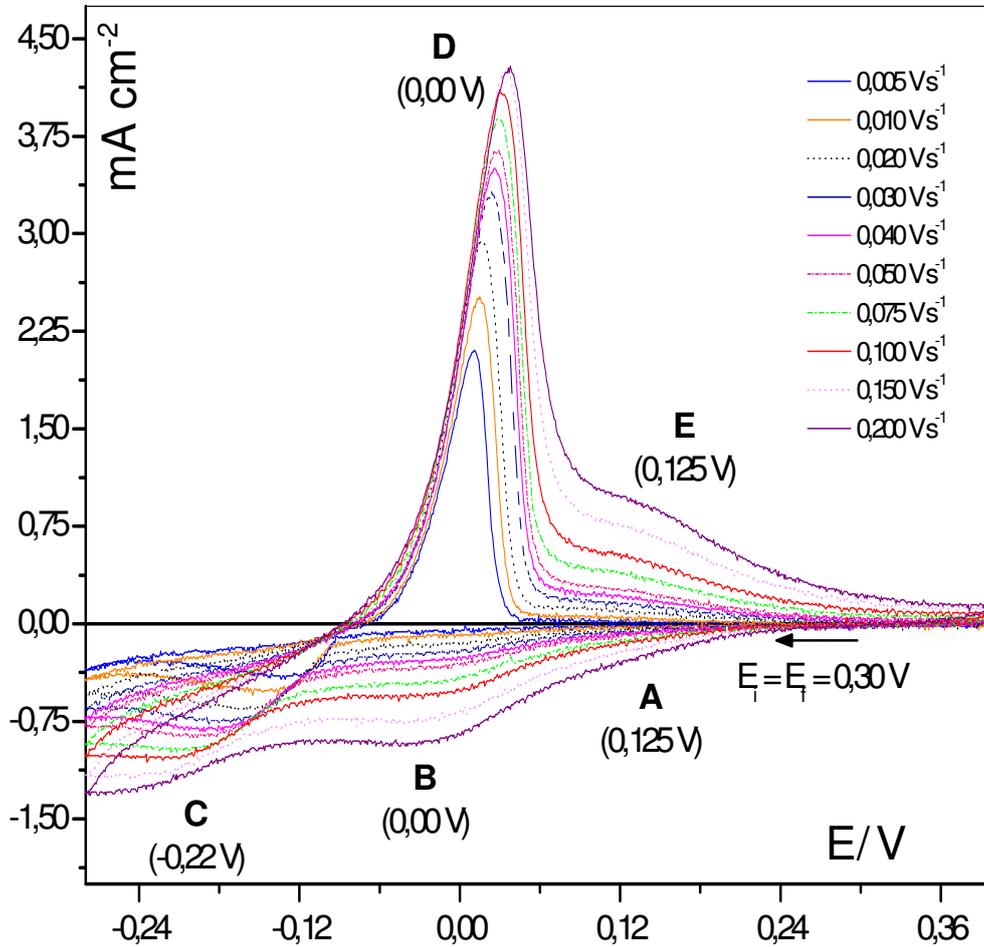
Este fato está associado a uma possível limitação de  $I_p$  pela área superficial do eletrodo e, considerando-se o pico **A**, os valores tornam-se praticamente invariantes a partir de  $C_{Cu^{2+}}$  de  $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$  enquanto que para o **pico E**, aparentemente, os valores de  $I_p$  tornam-se praticamente invariantes a partir da  $C_{Cu^{2+}}$  de  $1,20 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A **Figura 14** apresenta os resultados de VC para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg, em solução contendo uma  $C_{Cu^{2+}}$  de  $2,80 \text{ mmol L}^{-1}$  para variação da velocidade de varredura ( $0,005 \leq v \leq 0,200 \text{ V s}^{-1}$ ).

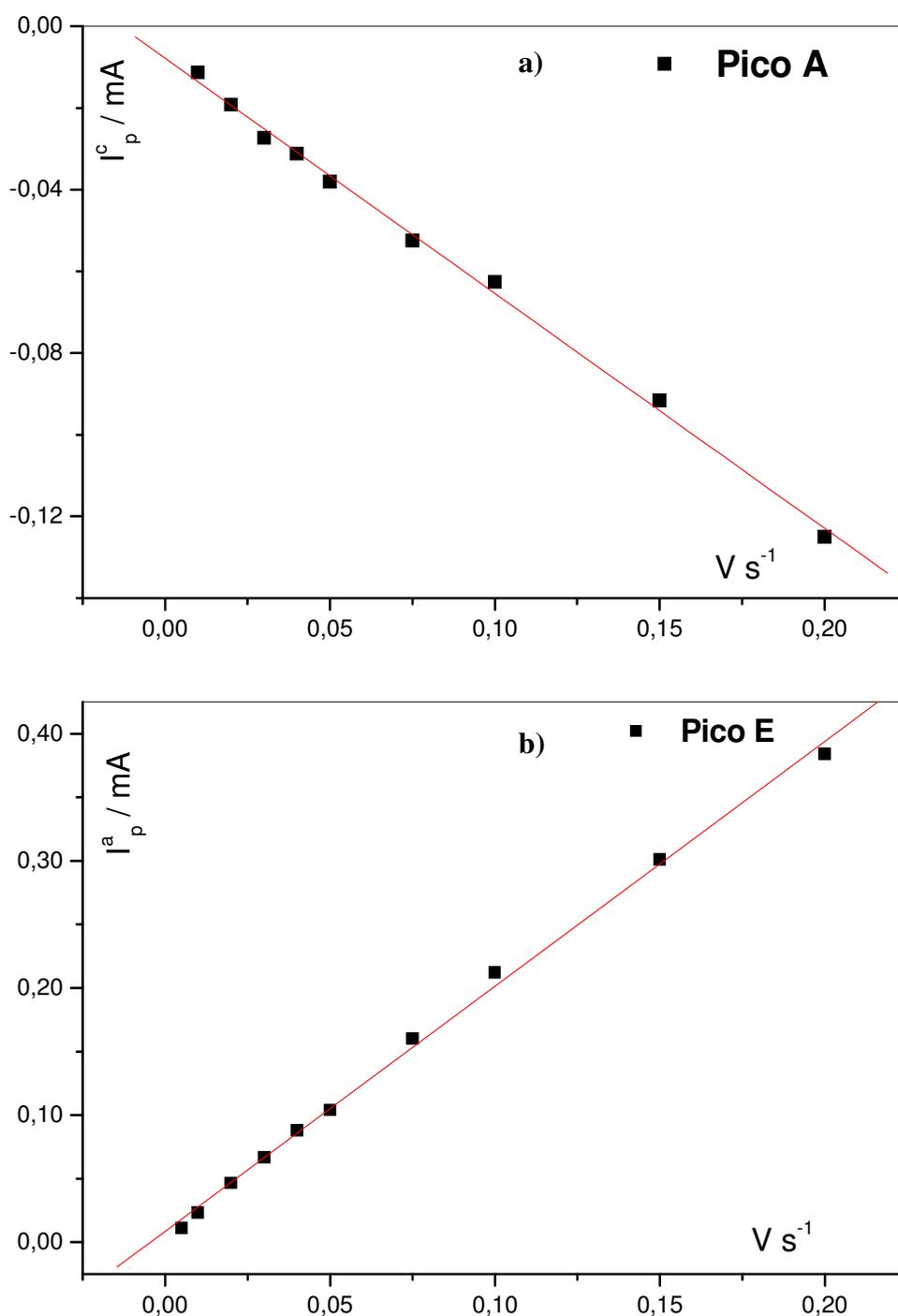
A **Figura 14** permitiu observar valores de  $E_p$ , para os picos **A**, **B** e **E** praticamente invariantes e, para o pico **D**, ligeiro deslocamento do  $E_p$  para valores mais positivos. O pico **C**, apresenta deslocamento significativo dos valores de  $E_p$  para valores mais negativos com o aumento da velocidade de varredura.

A **Figura 15** apresenta as correlações de  $I_p$  versus velocidade de varredura, lineares e, sugere para os **picos A** e **E** controle adsorptivo enquanto, para os demais picos controle difusional (correlação de  $I_p$  versus  $v^{1/2}$  linear).

Os resultados, desta forma, permitem sugerir correlação direta entre o par de **picos A** e **E** os quais foram atribuídos à deposição de um filme de Cu (Cu-UPD) recobrando diretamente a superfície do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e o par **C** e **D** à redução e à oxidação, respectivamente, do Cu efetivamente depositado (Cu-OPD) sobre o novo substrato metálico.



**Figura 14-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o experimento de variação de velocidade de varredura empregando-se o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para o sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{HNO}_3$  para  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $0,005 \geq \nu \geq 0,200$ )  $\text{V s}^{-1}$ .



**Figura 15-** Correlações de  $I_p$  versus  $v$  para os voltamogramas cíclicos obtidos empregando-se eletrodo laminar de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para: **a) pico A** ( $E_p = 0,125V$ ); **b) pico E** ( $E_p = 0,125V$ );  $A_g \sim 0,40 \text{ cm}^2$  e  $C_{Cu^{2+}} = 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ( $0,0025 \geq v \geq 0,200$ )  $V s^{-1}$ .

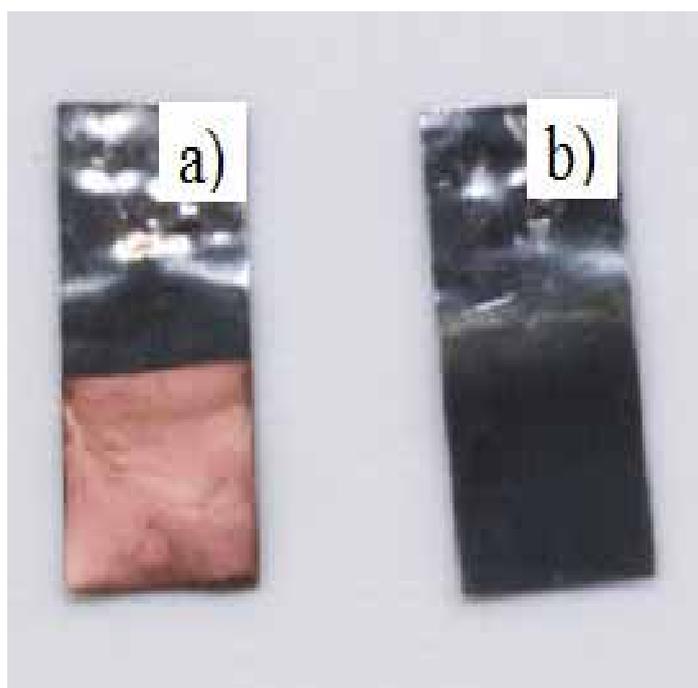
O trabalho de Arvia e colaboradores sugere, para eletrodos estruturados de Pt policristalina a deposição de Cu em três etapas, sendo a primeira na condição de sub-potencial e, posteriormente, a formação de algumas monocamadas de Cu sobre a Pt e só então a deposição efetiva de Cu (Cu-OPD) [55].

Estudos sobre os processos ocorridos na região anódica, foram conduzidos trocando-se a solução matriz após a deposição efetiva de Cu sobre o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg.

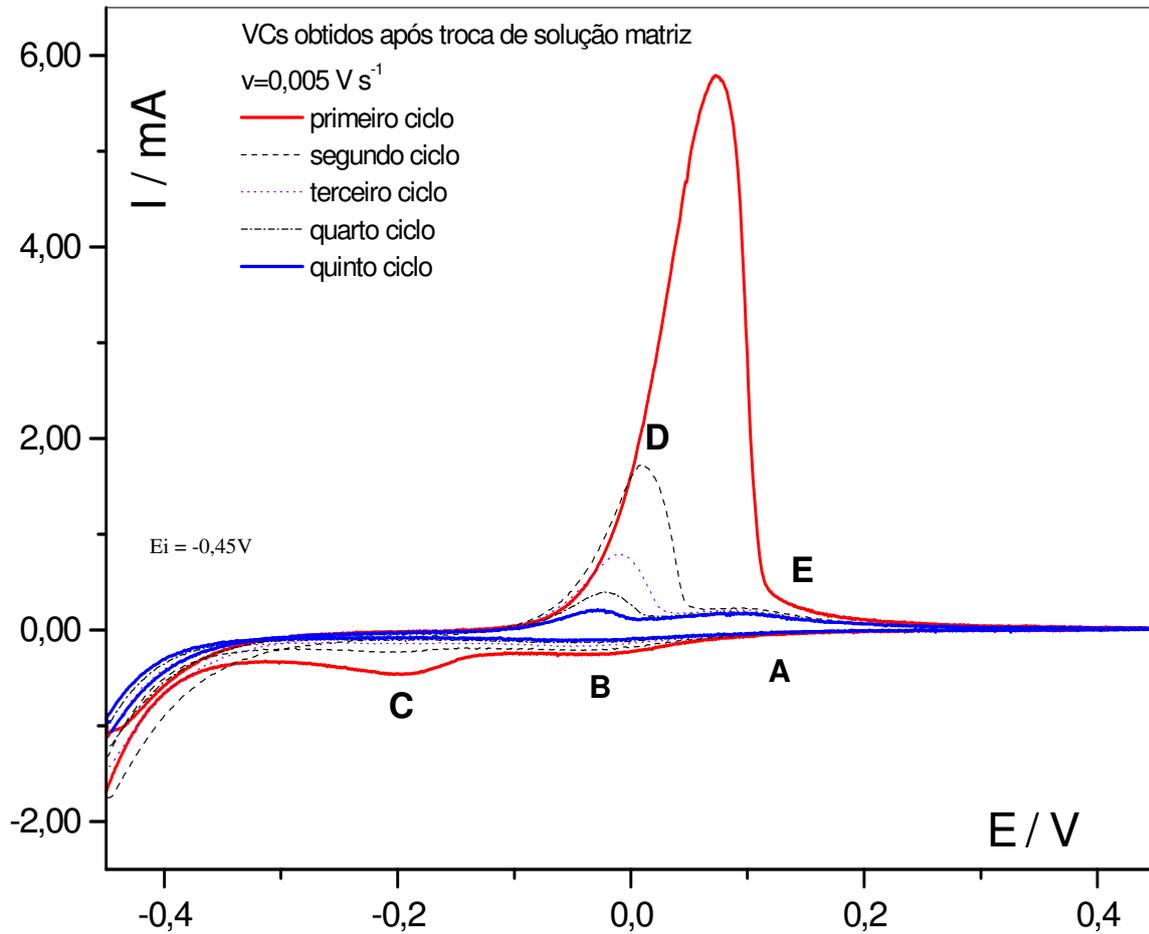
As amostras foram escaneadas após a deposição efetiva de cobre sobre a superfície do eletrodo e após a troca de matriz e a oxidação do Cu eletrodepositados como apresentados na **Figura 16a-b**.

A **Figura 17** apresenta os VC obtidos para a oxidação do filme de Cu formado sobre o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg após a troca de solução matriz e, apresenta, para o primeiro ciclo no sentido do ramo anódico, os **picos D e E** e permite sugerir, em concordância aos resultados apresentados nas **Figuras 14 a 16**, a oxidação do Cu efetivamente depositado (Cu-OPD) e do filme de Cu depositado diretamente sobre o substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg (Cu-UPD).

A análise da **Figura 17** sugere que: 1- para ciclos subseqüentes ao primeiro, há a diminuição significativa dos valores de  $I_p$  para **D** e **C**; este fato está relacionado à difusão do Cu oxidado no pico **D** para o seio da solução; 2- para o segundo, terceiro, quarto e quinto ciclo a intensidade dos picos **A** e **E** não aparentam variação significativa dos valores de  $I_p$  em concordância aos resultados apresentados nas **Figuras 12, 13 e 15**. O experimento de troca de matriz sugere, pela presença de **D** e **E** nos VC, que estes estão relacionados a processos que ocorrem na superfície do eletrodo e não processos em solução.



**Figura 16-** Eletrodos laminares de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para as condições de: **a)** EPC para deposição efetiva de Cu; **b)**  $E_{\text{final}} = +0,35\text{V}$  para a oxidação total do Cu eletrodepositado ( $A_g \sim 0,40\text{cm}^2$ ).



**Figura 17-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu (preparado sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub>) para a oxidação do filme de Cu electrodepositado. ( $A_g = 0,40 \text{ cm}^2$ ).  $E_i = E_f = -0,45 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 0,45 \text{ V}$ ;  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ .

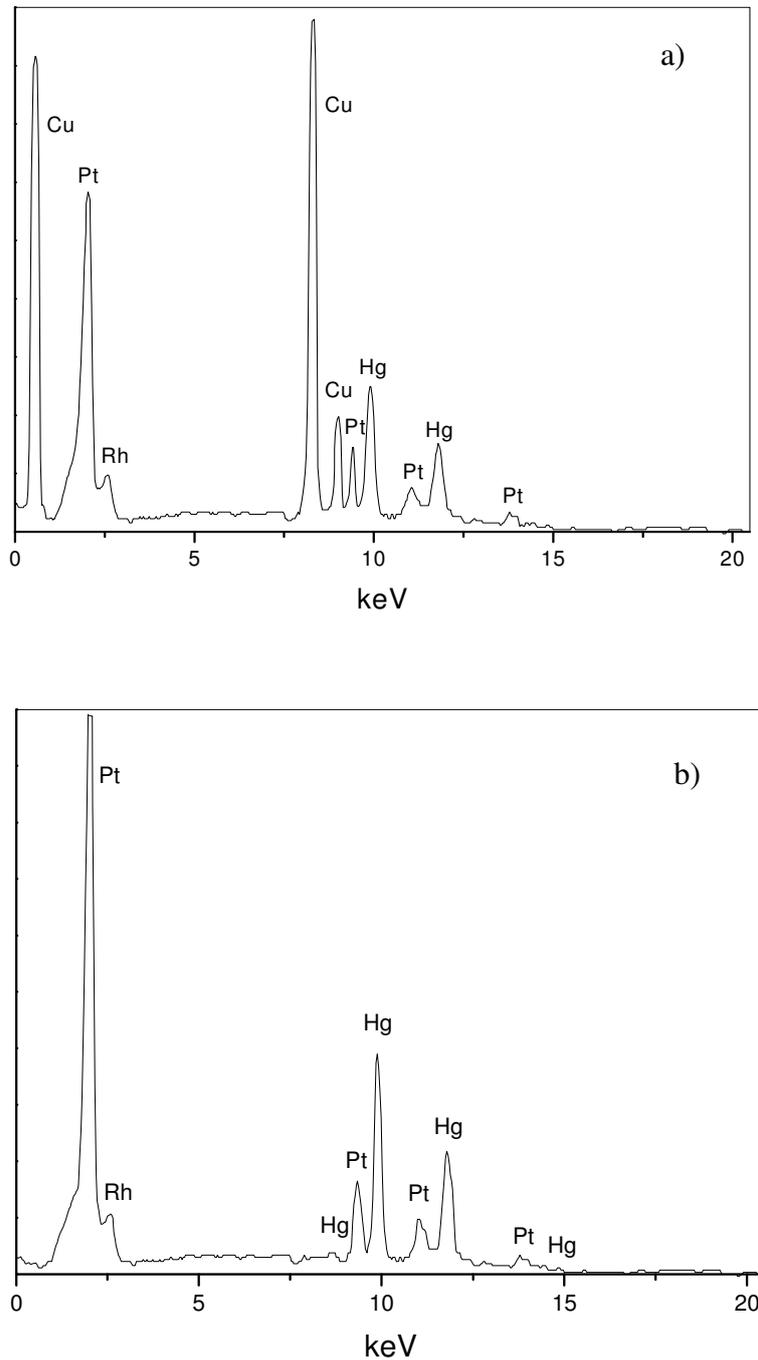
### 6.3.1. Análises de superfície

#### 6.3.1.1. Microanálise por EDX: Amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu

A **Figura 18a** apresenta o resultado de microanálise por EDX para a superfície do eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg obtida na condição de  $E_f = -0,30$  V ( $I = 0$  A) sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  e, evidencia, a presença de raias intensas de Cu bem como raias menos intensas relativas aos metais Pt, Rh e Hg presentes no substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg.

Por outro lado, a **Figura 18b** apresenta os resultados de microanálise por EDX para a amostra obtida na condição final de  $+0,35$  V ( $I = 0$  A) (posterior à oxidação do Cu) e, para esta condição, observa-se apenas raias referentes aos metais Pt, Rh e Hg presentes no substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e a ausência de raias referentes ao Cu.

Os resultados apresentados nas **Figuras 18a-b**, quando associados entre si e aos resultados de VC (**item 6.3**) sugerem para a condição de  $E_f = -0,30$  V ( $I = 0$  A) a presença de Cu eletrodepositado sobre a superfície do substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e, para a condição de  $E_f = +0,35$  V ( $I = 0$  A), a oxidação total do Cu eletrodepositado.



**Figura 18-** Espectros de EDX para as amostras provenientes dos estudos de VC do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para: a)  $E_f = -0,30$  V ( $I = 0$ A) (anterior a oxidação do Cu eletrodepositado) e; b)  $E_f = + 0,35$ V ( $I = 0$ A) (posterior à oxidação do Cu eletrodepositado).  $E_{feixe} = 25$ keV e  $t_{amostragem} = 300$ s.

### 6.3.1.2. Microscopia eletrônica: imagens SEM e mapeamento dos elementos para as amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu

A **Figura 19** apresenta os resultados de imagem SEM obtidas na ampliação de 2000x para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu (condição de  $E_f = -0,30$  V e  $I = 0A$ ).

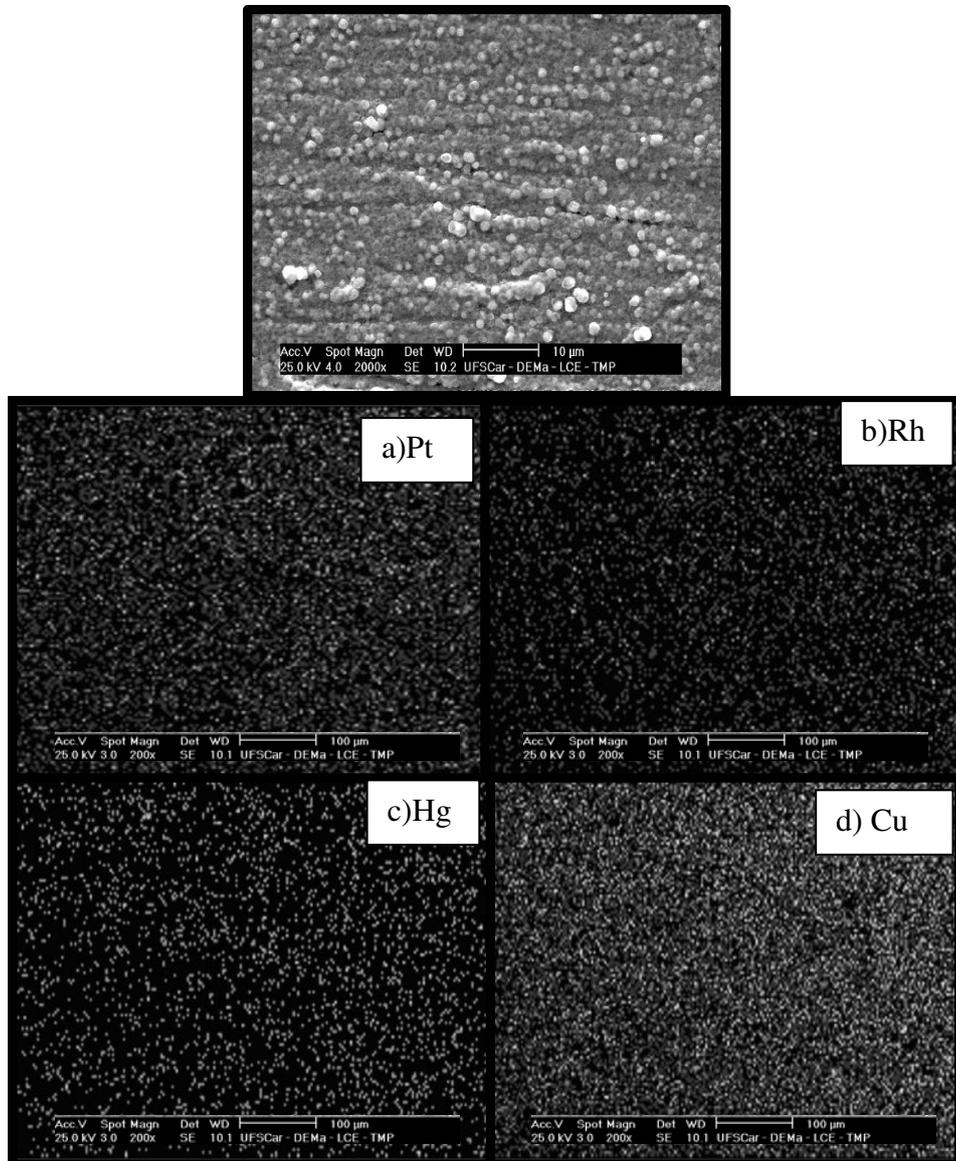
A Figura permite observar, quando comparado aos resultados apresentados na **Figura 10** (eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg), uma superfície rugosa com aparente distribuição homogênea de um material granular de dimensões micrométricas sobre a superfície.

Os resultados de mapeamento de elementos apresentados nas **Figuras 19a-d** permitem observar distribuição homogênea dos elementos Pt, Rh e Cu e, para o Hg, regiões onde há domínios deste elemento sobre a superfície do substrato.

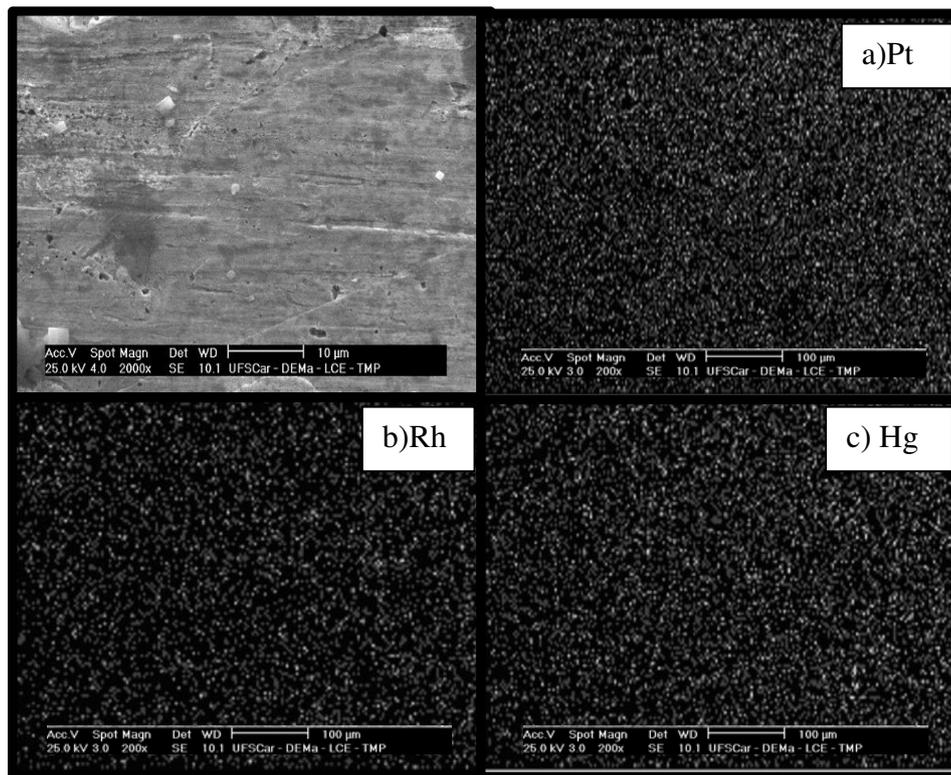
A **Figura 19d** permitiu observar grande quantidade de Cu distribuído na superfície do substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sugerindo sua distribuição uniforme por toda a superfície.

A **Figura 20** apresenta os resultados de imagens SEM para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para a condição de  $E_f = +0,35V$  (após a oxidação eletroquímica do Cu) e permite observar uma superfície lisa, com a ausência de material de dimensão micrométrica e granular quando comparada ao resultado apresentado na **Figura 19**.

Tais resultados, quando interpretados em conjunto aos resultados de microanálise por EDX, sugerem remoção eletroquímica do filme formado para a condição de  $E_f = -0,30$  V ( $I = 0A$ ).



**Figura 19-** Imagem SEM obtida na ampliação de 2000x para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu para as condições de: **a)**  $E_f = -0,30V$  ( $I = 0A$ ) sobre o sistema  $Cu^{2+} / HNO_3$ . Mapeamento de elementos obtido na ampliação de 200x para: a) Pt; b) Rh; c) Hg e; d) Cu.



**Figura 20-** Imagens SEM na ampliação de 2000x para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para as condições de  $E_f = +0,35V$  ( $I = 0A$ ) sobre o sistema  $Cu^{2+} / HNO_3$ . Mapeamento de elementos obtidos na ampliação de 200x para: a) Pt; b) Rh e; c) Hg.

Os resultados de mapeamento de elementos **Figura 20a-c** revelam a distribuição homogênea dos metais Pt, Rh e Hg sobre a superfície e, quando comparados aos resultados de mapeamento dos elementos apresentados na **Figura 19a-c** permitem observar um enriquecimento superficial em Hg e Pt em concordância aos resultados de microanálise por EDX.

Tais resultados estão em concordância aos resultados de microanálise por EDX apresentados na **Figura 18a-b** e, quando associados aos resultados de difratometria de raios X, permitem sugerir a presença de um filme de intermetálicos do tipo  $PtHg_4$ ,  $Cu_7Hg_6$  e  $Cu_{0.5}Pt_{0.5}$  recobrando a superfície do substrato de  $PtRh_{15\%}$ .

### **6.3.1.3. Difratometria de raios-X: Amostras de $PtRh_{15\%}$ -Hg/Cu**

A **Tabela II** apresenta os resultados de XRD obtidos para o eletrodo de  $PtRh_{15\%}$ -Hg/Cu empregando-se radiação de  $Cu_{K\alpha} = 1,5406\text{\AA}$  e passo de  $0,005^\circ$ .

Os resultados obtidos por XRD sugerem a presença de intermetálicos formados entre Cu e Hg do tipo  $Cu_7Hg_6$ , entre Cu e Pt do tipo  $Cu_{0.5}Pt_{0.5}$  bem como os intermetálicos formados entre Pt e Hg do tipo  $PtHg_4$  e  $PtHg$ . Esses resultados, quando comparados aos resultados apresentados na **Tabela I** permitem observar a ausência dos intermetálicos  $PtHg_2$  e  $RhHg_2$  fato este, possivelmente associado, às reações em estado sólido entre o Cu eletrodepositado e estes intermetálicos para a formação do intermetálico  $Cu_7Hg_6$ .

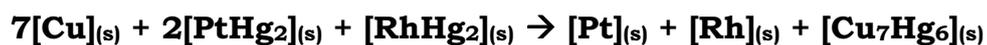
Porém, os resultados ainda permitem observar a presença do intermetálico  $PtHg_4$  possivelmente pela sua maior estabilidade quando comparada aos demais intermetálicos  $PtHg_2$ / $RhHg_2$ .

**Tabela II-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras obtidas para a condição de  $E_f = -0,30V$  (anterior à oxidação eletroquímica do filme de Cu); Radiação:  $Cu_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ; intervalo  $2\theta = 4$  a  $70^\circ$ .

$2\theta$	$d_{\text{calculado}}^*$ (Å)	$d_{\text{observado}}$ (Å)	composto	h	k	l
21,33	4,200	4,192	PtHg	0	1	0
23,57	3,781	3,794	$Cu_{0.5}Pt_{0.5}$	0	0	1
36,30	2,481	2,478	$Cu_7Hg_6$	2	5	0
36,70	2,440	2,450	$Cu_7Hg_6$	2	5	1
40,17	2,253	2,253	Pt	1	1	1
41,30	2,185	2,187	$PtHg_4$	0	2	2
43,00	2,105	2,107	$Cu_7Hg_6$	0	2	4
46,72	1,951	1,951	Pt	0	0	2
50,28	1,812	1,818	$Cu_7Hg_6$	1	1	5
68,25	1,380	1,379	Pt	0	2	2

\* calculado empregando-se conjunto de programas ACPAR

Tais resultados permitem sugerir, o consumo dos intermetálicos  $PtHg_2$  e  $RhHg_2$  para a formação do intermetálico  $Cu_7Hg_6$ , possivelmente conforme reação a seguir:



#### 6.4. Estudo do comportamento eletroquímico do substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub>

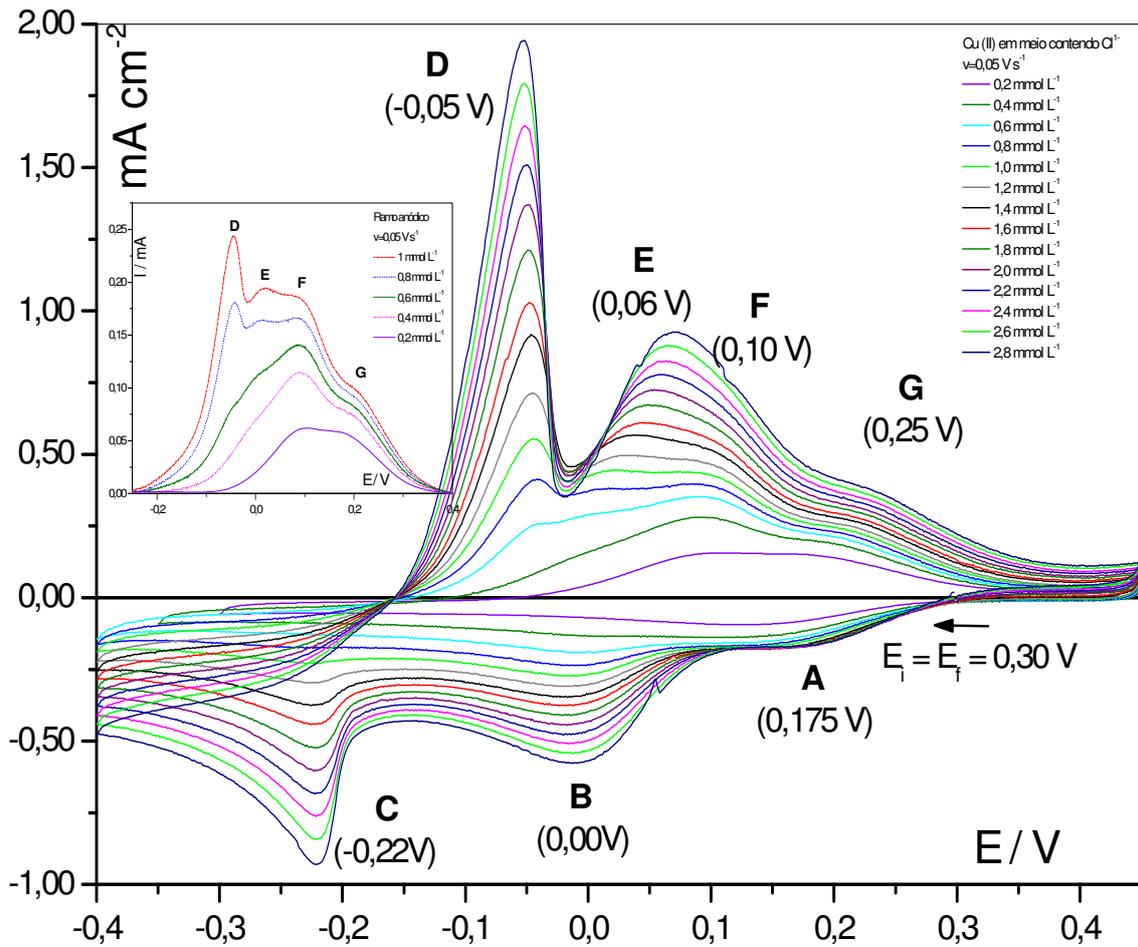
A **Figura 21** apresenta os VC obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> no intervalo de concentrações de 0,20 a 2,80 mmol L<sup>-1</sup>) para velocidade de varredura de 0,05 V s<sup>-1</sup>.

A figura permitiu observar para a concentração de 0,20 mmol L<sup>-1</sup>, na varredura catódica, o pico **A**: (0,175V) e, para a varredura anódica, os picos superpostos **F** (0,10 V) e **G** (0,25V).

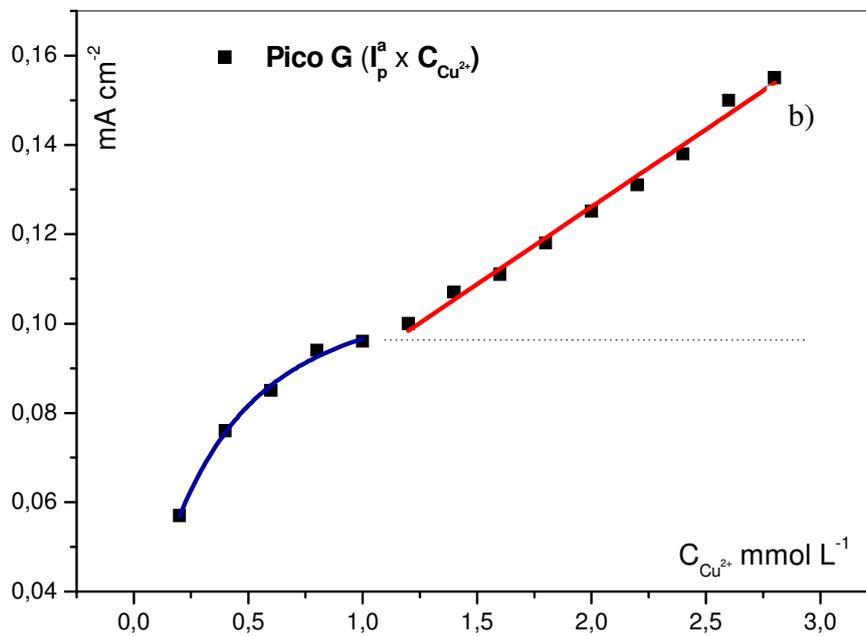
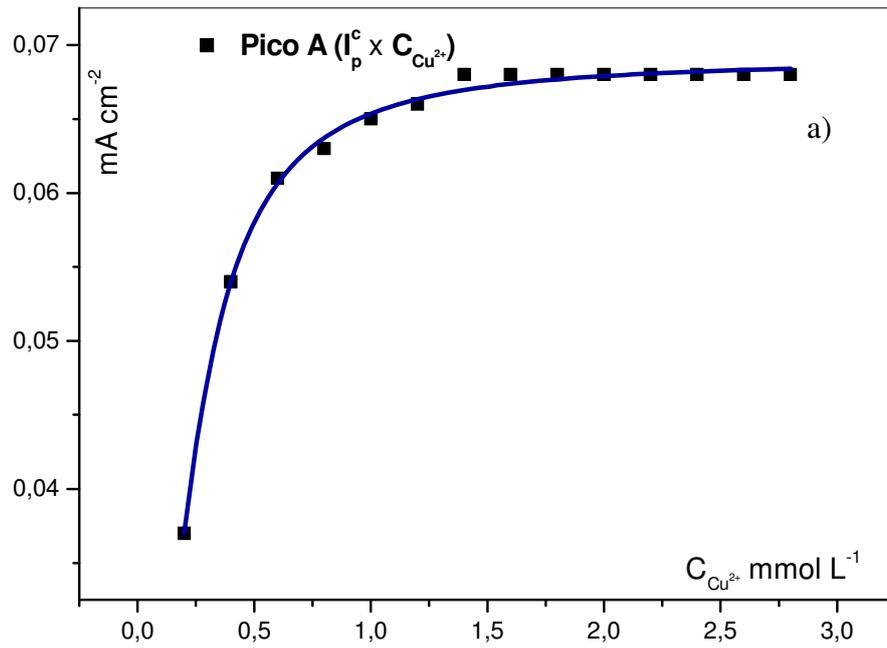
Analisando-se o voltamograma correspondente a C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> igual 0,40 mmol L<sup>-1</sup>, observou-se, além dos **picos A, F e G**, o surgimento, na varredura catódica do **pico B**: (0,00V) e, na varredura anódica, o surgimento do **pico E** (-0,02V) e as intensificações das correntes de pico para os **picos F** (em maior extensão) e **G** (em menor extensão).

Para acréscimos na C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> a partir de 0,60 mmol L<sup>-1</sup> observou-se, também, o aparecimento dos picos **picos C** (-0,22V) e **B** (-0,05V) e a intensificação dos seus valores de I<sub>p</sub> e o deslocamento dos valores de E<sub>p</sub> para o pico **E** (-0,02 a 0,06V).

A partir **Figura 21** e da correlação de I<sub>p</sub> *versus* C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> apresentada na **Figura 22**, observou-se a intensificação de I<sub>p</sub> para **B, C, D, E e F**, porém, para o pico **A**, os valores de I<sub>p</sub> tendem a um limite, tal comportamento é similar aquele demonstrado pelo sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> (**item 6.3**) e que, desta forma, sugere um processo limitado pela superfície do eletrodo.



**Figura 21-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  sobre o eletrodo de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  ( $0,20 \geq C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$ );  $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$ . Detalhe: picos do ramo anódico para ( $0,2 \geq C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 1 \text{ mmol L}^{-1}$ )



**Figura 22-** Correlação de  $I_p$  versus  $C_{Cu^{2+}}$  para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema  $Cu^{2+}$  / HCl : HNO<sub>3</sub> sendo: a)  $I_p$  versus  $C_{Cu^{2+}}$  para o **pico A** e; b)  $I_p$  versus  $C_{Cu^{2+}}$  para o **pico G**.  $A_g = 0,40 \text{ cm}^2$

De maneira similar, o pico **G** apresentou intensificação de valores de  $I_p$  para o aumento da  $C_{Cu^{2+}}$ , porém, os valores tenderam a um limite quando  $C_{Cu^{2+}}$  atingiu valor de  $1,20 \text{ mmol L}^{-1}$  sendo que, após este valor, observou-se o aumento dos valores de  $I_p$ .

A presença dos picos **E** e **F**, que apresentaram aumento de sua carga conforme aumento da  $C_{Cu^{2+}}$  (e conseqüentemente de cloretos), promovem o aumento do valor de  $I_p$  de **G** pelo fato destes picos estarem superpostos.

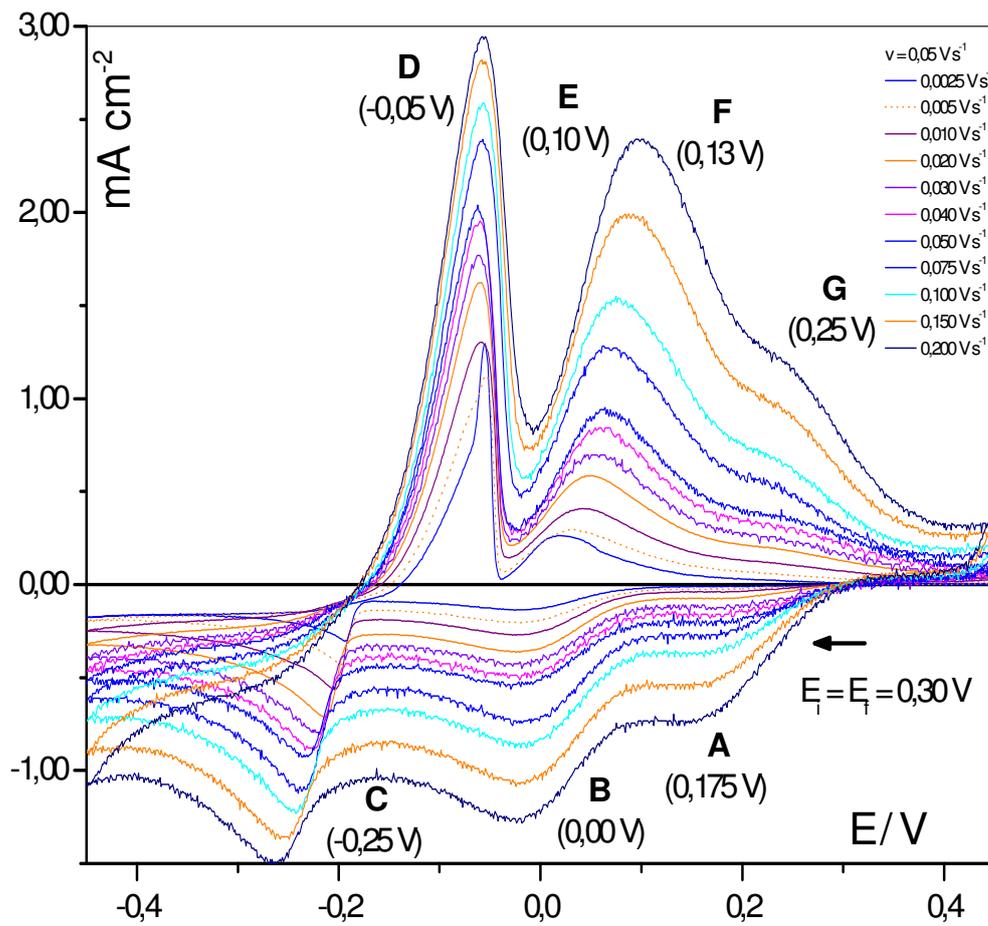
A **Figura 23** apresenta os VC obtidos para o experimento de variação de velocidade de varredura para  $C_{Cu^{2+}}$  de  $2,80 \text{ mmol L}^{-1}$  e permitiu observar o aumento de  $I_p$  tanto para os picos catódicos e anódicos.

A **Figura 23**, permitiu observar que os valores de  $E_p$  para o pico **D** não apresentaram variação significativa para o aumento de velocidade de varredura, porém, para o pico **C**, observou-se deslocamento de  $E_p$  para valores mais negativos.

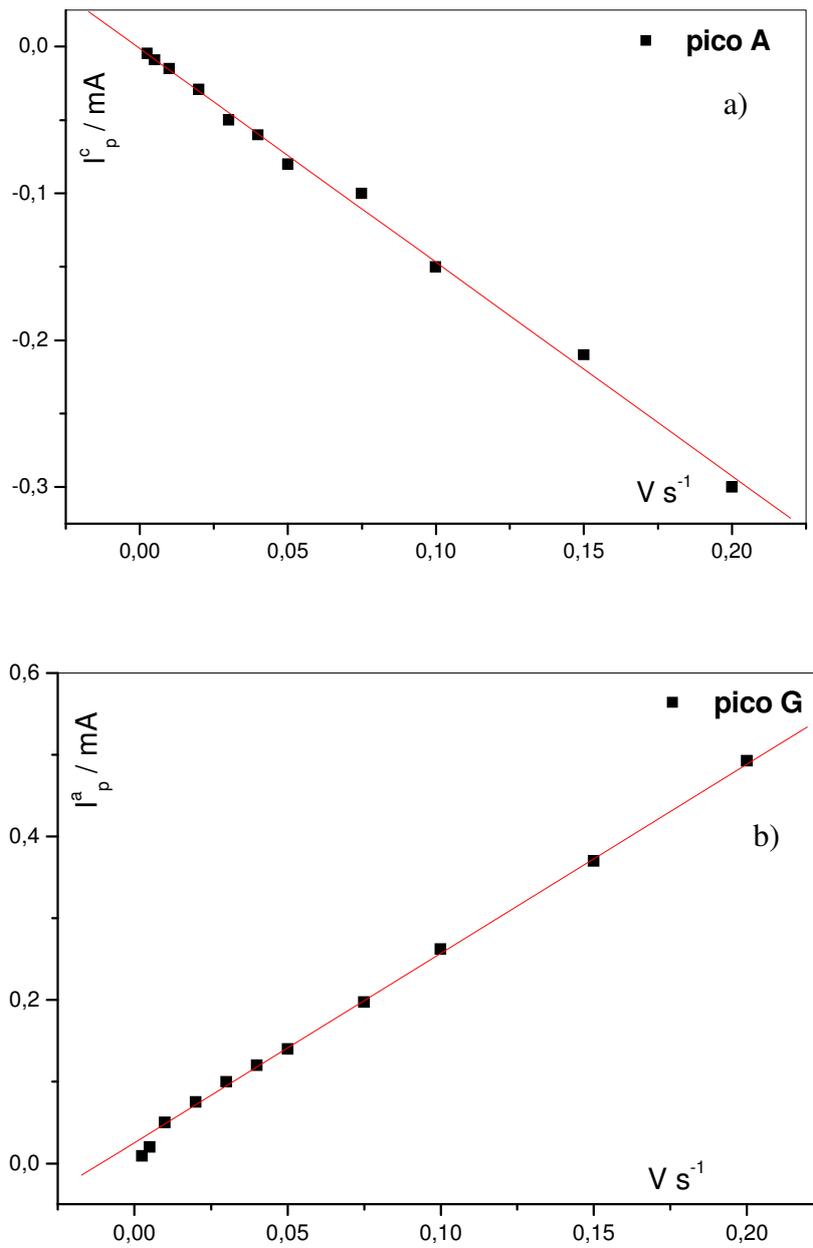
Para os picos **A**, **B** e **G** os valores de  $E_p$  não apresentaram variação significativa, porém, para os picos **E** e **F** os valores de  $E_p$  deslocaram-se para valores mais positivos conforme aumento da velocidade de varredura.

A partir dos resultados de VC apresentados na **Figura 23**, estabeleceu-se correlações de  $I_p$  e  $v$  para os picos **A** e **G** e permitiu-se observar linearidade como apresentado na **Figura 24**, sugerindo processos de controle adsortivo, e em conjunto aos resultados apresentados na **Figura 22a-b**, sugere-se que **A** esteja relacionado à formação de um filme de Cu sobre a superfície do eletrodo (Cu-UPD) e **G** esteja relacionado à oxidação deste filme formado.

Os demais picos presentes, para este sistema também foram investigados e apresentaram controle difusional de acordo com as correlações lineares de  $I_p$  e  $v^{1/2}$ .



**Figura 23-** Voltamogramas cíclicos obtidos para variação de velocidade de varredura empregando-se o eletrodo laminar de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  para  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2,80 \text{ mmol L}^{-1}$ ; ( $0,0025 \geq v \geq 0,200$ )  $\text{V s}^{-1}$ .



**Figura 24-**  $I_p$  versus  $v$  para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> para  $0,0025 \leq v \leq 0,200$  Vs<sup>-1</sup> na concentração de 2,80 mmol L<sup>-1</sup> para: a) **pico A**; b) **pico G** ( $A_g \sim 0,40$ cm<sup>2</sup>).

No intuito de se verificar se os picos presentes no ramo anódico são processos ocorridos em solução ou diretamente sobre a superfície do substrato experimentos de troca de solução matriz foram conduzidos após a deposição efetiva de Cu sobre o substrato.

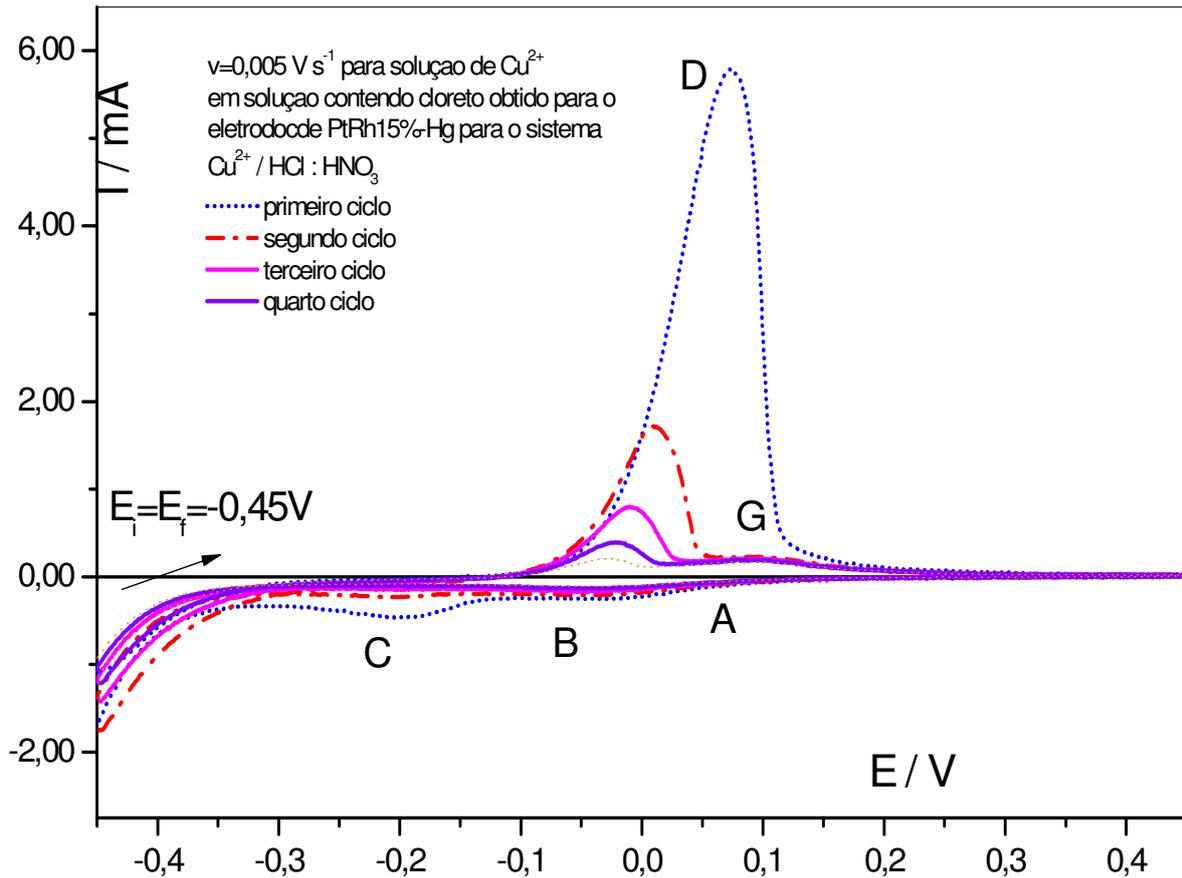
A **Figura 25** apresenta os VC obtidos para o experimento de troca de matriz e evidencia a presença do pico **D**, mesmo após a troca da solução e, revela a ausência de **E** e **F** mesmo para os ciclos subseqüentes ao primeiro.

Estes resultados sugerem que o pico **D** está associado à oxidação do Cu eletrodepositado sobre o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e a ausência de **E** e **F** permitiu sugerir, que ambos estão associados à presença de íons cloreto em solução.

Trabalhos encontrados na literatura reportam a adsorção de cloretos na superfície eletródica, possivelmente os picos **E** e **F** estejam relacionados a processos concomitantes envolvendo uma das etapas da oxidação do Cu-UPD e a adsorção desse íon sobre o substrato [57-59].

A **Figura 25** permitiu observar decréscimo dos valores de  $I_p$  para os picos **D** e **C**, para ciclos sucessivos, porém, os valores de  $I_p$  para **A** e **G** em concordância aos resultados apresentados nas **Figuras 21, 22 e 24** apresentaram-se limitados pela superfície do eletrodo

O decréscimo dos valores de  $I_p$  para o par **C** e **D** pode ser explicado pela difusão do  $Cu^{2+}$  para o seio da solução, posterior a oxidação do Cu no pico **D** e quando a varredura é revertida os íons  $Cu^{2+}$  nas proximidades do eletrodo são depositados na condição de sub-potencial em **A** e **B** (A e B apresentam valores de  $I_p$  invariáveis a partir do segundo ciclo voltamétrico), desta forma há menor quantidade de  $Cu^{2+}$  para a redução e deposição em **C** e oxidação em **D**.



**Figura 25-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu (preparado sobre o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$ ) para a oxidação do filme de Cu eletrodepositado. ( $A_g = 0,40 \text{ cm}^2$ ).  $E_i = E_f = -0,45 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda 1} = 0,45 \text{ V}$ ;  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ .

### **6.5. Comparação do comportamento eletroquímico do substrato PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre os sistemas Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> e Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub>.**

Os resultados permitiram estabelecer uma comparação do comportamento eletroquímico do eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre os sistemas Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> e Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> sendo que os sistemas apresentam similaridade no ramo catódico apresentando 3 picos atribuídos à: 1- deposição de Cu diretamente sobre o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg (Cu-UPD) no pico **A**; 2- segunda etapa de deposição de Cu-UPD no pico **B** e; 3- deposição efetiva de Cu (Cu-OPD) sobre o novo substrato no pico **C**.

O comportamento eletroquímico apresentou-se distinto na região anódica sendo que, para o sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub>, observou-se apenas dois picos decorrentes de processos na superfície do eletrodo sendo eles: 1- oxidação de Cu depositado efetivamente sobre o substrato no pico **D**; 2- oxidação do filme de Cu depositado diretamente sobre a superfície do substrato (Cu-UPD) no pico **E**.

O sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> apresentou 4 picos anódicos atribuídos à: 1- oxidação do Cu efetivamente depositado sobre o novo substrato (Cu-OPD) no pico **D**; 2 e 3- processos envolvendo o íon cloreto em solução nos picos **E** e **F**; 4- oxidação do filme de Cu depositado diretamente sobre o substrato (Cu-UPD) no pico **G**.

A **Figura 26a** apresenta o VC obtido para o sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg em solução contendo Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> e permite observar a presença de 3 picos na região catódica similarmente ao sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg em solução contendo Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> apresentado na **Figura 26b**.

O estabelecimento de uma comparação entre os sistemas estudados, apresentados na **Figura 26**, permite verificar para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  o deslocamento do potencial  $E_p$  para o pico **C** (-0,22V) para valores mais negativos quando comparado ao sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  (pico **C** em -0,18V) e permite, ainda, observar para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  um potencial mais baixo para o início da oxidação do Cu eletrodepositado ( $E = -0,16\text{V}$ ).

Para ambos os sistemas, os pares de picos **A** e **E**, **A** e **G** apresentaram:

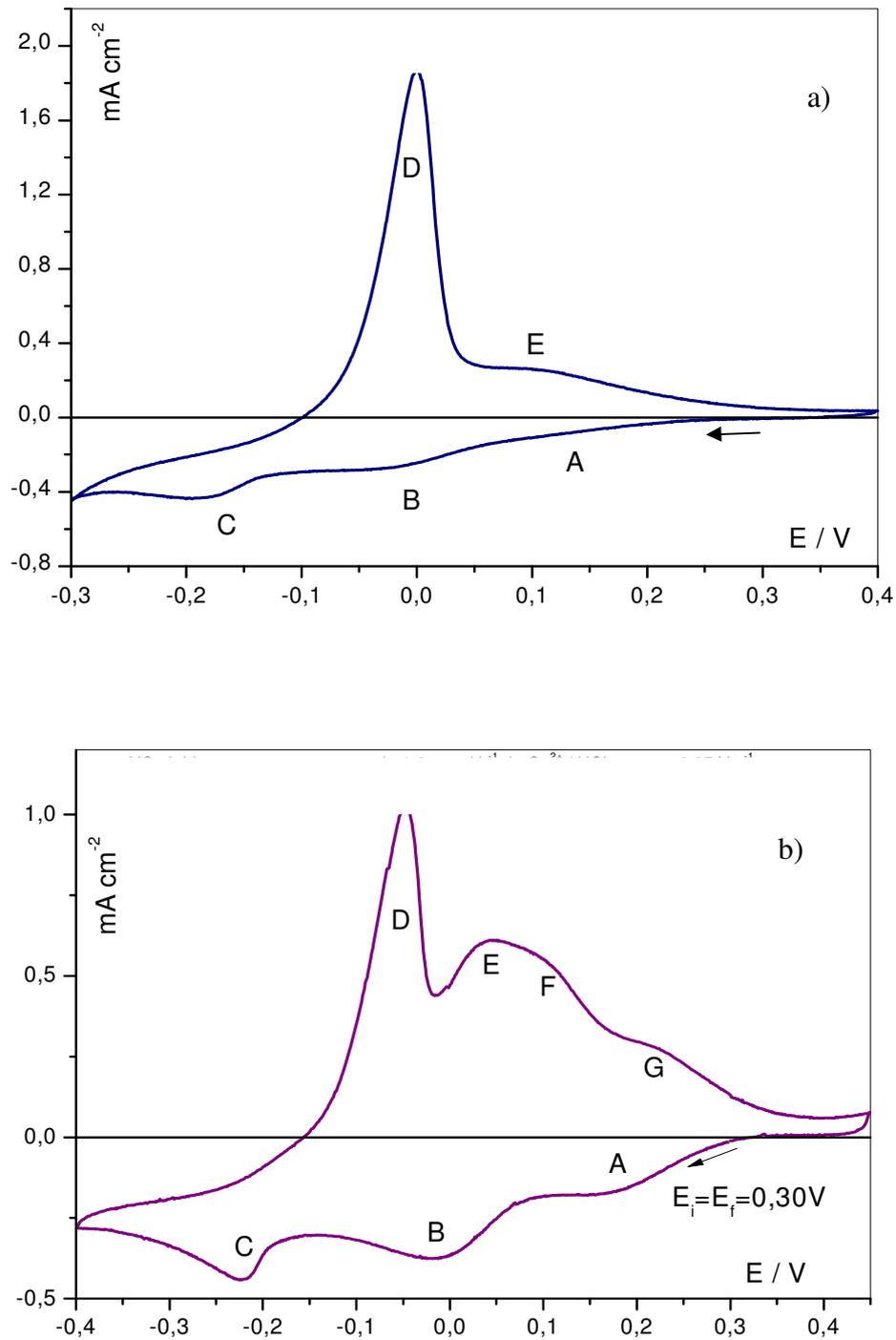
- 1- linearidade para a correlação  $I_p$  versus  $v$  sugerindo processo de controle adsorptivo;
- 2- limite de  $I_p$  para aumento de concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução sugerindo processo limitado pela área superficial do eletrodo e;
- 3-  $E_p$  constantes para variações de  $v$ . Estes resultados permitiram sugerir correspondência direta desses processos entre os sistemas.

Os resultados permitiram ainda observar para o pico **B**: 1- linearidade para correlação  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ ; 2- valores de  $I_p$  dependentes da  $C_{\text{Cu}^{2+}}$ ; 3-  $E_p$  constantes para a variação de velocidade de varredura para ambos os sistemas sugerindo correspondência direta para este processo entre os dois sistemas estudados.

Para o pico **C** foi observado em ambos os sistemas: 1- valores de  $I_p$  dependentes da  $C_{\text{Cu}^{2+}}$  e; 2-  $E_p$  variáveis para variação de velocidade de varredura, sugerindo, desta forma, correspondência direta para os sistemas.

Para o pico **D** observou-se: 1- valores de  $I_p$  dependentes da  $C_{\text{Cu}^{2+}}$ ; 2-  $E_p$  constantes para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  e com pequena variação para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  com o aumento da velocidade de varredura.

A existência dos picos **E** e **F** para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  baseado nos resultados apresentados para os experimentos de troca de solução matriz, é atribuída à processos essencialmente em solução.



**Figura 26-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15</sub>%-Hg em: **a)** sistema Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 1,60 mmol L<sup>-1</sup>) para v = 0,05 V s<sup>-1</sup>; **b)** sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> (C<sub>Cu<sup>2+</sup></sub> = 1,60 mmol L<sup>-1</sup>) para v = 0,05 V s<sup>-1</sup>; A<sub>g</sub> = 0,40cm<sup>2</sup>.

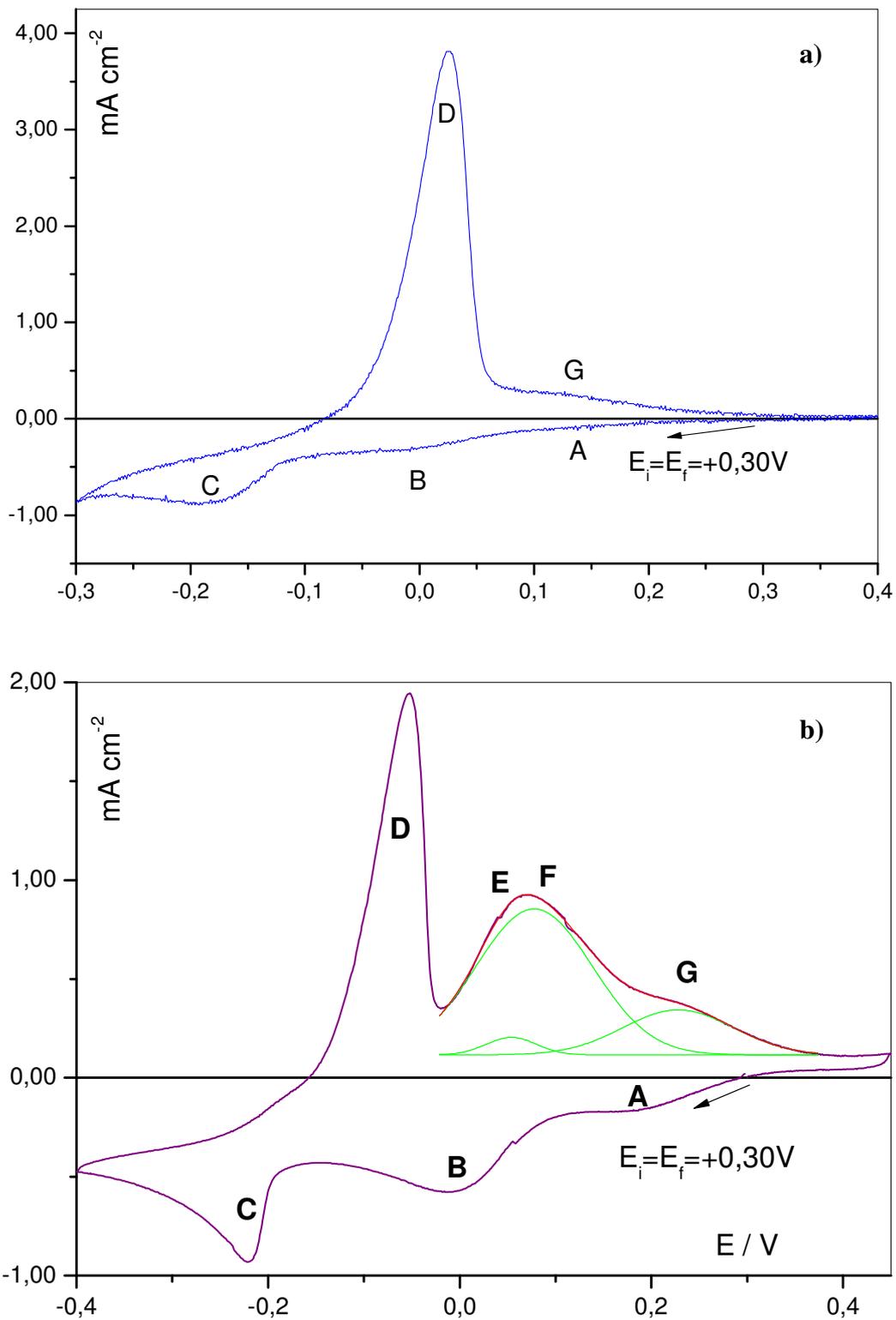
## 6.6. Comportamento eletroquímico do substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg sobre os sistemas resíduo / HNO<sub>3</sub> e resíduo / HCl : HNO<sub>3</sub>

A **Figura 27** apresenta os VC obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg para os sistemas resíduo / HCl : HNO<sub>3</sub> e resíduo / HNO<sub>3</sub> obtidos pela adição de 1000 µL dessas soluções sobre o eletrólito de suporte e registrados os VC para  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ .

Os VC apresentados na **Figura 27a** foram obtidos para o sistema resíduo / HNO<sub>3</sub> e apresentam um conjunto de 3 picos na região catódica de potenciais sendo eles: 1- pico **A** (0,125V); 2- pico **B** (0,00V) e; 3- pico **C** (0,18V) por outro lado, a região anódica de potenciais apresentou apenas dois picos sendo eles: 1- pico **D** (0,05V) e; 2- pico **E** (0,125V), desta forma, os resultados sugerem comportamento similar entre o sistema resíduo / HNO<sub>3</sub> e Cu<sup>2+</sup> / HNO<sub>3</sub> descrito no **item 6.3**.

A **Figura 27b** apresenta os VC obtidos para o sistema resíduo / HCl : HNO<sub>3</sub> e observou-se 3 picos catódicos, sendo eles: 1- pico **A** (0,18V); 2- pico **B** (0,00V) e; 3- pico **C** (0,24 V). No ramo anódico, observou-se a presença de 4 picos sendo eles: 1- pico **D** (-0,12 v); 2- pico **E** (0,05V); 3- pico **F** (0,12V) e; 4- pico **G** (0,25V), portanto, comportamento similar aquele observado para o sistema Cu<sup>2+</sup> / HCl : HNO<sub>3</sub> descrito no **item 6.4**.

A similaridade foi atribuída à elevada concentração de óxidos/hidróxidos do metal Cu no resíduo proveniente de indústria de folheação a ouro. Este resíduo é proveniente da lavagem das peças: 1- iniciais de latão; 2- após deposição de Cu (em meio alcalino) e; 3- após deposição de fina camada de Cu (em meio ácido).



**Figura 27-** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg em soluções contendo: **a)** sistema resíduo / HNO<sub>3</sub>; **b)** sistema resíduo / HCl : HNO<sub>3</sub>;  $v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$ ;  $V_{\text{adicionado}} = 1000 \mu\text{L}$ .

### 6.7. Estudo do comportamento térmico (TG/DTG) do sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu eletrodepositado

Foi obtida curva TG para uma amostra anterior à eletrodeposição do Hg e do Cu para a verificação do comportamento térmico. A **Figura 28** curva **a)**, apresenta a curva TG obtida para o substrato de PtRh<sub>15%</sub> e, sugere, para o intervalo de 30-120°C, estabilidade térmica da amostra não havendo qualquer alteração significativa de massa.

Por outro lado, a curva TG apresentou ganho de massa lento de, no máximo 0,02% da massa inicial da amostra no intervalo de temperatura de 120-600°C. Este ganho de massa pôde ser atribuído à formação de óxidos e/ou a adsorção de N<sub>2</sub> sobre a superfície do substrato de PtRh<sub>15%</sub> no intervalo de 120-600°C.

Foi possível observar, também, na temperatura de 470°C uma pequena variação da massa possivelmente relacionada à fatores instrumentais.

A **Figura 28** curva **b)** apresenta a curva TG obtida para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu obtido conforme metodologia 5 (**item 5.2.5**) (remoção eletroquímica do Hg volume e posterior deposição de Cu sobre o eletrodo).

A curva TG não apresenta variação de massa significativa no intervalo de temperatura de 30-120°C, porém, para temperaturas no intervalo de 120-420°C, a curva TG revela etapa lenta de perda de massa de aproximadamente 0,03% do valor da massa inicial referente à remoção térmica do Hg e decomposição dos intermetálicos, PtHg, PtHg<sub>4</sub> e Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> em concordância aos resultados de XRD.

A **Figura 28** curva **b)**, ainda, permitiu observar uma queda da massa para a temperatura de 470°C, fato este, observado também (em menor

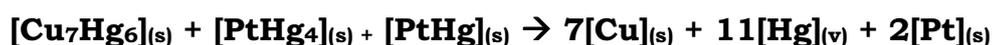
extensão) para o branco. Desta forma, permite-se sugerir, para este fato, variação instrumental e não efeitos relacionados à alterações de massa da amostra em estudo.

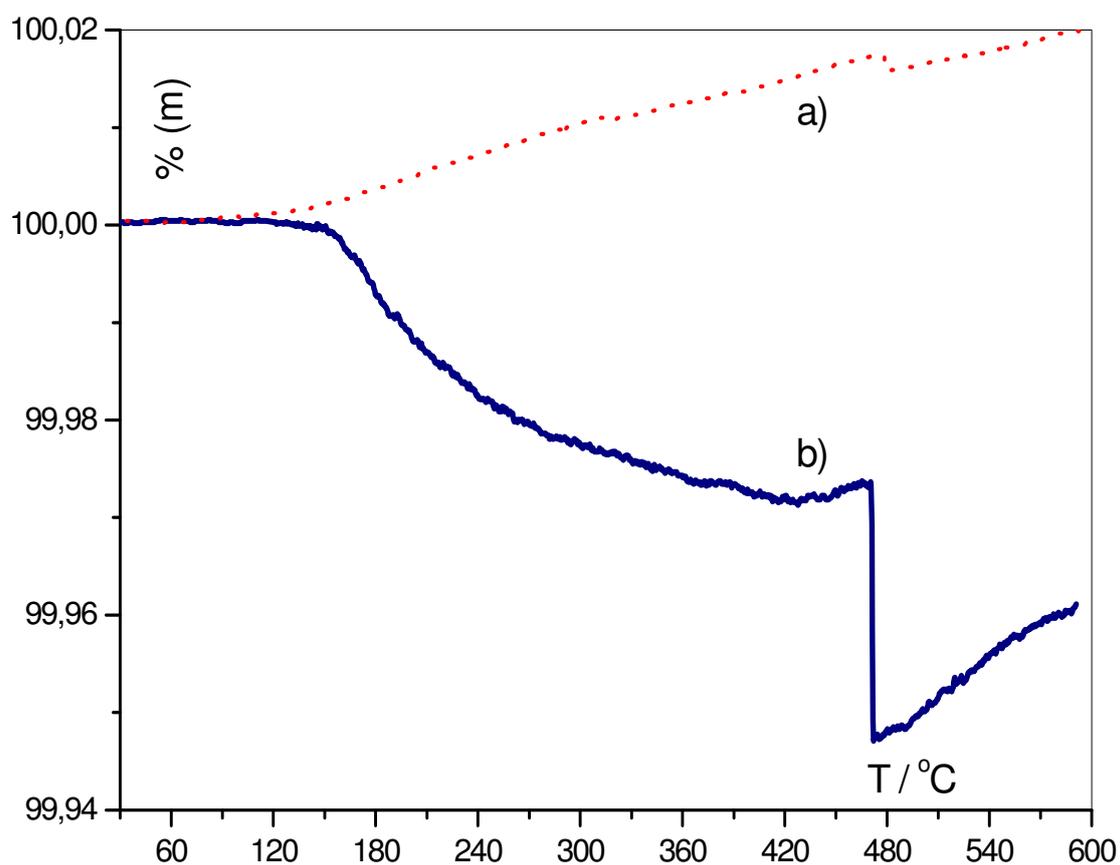
Para temperaturas superiores 420 °C a curva **b** permitiu observar ganho de massa de aproximadamente 0,02% atribuído à formação de óxidos de Cu sobre o substrato (em concordância aos resultados de XRD), possivelmente pela presença do oxigênio como contaminante no gás de purga. Este fato sugere que, para estudos futuros, deve-se empregar um sistema para a purificação do gás de purga.

As curvas DTA obtidas (não apresentadas) apresentaram comportamento similar às curvas obtidas para as amostras não submetidas ao contato com Hg e Cu eletrodepositados, ou seja, não evidenciaram eventos endotérmicos ou exotérmicos no intervalo de temperatura estudado.

A literatura sugere que, principalmente para o intermetálico Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> caracterizado para este sistema, a técnica termoanalítica DTA não apresenta sensibilidade adequada para a detecção dos eventos de decomposição térmica destes intermetálicos [39].

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas térmicas e de caracterização por difratometria de raios-X sugere-se a seguinte reação para a decomposição térmica:





**Figura 28-** Curvas TG obtidas para atmosfera dinâmica de  $N_2$  com vazão de gás de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  ( $30 - 600^\circ\text{C}$ ) para: a) substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub> (branco) e; b) substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu, cadinho de  $\alpha$ -alumina,  $m_{\text{amostra}} = 98,216 \text{ mg}$

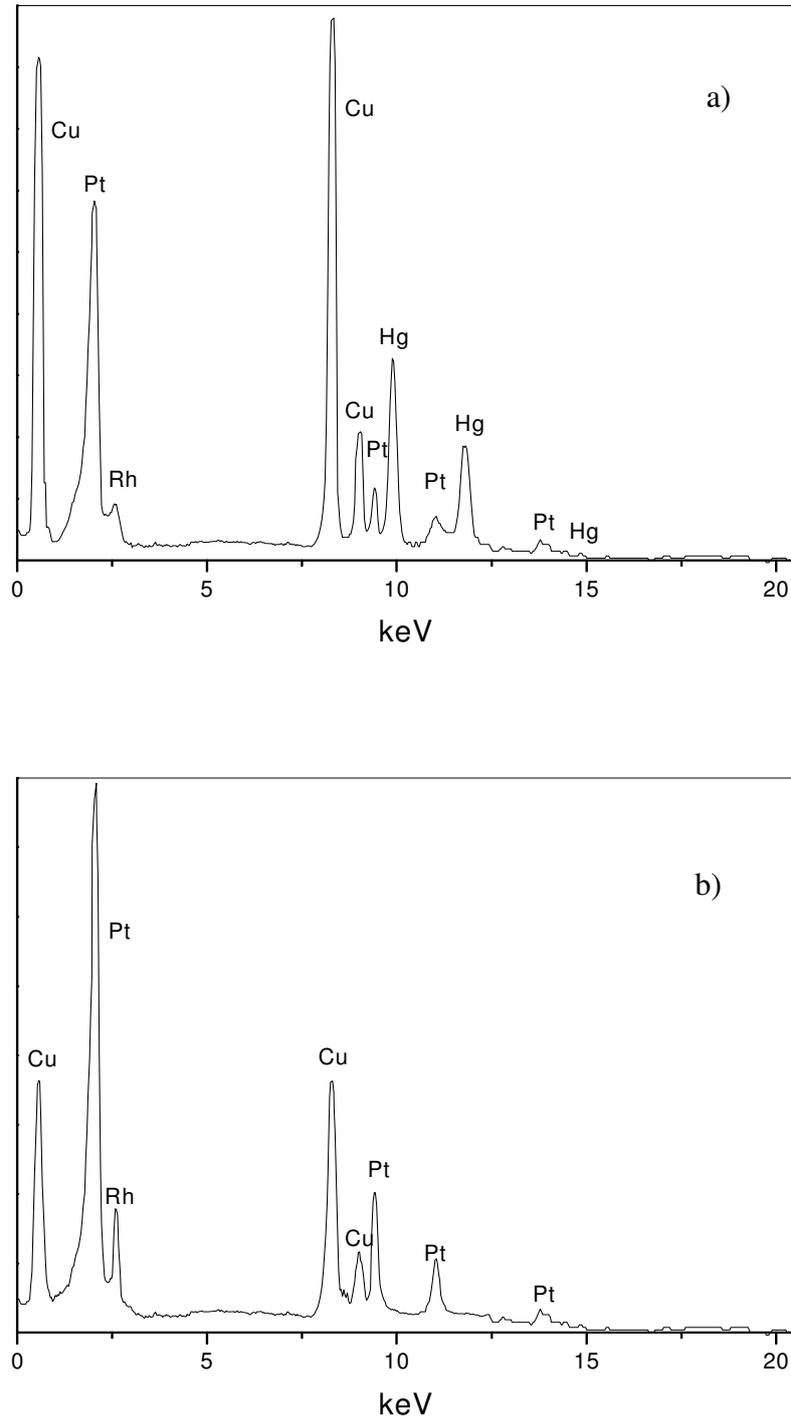
## 6.7.1. Análise de Superfície

### 6.7.1.1. Microanálise por EDX: amostra de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu aquecida a 600°C

A **Figura 29** apresenta os espectros de EDX obtidas para as amostras, anterior ao aquecimento (**Figura 29a**) e, posterior ao aquecimento à 600 °C (**Figura 29b**) obtidas para  $E_{\text{feixe}} = 25\text{keV}$  na ampliação de 200x.

O espectro de EDX apresentado na **Figura 29a** revela raias referentes aos elementos Cu, Pt, Rh e Hg, e permitiu ainda, observar raias intensas referentes ao elemento Cu sugerindo, desta forma, em concordância aos resultados apresentados de difratometria de raios X, a presença de um filme de intermetálicos do tipo Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub>, PtHg<sub>4</sub>, PtHg e Cu<sub>0.5</sub>Pt<sub>0.5</sub> recobrando a superfície do substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>.

Porém, por outro lado, a **Figura 29b** obtida para a amostra posterior ao aquecimento a 600°C quando comparada à **Figura 29a** permite observar o enriquecimento superficial em Pt e Rh e o decréscimo na intensidade das raias referentes ao Cu bem como a ausência de raias referentes ao elemento Hg, esse fato pode ser atribuído à reorganização superficial dos elementos posterior à remoção térmica do Hg.



**Figura 29-** Espectros de EDX obtidos na ampliação de 200x para: **a)** amostra anterior ao aquecimento a 600°C (presença de Cu eletrodepositado); **b)** posterior ao aquecimento à 600°C.  $t_{amostragem} = 300s$  e  $E_{feixe} = 25 keV$ .

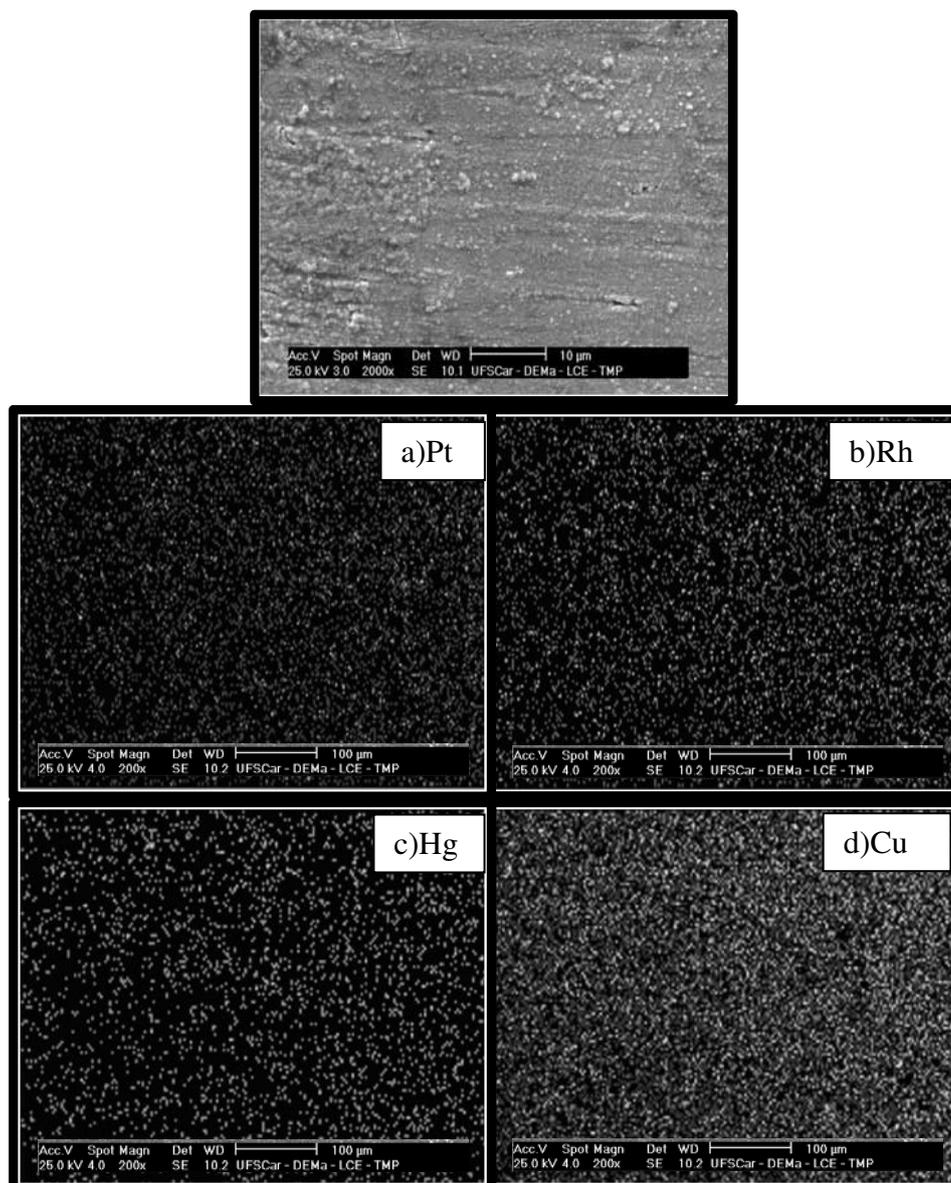
### 6.7.1.2. Microscopia eletrônica: SEM e mapeamento dos elementos para amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu aquecidas a 600 °C

A **Figura 30** apresenta as imagens SEM obtidas para as amostras anterior ao aquecimento à 600°C na ampliação de 2000x,  $t_{amostragem}$  de 300s e revela, uma superfície rugosa com material na forma de grânulos de dimensões micrométricas, revela, ainda, ausência de regiões de contornos de grão e orientações cristalográficas sobre o substrato.

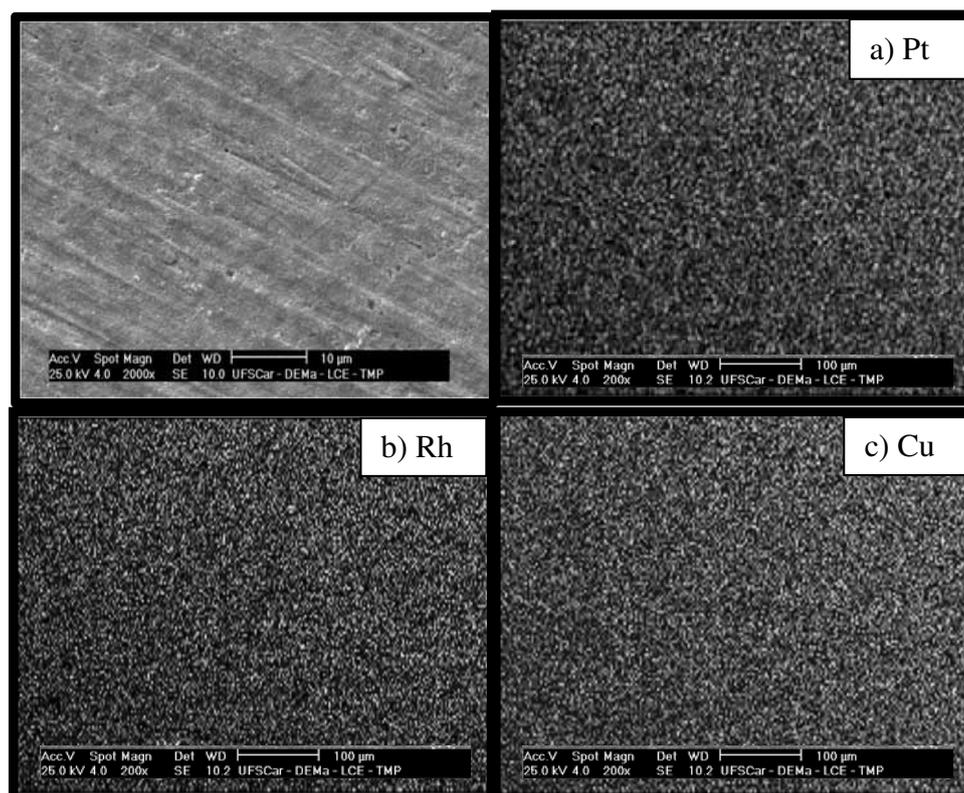
Os resultados de mapeamento de elementos (**Figura 30a-d**) sugerem uma distribuição homogênea para os elementos Pt, Rh e Cu, porém, para o elemento Hg, aparentemente, existem regiões de domínios bem definidos deste metal.

Por outro lado, a **Figura 31**, apresenta a imagem SEM obtida na ampliação de 2000x para a amostra posterior ao aquecimento à 600 °C e revela uma superfície lisa quando comparada à amostra anterior ao aquecimento (**Figura 31**), permitindo, ainda, observar orientações cristalográficas bem definidas e ausência das regiões de contorno de grão.

Os resultados de mapeamento de elementos apresentados nas **Figuras 32a-c** revelam, em concordância aos resultados de microanálise por EDX, apresentados nas **Figuras 29a-b (item 6.7.1.1)** o enriquecimento superficial em Pt e Rh quando comparado à amostra anterior ao aquecimento a 600°C.



**Figura 30-** Imagem SEM obtida para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu anterior ao aquecimento (ampliação de 2000x). mapeamento de elementos: a) Pt; b) Rh; c) Hg e d) Cu (ampliação de 200x).  $E_{\text{feixe}} = 25 \text{ keV}$ ;  $t_{\text{amostragem}} = 300\text{s}$



**Figura 31-** Imagem SEM obtida para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu posterior ao aquecimento (ampliação de 2000x). mapeamento de elementos: a) Pt; b) Rh; c) Hg e d) Cu (ampliação de 200x).  $E_{\text{feixe}} = 25 \text{ keV}$ ;  $t_{\text{amostragem}} = 300\text{s}$ .

### 6.7.1.3- Difractometria de raios X: Amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu aquecidas a 600°C

A **Tabela III** apresenta os resultados XRD obtidos para a amostra posterior ao aquecimento a 600°C e sugere a presença de óxidos de Cu(I) e Cu(II) bem como a presença do intermetálico CuPt<sub>7</sub> e Cu<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub>.

A presença de óxidos de Cu sobre o substrato está em concordância aos resultados de TG, pois, para valores superiores à 450°C, foi possível observar ganho de massa atribuído à oxidação do Cu presente sobre a superfície resultado da decomposição do intermetálico Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub>

**Tabela III-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras submetidas à aquecimento a 600°C; Radiação: Cu<sub>Kα</sub> = 1,5406 Å; intervalo 2θ = 4 a 70°.

<b>2θ</b>	<b>d<sub>calculado</sub></b>	<b>d<sub>observado</sub></b>	<b>composto</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
21,00	4,270	4,227	Cu <sub>2</sub> O	0	0	1
23,36	3,803	3,805	Rh	0	0	1
35,60	2,523	2,520	CuO	1	1	-1
38,80	2,321	2,319	CuO	1	1	1
40,15	2,253	2,244	Pt	1	1	1
46,68	1,951	1,944	Pt	0	0	2
50,08	1,829	1,820	Cu <sub>2</sub> Pt <sub>6</sub>	0	3	3
	1,828		CuPt <sub>7</sub>	0	3	3
68,20	1,380	1,374	Pt	0	2	2

\* calculado empregando-se conjunto de programas ACPAR

### **6.8. Estudo do comportamento térmico (TG/DTG) do sistema PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu eletrodepositado**

A **Figura 32** apresenta as curvas TG/DTG obtidas para as amostras obtidas pela metodologia 7 (**item 5.2.7**) para o processo de remoção térmica do Hg eletrodepositado e, conseqüente decomposição dos intermetálicos formados sobre o eletrodo de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu.

A curva TG revelou três etapas de variação de massa relacionadas à remoção térmica do Hg eletrodepositado, decomposição de intermetálicos e, posteriormente à formação de óxidos de Cu sobre o substrato metálico ao passo que a DTG sugere apenas, duas etapas de variação de massa.

A ausência de sinal na DTG referente à terceira etapa de variação de massa está, possivelmente, relacionada à cinética lenta de formação dos óxidos de cobre sobre a superfície do substrato em concordância aos resultados obtidos por meio de XRD.

A formação (lenta) de óxidos de cobre sobre o substrato é atribuída à existência de pequena quantidade de oxigênio como contaminante no gás de purga (N<sub>2</sub>) e a uma maior reatividade por parte do cobre frente ao oxigênio quando comparado aos demais metais presentes na liga.

A primeira etapa de perda de massa da curva TG, no intervalo de 30-220°C é atribuída à remoção térmica do Hg na fase volume e corresponde a uma variação de massa de aproximadamente 3,3% da massa inicial da amostra.

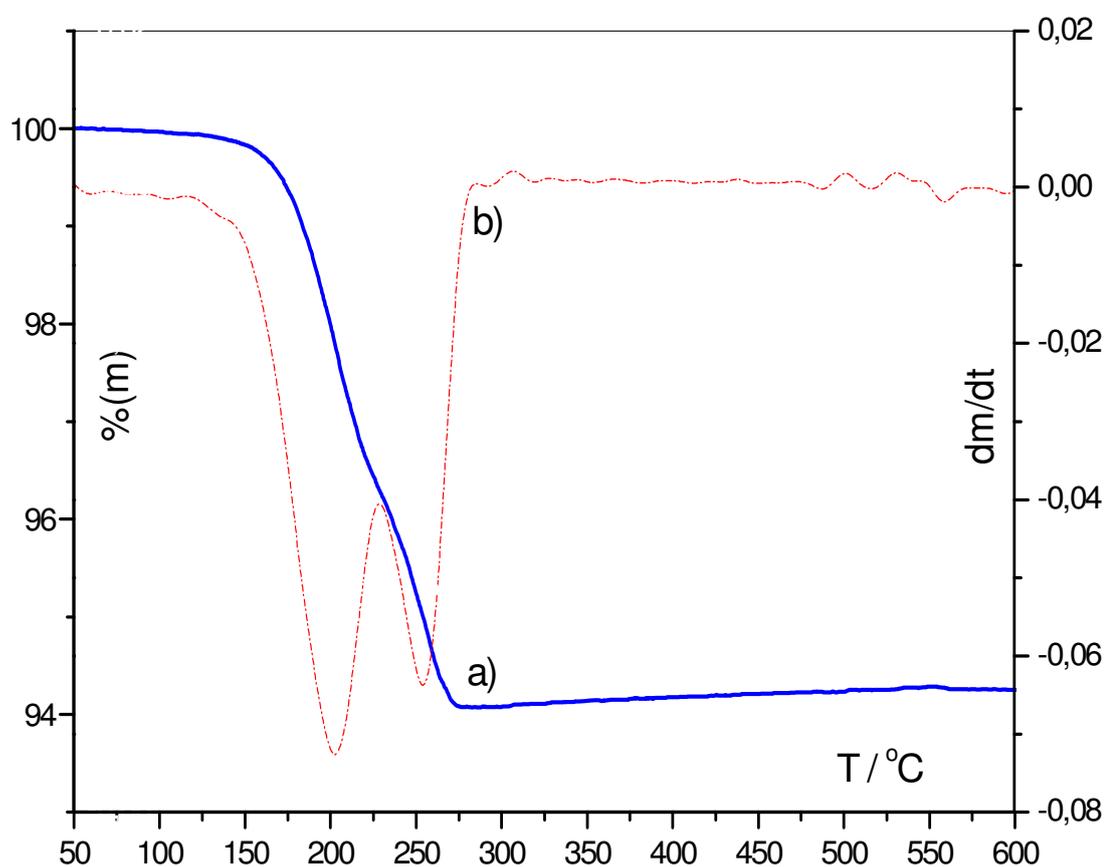
A curva TG revelou, ainda, uma segunda etapa de perda de massa superposta à primeira entre 220-270°C, com uma variação de massa correspondente de aproximadamente 1,0% da massa inicial da amostra. A

segunda etapa de perda de massa está, possivelmente associada à decomposição dos intermetálicos do tipo  $\text{Cu}_7\text{Hg}_6$ ,  $\text{PtHg}_4$  e  $\text{PtHg}$ .

Ao se estabelecer uma comparação entre o comportamento térmico do substrato de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg(volume)/Cu}$  e aquele para o substrato de  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg(volume)}$  [23] é possível verificar a ausência do desdobramento das etapas de perda de massa para a decomposição dos intermetálicos.

Para os sistemas anteriormente estudados  $\text{PtRh}_{10\%}\text{-Hg}$ ,  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg}$  e  $\text{PtRh}_{20\%}\text{-Hg}$  o desdobramento das etapas de perda de massa foi atribuído à existência do intermetálico  $\text{RhHg}_2$  que, por apresentar estrutura cristalina similar, induz a formação do  $\text{PtHg}_2$  e são decompostos termicamente após a decomposição do intermetálico  $\text{PtHg}_4$  [13, 23].

Para os substratos  $\text{PtRh}_{15\%}\text{Hg/Cu}$  e  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg(volume)/Cu}$  os resultados de difratometria de raios-X não indicaram a presença dos intermetálicos de  $\text{PtHg}_2/\text{RhHg}_2$  e, por este fato, muito possivelmente não há desdobramento na etapa de decomposição dos intermetálicos em concordância aos resultados apresentados na **Figura 32**.



**Figura 32-** a) Curva TG obtida para o sistema  $\text{PtRh}_{15\%}\text{-Hg(volume)/Cu: 30}$  a  $600^\circ\text{C}$ , razão de aquecimento =  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , vazão de  $\text{N}_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$ , cadinho de  $\alpha$ -alumina,  $m_{\text{amostra}} = 105,229 \text{ mg}$ . b) Curva derivada (DTG) da curva TG

### 6.8.1. Análises de Superfície

#### 6.8.1.1. Difractometria de raios-X: Amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu

A **Tabela IV** apresenta os resultados de XRD para o substrato metálico de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu e em concordância aos resultados apresentados nas tabelas I e II porém, para esta condição apresenta raias referentes ao Hg além daquelas relacionadas à Pt presentes no substrato.

Os resultados permitiram, ainda, observar a presença do intermetálico Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> (várias raias) em concordância aos resultados apresentados na **Tabela II** e a ausência de raias referentes aos intermetálicos PtHg<sub>2</sub> e RhHg<sub>2</sub>

**Tabela IV-** Caracterização físico-química dos compostos formados para as amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu (método 7); Radiação: CuK $\alpha$  = 1,5406 Å; intervalo 2 $\theta$  = 4 a 70°.

2 $\theta$	d <sub>calculado</sub> *	d <sub>observado</sub>	composto	h	k	l
21,30	4,200	4,192	PtHg	0	1	0
31,65	2,825	2,827	Hg	1	1	1
36,70	2,440	2,450	Cu <sub>7</sub> Hg <sub>6</sub>	2	5	1
40,17	2,270	2,266	Pt	1	1	1
41,30	2,185	2,187	PtHg <sub>4</sub>	0	2	2
43,10	2,105	2,107	Cu <sub>7</sub> Hg <sub>6</sub>	0	2	4
50,28	1,812	1,818	Cu <sub>7</sub> Hg <sub>6</sub>	1	1	5
68,20	1,382	1,379	Pt	0	2	2

\* calculado empregando-se conjunto de programas ACPAR

## 7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir do estudo do comportamento eletroquímico e das técnicas de caracterização de superfície permitiram sugerir que:

- 1- Os pares de picos **A** e **E** para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  e **A** e **G** para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  apresentam controle adsorptivo e inicialmente foram atribuídos à deposição e a oxidação respectivamente de um filme de Cu (Cu-UPD) sobre o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg;
- 2- O par de picos **C** e **D** para ambos os sistemas estudados foram atribuídos à deposição e a oxidação do Cu (Cu-OPD) sobre o substrato;
- 3- Os picos **E** e **F** para o sistema  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$  apresentaram controle difusional e foram atribuídos à processos em solução associados à presença de cloretos em solução;
- 4- Similaridade entre os VCs obtidos para os sistemas resíduo/ $\text{HNO}_3$  e  $\text{Cu}^{2+} / \text{HNO}_3$  bem como os sistemas resíduo/ $\text{HCl} : \text{HNO}_3$  e  $\text{Cu}^{2+} / \text{HCl} : \text{HNO}_3$ .
- 5- Os resultados de EDX, SEM, Mapping e XRD para as amostras obtidas via VC permitiram constatar a presença do Hg e do Cu distribuídos pela superfície do substrato metálico e, desta forma, sugerir reações em estado sólido entre o Cu eletrodepositado e os intermetálicos PtHg<sub>2</sub>/RhHg<sub>2</sub> para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg e;

6- Reação em estado sólido entre o Cu e o Hg eletrodepositados para o substrato amostra de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu para a formação do intermetálico do tipo Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> para a deposição concomitante de Hg e Cu;

Os resultados obtidos a partir do estudo do comportamento térmico e das técnicas de caracterização de superfície permitiram sugerir:

- 1- Uma etapa lenta de perda de massa associada a decomposição dos intermetálicos PtHg, PtHg<sub>4</sub> e Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> caracterizados via XRD para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu;
- 2- Ganho de massa de 450 a 600 °C atribuído a formação de óxidos de Cu em concordância aos resultados de XRD para as amostras de PtRh<sub>15%</sub>-Hg/Cu;
- 3- A presença de fases intermetálicas após aquecimento a 600 °C do tipo Cu<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub> e CuPt<sub>7</sub> foram confirmadas via XRD e sugerem reações em estado sólido entre o Cu proveniente da decomposição térmica do Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub> e a Pt;
- 4- Para o substrato de PtRh<sub>15%</sub>-Hg(volume)/Cu a curva TG apresentou duas etapas de perda de massa atribuídas à remoção térmica do Hg volume e a decomposição térmica dos intermetálicos Cu<sub>7</sub>Hg<sub>6</sub>, PtHg<sub>4</sub> e PtHg.

## REFERÊNCIAS

- 1 GOLUNSKI, S. Why use platinum in catalytic converters? **Platinum Metals Review**, London, v. 51, n. 3, p.162, 2007.
- 2 HEBEN, M. J. et al. Preparation of STM tips for *in situ* characterization of electrodes surfaces. **Journal Microscopy**, Oxford, v. 152, n. 3, p. 651-661, 1998.
- 3 CHEN, Z. F. et al. Fabrication and characterization of tips for electrochemical scanning tunneling microscopy. **Electroanalysis**, Schauenheim, v. 6, p. 672-676, 1994.
- 4 TA INSTRUMENTS. **Catalog**: model SDT 2960. New Castle, 1997. p. 1-11.
- 5 HORGARTH, M. P. et al. Catalysis for low temperature fuel cells. **Platinum Metals Reviews**, London, v. 46, n. 1, p. 146-164, 2001.
- 6 QUINN, T. J. New techniques in the manufacture of platinum-iridium mass standards. **Platinum Metals Review**, London, v. 30, n. 2, p. 74-79. 1986.
- 7 BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES. **International prototype of the kilogram**. Disponível em: <[www.bipm.org/en/scientific/mass/prototype.html](http://www.bipm.org/en/scientific/mass/prototype.html)>. Acesso em: 21 abr. 2013.
- 8 CUMPSON, P. J.; SEAH, M. P. Stability of references masses.3. Mechanism and long-term effects of mercury contamination on platinum-iridium mass standards. **Metrologia**, Bristol, v. 5, n. 31, p. 375-388, 1995.
- 9 MALLAT, T. et al. Bulk alloy formation during metal-ion poisoning of palladium. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 69, n. 1, p. 85-95, 1991.
- 10 DUNLEAVY, J. Mercury as a catalyst poison. **Platinum Metals Review**, London, v. 50, n. 3, p.156, 2006.
- 11 AFFROSSMAN, S. et al. Investigation of the poisoning of platinum group catalytic by thermal desorption. **Transactions of the Faraday Society**, Cambridge, v. 64, n. 10, p. 2856-2863, 1968.
- 12 FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. Fluxos de mercúrio gasoso na bacia do Rio Negro. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 117, p. 62-69, 2001.
- 13 FERTONANI, F. L. **Preparo e caracterização de filmes finos de mercúrio com substratos de platina, platina-irídio e platina-ródio**. 1996. 251 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.
- 14 FERTONANI, F. L. et al. Contribution to the study of the reaction of mercury with platinum and platinum-iridium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 265, p. 151-161, 1995.

- 15 FERTONANI, F. L. et al. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, Laussane, v. 349, n. 341, p. 147-154, 1999.
- 16 IONASHIRO, E. Y. et al. Estudo das reações em estado sólido na interface metálica Pt-Rh<sub>30%</sub> com Hg eletrodepositado. **Revista de Iniciação Científica**, São Paulo, v. 2, p. 365-375, 2000.
- 17 IONASHIRO, E. Y. et al. Estudo das reações em estado sólido na interface metálica Pt-Rh<sub>30%</sub> com Hg eletrodepositado. **Revista de Iniciação Científica**, São Paulo, v. 2, p. 365-375, 2000.
- 18 CUMPSON, P. J.; SEAH, M. P. Stability of references masses.3. Mechanism and long-term effects of mercury contamination on platinum-iridium mass standards. **Metrologia**, Bureal, v. 5, n. 31, p. 375-388, 1995.
- 19 MILARÉ, E. et al. Preparacion e caracterizacion de microelectrodos de mercurio depositado sobre el rodio. In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, 13., 1998, Viña del Mar. **Resúmenes...** Viña del Mar: Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 1998. p. 140.
- 20 FERTONANI, F. L. et al. Estudo eletroquímico e termoanalítico do sistema Rh-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 11., 1999, Maragogi. **Anais...** Maragogi: UFAL, 1999. p. 419.
- 21 MILARÉ, E. et al. Contribution to the study of the solid state reaction of mercury with pure rhodium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 59, n. 3, p. 617- 624, 2000.
- 22 FERTONANI, F. L. et al. Estudo do comportamento eletroquímico dos Sistemas Rh-Hg E Ir-Hg empregando-se a técnica de voltametria cíclica. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 10., 1998. Rio Claro. **Resumos...** São Paulo: UNESP/CNPq/PIBIC, 1998. p. 54.
- 23 TURQUETTI, J. R. **Estudo das reações em estado sólido entre a liga de composição Pt-Rh 85 : 15 % (m/m) e Hg.** 2004. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 24 MILARÉ, E. et al. Contribuição para o estudo dos eletrodos de Ir em meio de KNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>/Hg(I). **Portugaliae Electrochimica Acta**, Aveiro, v. 21, p. 155-169, 2003.
- 25 MILARÉ, E. et al. The influence of metallic oxides formed by repetitive cyclic voltammetry of Ir-Hg system. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Aveiro, v. 21, p. 69-78, 2003.

- 26 TURQUETTI, J. R.; SOUZA, G. R.; FERTONANI, F. L. Estudo do comportamento eletroquímico de soluções ácidas (HCl e HNO<sub>3</sub>) contendo Cu(II). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 16., 2007. Águas de Lindóia. **Resumos**... São Paulo: USP/CNPq, 2007. p. 232-234.
- 27 FERTONANI, F. L. et al. Preparación y caracterización de microelectrodos de mercurio electrodeado sobre Pt y sus aleaciones, In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, 12., 1996, Merida. **Resúmenes**... Merida: Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 1996. p. 416.
- 28 FERTONANI, F. L. et al. Estudo termoanalítico das reações em estado sólido entre Pt e suas ligas com Hg. In: ENCONTRO DE ANÁLISE TÉRMICA, 1., 1996, Alfenas. **Resumos**... São Paulo: Associação Brasileira de Química, 1996. p. 45.
- 29 SOUZA, G. R. et al. Estudo do sistema Pt-Rh 80:20%(m/m)-Hg empregando técnicas de voltametria cíclica e análise térmica. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Resumos**... Londrina: UEL, 2005. p. 1-3. 1 CD-ROM.
- 30 IONASHIRO, E. Y. et al. Thermogravimetry (TG) applied to the study of the reaction of mercury with platinum-rhodium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 383, p. 153-160, 2002.
- 31 FERTONANI, F. L. et al. Preparación y caracterización de microelectrodos de mercurio electrodeado sobre Pt y sus aleaciones. In: CONGRESO IBEROAMERICANO y ENCUESTRO VENEZOLANO DE ELECTROQUÍMICA, 12., 1996, Merida. **Resúmenes**... Merida: Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 1996. p. 416.
- 32 FERTONANI, F. L. et al. Microelectrodos: liga Pt-Rh<sub>(10%)</sub> como substrato para microelectrodos de mercúrio. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 4., 1992, Araçatuba. **Resumos**... São Paulo: UNESP/CNPq/PIBIC, 1992. p. 234.
- 33 FERTONANI F. L. et al. Electrodeposited thin mercury films on Pt-Ir alloy electrodes. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 349, n. 1-2, p. 147-154, 1999.
- 34 FERTONANI F. L. et al. Contribution to the study of the reaction of mercury with platinum-iridium alloy. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 265, p. 151-161, 1995.
- 35 MILARÉ, E. et al. Contribution to the study of the solid-state reaction of mercury with pure rhodium. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 59, n. 3, p. 617-624, 2000.
- 36 ARVIA, J. et al. Complex processes related to early stages of mercury electrodeposition on Pt electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 33, n. 8, p. 1031-1037, 1988.

- 37 KOUNAVES, S. P. et al. An iridium based mercury-film electrode. 1. Selection of the substrate and preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 216, n. 1/2, p. 53-69, 1987.
- 38 BERTHGE, H. et al. (Ed.). **Materials science monographs**: electron microscopy in solid state physics. Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 175.
- 39 MASSALSKI, T. B. et al. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1990. v. 3.
- 40 CHANDLER, J. A. X-ray microanalysis in the electron microscope In: GLANERT, A. M. (Ed.). **Practical methods on electron microscopy**. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- 41 LAWES, G. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- 42 IONASHIRO, E. Y. **Estudo térmico e eletroquímico das reações em estado sólido na interfase metálica dos sistemas Pt-Rh / Hg, empregando a liga de composição Pt-Rh 70 : 30% (m/m)**. 2003. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 43 MILARÉ, E. et al. Estudo termoanalítico e eletroquímico da influência do teor de Ir na reatividade da Pt frente ao Hg eletrodepositado. Parte I: Pt-Ir<sub>(30%)</sub>/Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3., 2002, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: ABRATEC, 2002. p. 14.
- 44 SOUZA, G. R. et al. Termogravimetria (TG) aplicada ao estudo da reação em estado sólido do Hg com a platina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3., 2002, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: ABRATEC, 2002, p. 12.
- 45 TURQUETTI, J. R. et al. Estudo do comportamento eletroquímico do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub>-Hg. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 13., 2002, Araraquara. **Anais...** Araraquara: Instituto de Química/UNESP, 2002. p. 235-237. 1 CD ROM.
- 46 TURQUETTI, J. R. et al. Contribution to the electrochemical study of behavior of Pt-Rh<sub>15%</sub> with electrodeposited Hg. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, 54., 2003, São Pedro. **Abstracts...** Araraquara: Instituto de Química/UNESP, 2003. p. 205.
- 47 TURQUETTI, J. R. et al. Estudo térmico e eletroquímico do sistema Pt-Rh<sub>15%</sub>-Hg. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43., 2003, Ouro Preto. **Resumos...** São Paulo: ABQ, 2003. p. 430.
- 48 ANDRADE, C. E. et al. Use of Hg-electroplated ultramicroelectrode for determining elemental sulphur in naphtha samples. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, Amsterdam, v. 2012, p. 265687/1-265687/7, 2012.

49 WELCHER, C.; OSTERYOUNG, J. Voltammetric characterization of small platinum-iridium based mercury film electrodes. **Analítica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 234, p. 275-284, 1990.

50 TURQUETTI, J. R. et al. Estudo do comportamento eletroquímico de eletrodo de Pt-Rh<sub>15%</sub> modificado com Hg na presença de Cu(II). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 15., 2005, Londrina. **Anais...** Londrina: UEL, 2005. p. 648-650. 1 CD-ROM.

51 REDAÇÃO J. L. **Aljoias gera R\$ 30 milhões em negócios**. Disponível em: <[http://www.jlmais.com/index.php?option=com\\_k2&view=item&id=103403:aljoias-gera-r\\$-30-milh%C3%B5es-em-neg%C3%B3cios&Itemid=143](http://www.jlmais.com/index.php?option=com_k2&view=item&id=103403:aljoias-gera-r$-30-milh%C3%B5es-em-neg%C3%B3cios&Itemid=143)>. Acesso em: 21 abr. 2013.

52 MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. 2003. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

53 VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. São Paulo: Páginas & Letras, 2000.

54 DELBIANCO, G. A. B. **Propriedades físico-químicas de vidrados cerâmicos preparados com rejeitos galvânicos atuando como corantes**. 2004. 82 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

55 MARTINS, M. E.; SALVAREZZA, R. C.; ARVIA, A. J. Early stages of copper electrodeposition on columnar structured platinum electrodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 37, n. 12, p. 2203-2207, 1992.

56 CORREIA, A. N.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electrocrystalization of Cu and Hg on Pt ultramicroelectrodes. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 5, n. 3, p. 173-177, 1994.

57 MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N. Copper electrodeposition on Pt(111) in the presence of chloride and (bi)sulfate: rotating ring-Pt(111) disk electrode studies. **Langmuir**, Washington, v. 11, p. 4098-4108, 1995.

58 MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. Effect of anions on the underpotential deposition of Cu on Pt (111) and Pt(100) surfaces. **Langmuir**, Washington, v. 9, p. 580-590, 1992.

59 VARGA, K.; ZELENAY, P.; WIECKOWSKY, A. Adsorption of anions on ultra-thin metal on single crystal electrodes. **Journal Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 330, p. 453-467, 1992.

60 FERREIRA, A. C. **Estudos de formação e redução eletroquímica de sub e monocamada de PtOH e PtO sobre a superfície de platina policristalina.** 1991. 184 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.