

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

*CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE BAURU*

*FACULDADE DE CIÊNCIAS*

*DEPARTAMENTO DE QUÍMICA*

**Monografia**

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO  
POR ÍONS DE MERCÚRIO E FORMAÇÃO DO  
AMÁLGAMA Hg-Al: IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E  
CINÉTICA DE REAÇÃO.**

I. A. Ferreira<sup>1</sup>; A. R. de Souza<sup>1</sup>

1-Departamento de Química – Universidade Estadual Paulista - UNESP

Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 3-14 – CEP: 17033-360 – Bauru - SP – Brasil

Telefone: (14) 3103-6-88 – Fax: (14) 3103-6099 – Email: arobinso@fc.unesp.br

BAURU - SP

2015



## TRABALHOS PUBLICADOS

- 2013- Congresso De Iniciação Científica  
XXV Congresso De Iniciação Científica  
Estudo Da Reação De Superfície Entre Íons De Mercúrio E Alumínio Metálico  
Unesp- Bauru
- 2013- Semana Da Química  
VIII Semana Da Química  
Estudo Da Ativação Da Superfície De Alumínio Por Íons De Mercúrio  
Local: Departamento De Química Da Fc/Unesp  
Unesp- Bauru
- 2013- 36ª Reunião Anual Da Sociedade Brasileira De Química  
Sociedade Brasileira De Química  
Ativação Da Superfície De Alumínio Por Íons De Mercúrio E Estudo Da Amálgama Al-Hg  
Local: Centro De Convenções Do Hotel Monte Real Resort  
Águas De Lindóia – Sp
- 2014- Eba 10  
10º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção  
Estudo Da Ativação Da Superfície De Alumínio Por Íons De Mercúrio E Formação Do Amálgama Hg(Al): Identificação Do Produto E Cinética Da Reação  
Local: Casa Grande Hotel Resort & Spa  
Unifesp  
Guarujá- Sp

2014- XXVI Congresso De Iniciação Científica Da Unesp

Estudo Da Ativação Da Superfície De Alumínio Por Íons De Mercúrio:  
Identificação Do Produto E Cinética De Reação.

Local: Fundeb

Unesp - Bauru

2014- Abal

6º Congresso Internacional Do Alumínio

Estudo Da Ativação Da Superfície De Alumínio Por Íons De Mercúrio E  
Formação Do Amálgama Hg-Al: Identificação Do Produto E Cinética De Reação.

Local: Centro De Exposições Imigrantes

São Paulo-Sp

RESUMO: A ativação de superfície de alumínio possui os mais variados propósitos como, por exemplo, a busca pelo mecanismo da ativação da superfície e os produtos da corrosão por íons de mercúrio. O objetivo deste trabalho é estudar a reatividade da superfície do alumínio metálico quando ativada por íons de mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ), com a conseqüente formação de um amálgama de Al-Hg. São apresentados resultados da cinética da reação através da medida da variação da massa com o tempo do produto formado na corrosão do Al por íons Hg, e análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) comprovando que o produto da reação entre o amálgama, localizado na superfície, e o oxigênio atmosférico é o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Hidróxido de Alumínio). Os resultados indicam também que a cinética da reação entre o amálgama (Hg-Al) e o oxigênio atmosférico é de primeira ordem e alcança uma região onde não ocorre mais a formação do produto.

PALAVRAS-CHAVE: Ativação de superfície, amálgama de Hg-Al, cinética de reação.

ABSTRACT: The activation of aluminum surface has the most various purposes as for example the search for the surface activation mechanism and the corrosion products by mercury ions. The objective of this work is to study the reactivity of the surface of aluminum metal when activated by mercury ions ( $\text{Hg}^{2+}$ ), with the consequent formation of an Al-Hg amalgam. Results demonstrate that the kinetics of the reaction, by measuring the mass change with time of the corrosion product formed between Al and Hg, and analysis by infrared spectroscopy (IR) that the product of the reaction between the amalgam, located on the surface, and the atmospheric oxygen is  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminum hydroxide). The results also indicate that the kinetics of the reaction between the amalgam (Hg-Al) and atmospheric oxygen is of first order and reach a region where there is no more formation of product.

KEYWORDS: Surface activation, amalgam Hg-Al, reaction kinetics.

## INTRODUÇÃO

A ativação de superfícies de Alumínio (Al) é um tema que vem sendo estudado pela comunidade científica com os mais variados propósitos como, por exemplo, a busca pelo mecanismo da ativação da superfície<sup>1</sup> e estudos de corrosão por íons de mercúrio<sup>2</sup>.

Átomos e moléculas podem interagir com superfícies através da adsorção física e/ou química. Na adsorção física a interação entre o adsorbato e o substrato é do tipo van der Waals (interações do tipo dispersão ou dipolar), possuem um longo alcance e são relativamente fracas; da mesma ordem de magnitude da entalpia de condensação. Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para levar a quebras das ligações químicas nas moléculas ou modificações na posição relativa dos seus átomos constituintes. De acordo com Atkins e de Paula (2011) na adsorção química as interações são mais intensas e podem levar a quebras das ligações químicas nas moléculas. Este tipo de interação pode levar à formação de ligações covalentes entre o adsorbato e o substrato e apresenta entalpias de adsorção da ordem de  $-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No processo de adsorção, tanto física como química, as partículas do adsorbato e do substrato estão em equilíbrio dinâmico e a fração de cobertura da superfície depende, por exemplo, no caso de um gás, da sua pressão. A variação da fração de cobertura,  $\theta$ , com a pressão, a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção. O modelo mais simples de isoterma, denominada isoterma de Langmuir, é baseada em três suposições:

- a) A adsorção ocorre numa única camada,
- b) Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme e
- c) A adsorção de uma partícula é independente da ocupação de um sítio vizinho, isto é, não existe interação entre as partículas.

Outras isotermas foram propostas e novos modelos foram desenvolvidos como, por exemplo, a isoterma de Freundlich que incorpora o papel das interações entre as partículas do substrato durante o processo de adsorção. A isoterma de Freundlich é representada pela equação abaixo.

$$\theta = c_1 p^{1/c_2} \quad (01)$$

Onde  $c_1$  e  $c_2$  são constantes (supondo que a entalpia de adsorção varie linearmente com a pressão) e  $p$  a pressão do gás.

Outro aspecto de grande importância nesta área de estudos é a obtenção de sistemas para a geração de hidrogênio como alternativa aos combustíveis fósseis<sup>3-6</sup>.

Recentemente Huang e colaboradores<sup>3</sup> estudaram a produção de gás hidrogênio ( $H_2$ ) a partir da hidrólise de alumínio em água na presença de amalgama de Hg(Zn). Os resultados indicaram que na presença de amalgama de Hg ou Zn a hidrólise do Al com água produz  $H_2$  numa quantidade considerável á temperatura ambiente com uma produção máxima de  $43,5 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}\text{cm}^2$  á temperatura de  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  para o caso do Al na presença de amalgama de Zn.

A energia de ativação aparente,  $E_a$ , calculada para a hidrólise do Al na presença de Hg e Zn foram iguais a  $74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $43,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. O valor para a  $E_a$  foi calculada considerando que a velocidade da reação,  $k$ , pudesse ser obtida a partir dos 10 minutos iniciais do gráfico de evolução de  $H_2$  com a passagem do tempo de reação. No entanto algumas questões permaneceram em aberto, ou são pouco conclusivas como, por exemplo, a identificação da constante de velocidade de reação sem a consideração inicialmente adotada e também um esclarecimento maior sobre o mecanismo da reação. Outro aspecto a ser considerado diz respeito à identificação do produto de reação formado. No trabalho de Huang e colaboradores<sup>3</sup>, o produto foi obtido dentro de um reator na presença de água, do Al e do amálgama Hg(Zn). Acreditamos que uma análise posterior seja necessária para a melhor identificação do produto formado e que deva ser feita num ambiente livre de água.

A superfície de alguns metais como, por exemplo, o Alumínio (Al) é protegida contra a corrosão por uma fina camada de óxido de alumínio da ordem de 20-50 Å formada logo após a exposição da superfície à atmosfera, como demonstram os trabalhos de Pryor et al (1974). O contato da superfície de Al com átomos de Mercúrio ( $Hg^{2+}$ ) pode levar à ativação da superfície retirando inicialmente a camada de óxido, a oxidação do Al para  $Al^{3+}$  e redução do  $Hg^{2+}$  para Hg e posterior formação de óxido de Al com o oxigênio atmosférico.

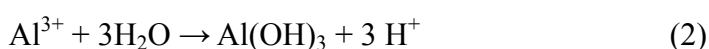
A Velocidade (instantânea) de uma reação química pode ser representada pela velocidade de formação de um dos produtos, e para a reação  $A + 3B \rightarrow C + 2D$ , pode ser representada pela equação:

$$1/2d[D]/dt = d[C]/dt = d[A]/dt = 1/3d[B]/dt \quad (02)$$

Podemos então determinar a velocidade de formação de um produto de reação medindo a variação de concentração de uma espécie como uma função do tempo de reação

A corrosão eletroquímica da superfície do alumínio (amalgam corrosion) ocorre quando átomos de mercúrio e alumínio formam um amálgama.

A corrosão galvânica da superfície do alumínio ocorre quando íons  $Hg^{2+}$  entram em contato com Al metálico em solução aquosa. O mecanismo proposto para esta reação é composto das equações abaixo:



Nesta reação de corrosão do Al ocorre a formação de Hg metálico a partir de  $Hg^{2+}$ . Este fato foi confirmado por análises do espectro de EDX demonstrando a presença de partículas metálicas (gotas) de Hg que aumentam de número e tamanho à medida que a reação se processa<sup>1</sup>.

O objetivo deste trabalho é estudar a reatividade da superfície do alumínio metálico quando ativada por íons de mercúrio ( $Hg^{2+}$ ), com a consequente formação de um amálgama de Al-Hg e a produção de hidrogênio gasoso. São apresentados resultados da cinética da reação através da medida da variação da massa com o tempo do produto formado na corrosão do  $Al^0$  por íons  $Hg^{2+}$ , e análise por espectroscopia na região do infravermelho (IR) comprovando que o produto da reação entre o amálgama, localizado na superfície, e o oxigênio atmosférico é o  $Al_2O_3$  (Óxido de Alumínio), propor um mecanismo de reação através da determinação da razão entre o número de moles de Al que reagem com os íons  $Hg^{2+}$ . A partir da determinação desta razão podemos determinar, aproximadamente, o número de átomos de Al que reagem com os átomos de



Hg a assim propor uma das etapas do mecanismo de ativação da superfície de Al. Os resultados indicam também que a cinética da reação entre o amálgama (Hg-Al) e o oxigênio atmosférico é de primeira ordem e alcança uma região onde não ocorre mais a formação do produto.

## METODOLOGIA

Na tentativa de encontrarmos uma metodologia adequada e com uma reprodutibilidade favorável para o estudo da ativação da superfície de alumínio com íons de mercúrio, buscamos alguns autores que de algum modo tratassem sobre tal tema.

Primeiramente julgamos que a metodologia utilizada por Gentil (2011) poderia nos apresentar um resultado interessante. Tal metodologia consiste no seguinte: com uma placa de alumínio de pureza de 99,99% com área de 1 cm<sup>2</sup> e espessura 0,5 mm, polia-se a parte na qual seria adicionada a solução aquosa de cloreto de mercúrio 0,1 M (HgCl<sub>2</sub>) e, em seguida, adiciona-se uma gota (~0,05 mL) da solução, deixando reagir por um determinado tempo. Após esse procedimento, lava-se a placa de alumínio com a solução e assim secamos a placa por completo utilizando um papel filtro. E com uma balança analítica pesamos sua variação de massa em um intervalo de um minuto até sua massa ficar constante. Realizado vários experimentos, com tempo de espera de 10, 20 e 30 minutos, analisando os gráficos acabamos por concluir que os mesmos não se comportavam de maneira semelhante.

Sendo assim, propõe-se em FERREIRA e SOUZA (2013) uma nova metodologia análoga à de Gentil, exceto por algumas características particulares, tal metodologia pode ser descrita como o seguinte: uma placa de alumínio metálico de 1,0 cm<sup>2</sup> de área com 1,0 mm de espessura com uma pureza em Al de 99% (cedida pela empresa ALCOA). A placa foi polida e em seguida lavada com água destilada. Sobre a placa foi depositada duas gotas (~0,10 mL) (Figura 3), de uma solução aquosa de cloreto de mercúrio 0,1 M (HgCl<sub>2</sub>) em pH igual a 4,0. A superfície de Al e a gota foram mantidas em contato por 30 minutos. Ao final desse tempo a superfície foi lavada com água destilada e posterior secagem. Anotamos a variação de massa como uma função do tempo de reação numa balança analítica (Shimadzu, modelo AUY220). O experimento foi repetido duas vezes. As anotações da formação do produto da reação foram realizadas, em intervalos de um minuto, em um tempo total de 60 minutos.

Esta metodologia, por sua vez, nos forneceu resultados com uma boa reprodutibilidade no estudo da ativação da superfície de alumínio e foi possível

identificar as três etapas da reação entre o amálgama de Al-Hg e o oxigênio atmosférico, tais como descritas acima.

Abaixo apresentamos os resultados da metodologia proposta por FERREIRA e SOUZA (2013) (Figura 1) e os resultados da metodologia proposta por GENTIL (2011) (Figura 2).

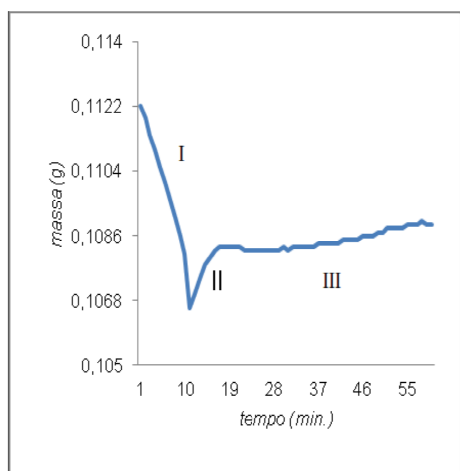


Figura 1

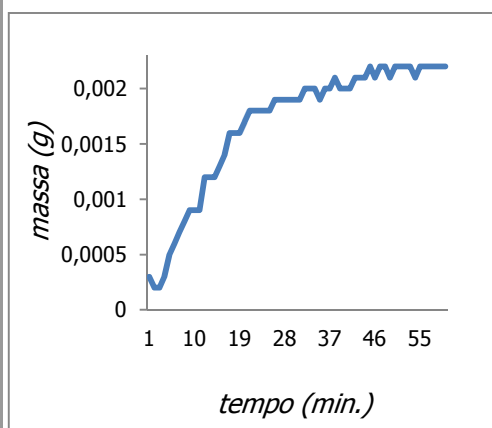


Figura 2

Observando tais resultados, claramente notamos que a metodologia proposta por FERREIRA e SOUZA (2013) obteve uma maior reprodutibilidade.

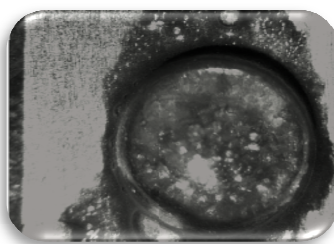


Figura 3. Superfície de Al em contato com  $HgCl_2$ .

Na Figura 3 podemos notar a formação de um gás que supomos seja o gás hidrogênio. Nesta etapa ocorre também a formação de Hg metálico que forma o amálgama com o Al e de acordo com Mondolfo (1976) (2006) a solubilidade do Al no Hg é pequena (0,003 wt.% de Al).

Na Figura 4 apresentamos o produto formado na reação, após a placa ser lavada e seca. Este produto é um pó branco e quebradiço e é formado por pequenas “colunas”, de tamanho micrométrico, ligadas entre si formando uma estrutura, da ordem de um milímetro.

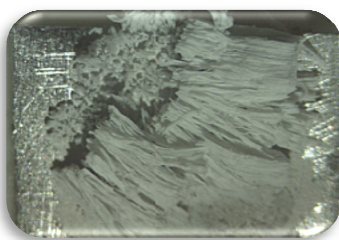


Figura 4. Produto formado na reação.

Na Figura 5 podemos visualizar a formação de pequenas “esferas”, da ordem de alguns micrometros de diâmetro, de Hg metálico. Estas pequenas esferas são formadas quando da exposição da superfície de Al à solução de  $\text{HgCl}_2$ . É interessante notar que no processo global o Hg é reduzido a Hg metálico com o aparecimento das esferas metálicas. As esferas de Hg podem ser visualizadas dentro dos quadrados amarelos na figura.

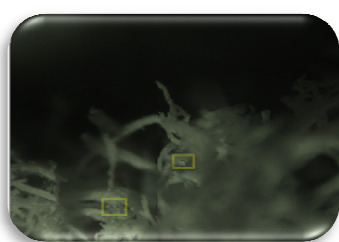


Figura 5. Formação de Hg metálico.

Esta metodologia, por sua vez, nos forneceu resultados com uma boa reprodutibilidade no estudo da ativação da superfície de alumínio e foi possível identificar as três etapas da reação entre o amalgama  $\text{Hg(Al)}$  e o gás Oxigênio atmosférico ( $\text{O}_2$ ). Na Figura 6 apresentamos os resultados da metodologia proposta por

Ferreira e Souza onde podem ser visualizadas as diferentes regiões presentes na reação do  $\text{Al}^0$  com os íons  $\text{Hg}^{2+}$ .

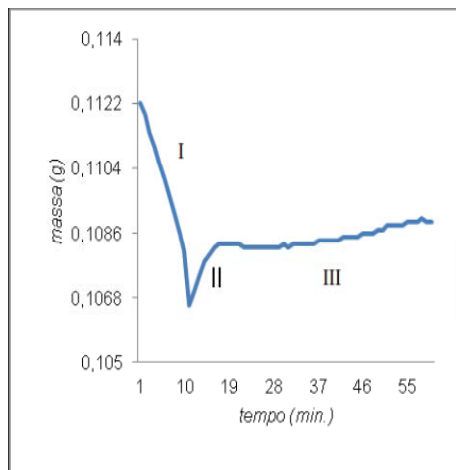


Figura 6. Três regiões características da reação entre  $\text{Al}^0$  e  $\text{Hg}^{2+}$ .

A partir da análise da Figura 6 podemos distinguir três regiões distintas a serem estudadas. Na primeira região (I) temos a evaporação das moléculas de água que utilizamos para lavar a placa. Na região (II) temos a reação entre o amalgama  $\text{Hg}(\text{Al})$  com o  $\text{O}_2$  atmosférico com a consequente aumento de massa do produto formado, e é nesta região que se concentra nosso objeto de estudo. Na região (III) temos uma pequena variação de massa com o tempo de reação; nesta etapa ocorre a formação de  $\text{Hg}$  metálico a partir da interação entre os íons  $\text{Hg}^{2+}$  e sendo este um dos reagentes limitantes da reação, ocorre o término da reação.

Numa primeira avaliação propomos a seguinte equação, balanceada, para a reação entre os íons de mercúrio e a placa de alumínio:



A partir da determinação da massa de hidróxido de alumínio formado e da concentração da solução de cloreto de mercúrio, podemos determinar a razão entre o número de átomos de mercúrio que reagem com a superfície de alumínio. Apesar da estequiometria da reação mostrar uma relação 1:2 entre os átomos de Hg e Al, respectivamente, a proposta do presente trabalho é que um átomo de  $\text{Hg}^0$  possa reagir com mais de um átomo de  $\text{Al}^0$ . Esta razão pode ser calculada determinando o número de mols do Hg que se encontra em aproximadamente 0,05 mL e conseqüentemente o número de átomos de Hg. Assim, a partir da massa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Figura 7a e 7b) obtida, determinamos o número de mols e de átomos de Al participantes da reação.

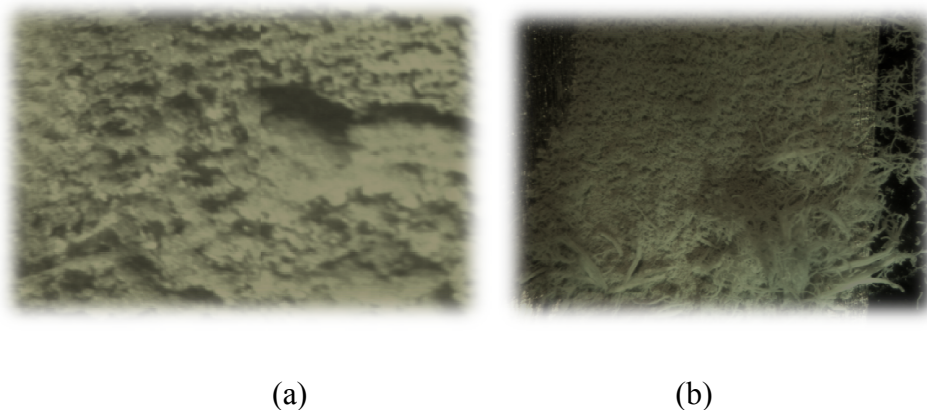


Figura 7. Superfície após a corrosão (a) e (b) depósito de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Na Tabela 1 apresentamos os resultados obtidos para a reação entre Hg e a superfície de Al onde podemos observar que a razão entre os átomos de Al e Hg é da ordem de  $10^3$ , isto é, um mesmo átomo de  $\text{Hg}^0$  pode reagir com aproximadamente 1000 átomos de Al na superfície. Este é um resultado que será comprovado posteriormente através de outras medidas da massa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  formado como, por exemplo, por análise gravimétrica. No entanto o resultado obtido indica que na reação entre os átomos de Hg e Al deve ocorrer uma difusão dos átomos de Hg pela rede cristalina do Al. Na

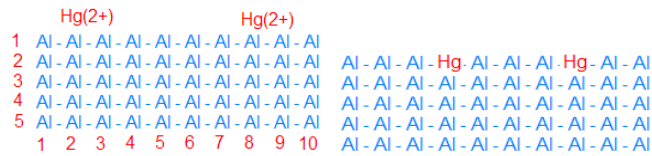
Figura 8 apresentamos um diagrama esquemático do mecanismo de difusão dos átomos de  $\text{Hg}^0$  na rede cristalina do  $\text{Al}^0$ .

Na Figura 8 podemos observar seis (06) etapas que representam uma tentativa de explicação da corrosão da superfície de Al por átomos de Hg. Na etapa (a) temos a interação inicial dos átomos de  $\text{Hg}^{2+}$  presentes na solução de  $\text{HgCl}_2$  com a superfície de Al. Nesta etapa ocorre a retirada da camada de passivação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a subsequente formação do amálgama Hg-Al e a produção de  $\text{H}_2$ . Na etapa (b) temos a representação da formação de amálgama entre Hg e Al com a primeira camada da superfície de Al. A partir da retirada da gota de  $\text{HgCl}_2$  da superfície de Al, temos a interação do amálgama Hg-Al com o Oxigênio atmosférico ( $\text{O}_2$ ) e a subsequente formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . As etapas (c) e (d) e (e) representam a corrosão do Al pelos átomos de  $\text{Hg}^0$  (no estado metálico devido à formação do amálgama com os átomos de Al). A proposta deste trabalho é que os átomos de  $\text{Hg}^0$  difundem pela rede cristalina e reagem com os átomos de Al formando o amálgama e a posterior reação com o  $\text{O}_2$ . Após a formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o mesmo átomo de  $\text{Hg}^0$  reage com outro átomo de Al formando um novo amálgama e a posterior formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  numa reação que tem o seu término representado pela etapa (f). Nesta etapa (f) temos a formação de um par  $\text{Hg}^0$ - $\text{Hg}^0$  com a formação de pequenas gotículas de Hg metálico. Estas gotículas podem ser visualizadas na Figura 4 abaixo.

O diâmetro das gotículas de  $\text{Hg}^0$  é de alguns micrômetros como pode ser evidenciado através de microscopia ótica. Na Figura 5 as gotículas aparecem dentro dos quadrados amarelos. Estudos posteriores serão realizados no intuito de medir com uma maior precisão o raio destas gotículas e o seu processo de formação. Podemos notar pelo mecanismo proposto que ao final da reação temos na superfície de Al a formação de estruturas típicas de um material que sofreu um processo de corrosão. Na Figura 8 estas estruturas são representadas pelas lacunas formadas pela difusão dos átomos de Hg. Na Figura 7 (a) apresentamos a superfície de Al após o processo de corrosão com as correspondentes estruturas formadas pela corrosão. Na Figura 8 podemos verificar que no processo de difusão um dos átomos de  $\text{Hg}^0$  pelo cristal de Al segue as coordenadas, neste caso bidimensional, x e y: 4-1, 4-2, 4-3, 5-2 e 6-4 enquanto o outro átomo de  $\text{Hg}^0$  segue o caminho: 8-1, 8-2, 8-3, 7-2 e 6-5. Acreditamos que este processo de difusão é um processo aleatório que pode ser descrito como um “sel-avoiding walk”, caminho aleatório auto-excludente, dos átomos de  $\text{Hg}^0$  na rede de Al.

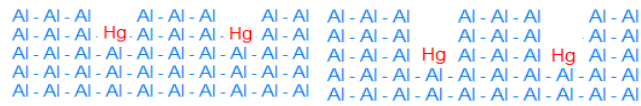
Tabela 1. Razão entre os átomos de Hg e Al na reação de corrosão.

Massa (g) Al(OH) <sub>3</sub>	Razão Hg/Al (x10 <sup>3</sup> )
0,0937	3,073
0,0995	2,894
0,0999	2,883



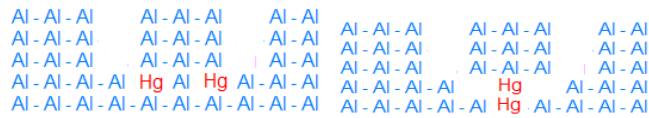
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Figura 8. Proposta de mecanismo para a difusão de átomos de Hg.



### Formação de H<sub>2</sub>.

A reação entre os átomos de Hg e a superfície de Al produz, entre outras moléculas, o gás hidrogênio, conforme apresentado na Equação 1. A produção de H<sub>2</sub> pode ser calculada na presente reação de corrosão através da relação estequiométrica entre os reagentes e produtos. Na Tabela 2 apresentamos os resultados obtidos para a formação de H<sub>2</sub> a partir da corrosão da superfície de Al por átomos de Hg. O número de moles de H<sub>2</sub> foi calculado a partir da relação estequiométrica apresentada na reação 1 onde a partir da massa de Al(OH)<sub>3</sub> formada podemos determinar a massa de H<sub>2</sub>, o número de moles e o volume obtido. O volume de H<sub>2</sub> formado foi obtido aplicando a lei dos gases ideais:

$$P V = n R T \quad (3)$$

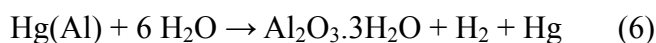
Onde P, V, n, R e T é a Pressão (1,0 atm), o volume (L), o número de moles, a constante universal dos gases (0,08206 L atm K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) e a temperatura (298 K), respectivamente. Os valores apresentados em azul referem-se ao tempo de reação igual a 10 minutos e em vermelho o tempo que foi de 20 minutos. Podemos verificar que, apesar da pequena quantidade de reagentes envolvidos na reação (uma gota de solução 0,1 M de HgCl<sub>2</sub>) e uma placa de Al de dimensões 1,0 cm<sup>3</sup> e 1,0 mm de espessura, o volume de H<sub>2</sub> produzido é da ordem de 3,0 x10<sup>-2</sup> L (valor médio).

Tabela 2. Produção de H<sub>2</sub> através do processo de corrosão de Al.

Massa de Al(OH) <sub>3</sub> (g)	Massa de H <sub>2</sub> (g)	Número de Moles de H <sub>2</sub> (x10 <sup>-3</sup> )	Volume H <sub>2</sub> (L) (x10 <sup>-2</sup> )
0,0937	0,002421	1,201	2,940
0,0995	0,002571	1,275	3,118
0,0999	0,002588	1,284	3,139
0,0899	0,002323	1,152	2,817

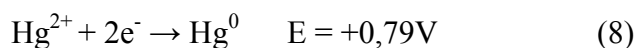
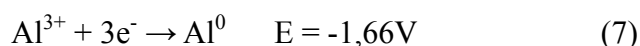
0,0968	0,002502	1,241	3,035
0,1044	0,002698	1,338	3,272

A identificação do produto de reação  $\text{Al}(\text{OH})_3$  foi feita através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. As medidas foram realizadas num aparelho Nicolet ISS Mid-Infrared FT-IR Spectrometer “ID3 ATR Ge”. Com a identificação dos produtos da reação foi necessário uma investigação posterior com técnicas espectroscópicas para aprofundar nossos estudos, e as equações abaixo são uma primeira tentativa de explicar o mecanismo da reação quando ambos são colocados em contato:



De acordo com este mecanismo inicial o primeiro passo é a corrosão física, seguida pela oxidação eletroquímica do Al e a redução da água. Esta reação produz alumina hidratada, gás hidrogênio e Hg livre. A reação é auto-catalítica até que não ocorra mais a formação do amálgama  $\text{Hg}(\text{Al})$ .

Os potenciais de redução das espécies envolvidas são:



A partir dos potenciais de redução dos elementos Al e Hg podemos formular uma hipótese para a ativação da superfície. Na Figura 9 propomos, em concordância com os resultados de Bessone (2006), o mecanismo de ativação da superfície de Al pelos íons de  $\text{Hg}^{2+}$ .

No mecanismo proposto o átomo de  $\text{Hg}^{2+}$  é reduzido no cátodo (borda da gota) e o Al é oxidado no meio da gota. Os átomos de Hg formam mercúrio metálico e os átomos de Al formam  $\text{Al}^{3+}$  com a produção de alumina hidratada:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , gás

hidrogênio ( $H_2$ ) e íons hidroxila ( $OH^-$ ). Os átomos de Hg metálico em contato com os de Al formam o amálgama Hg(Al) ativando a superfície de Al com a possibilidade de formação do óxido de Al na presença de oxigênio atmosférico.

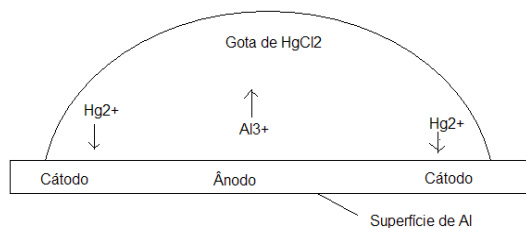


Figura 9. Proposta de ativação da superfície de Al.

## Cinética da reação

A reação de corrosão da superfície de  $\text{Al}^0$  pelos íons de  $\text{Hg}^{2+}$ , através da formação do amálgama  $\text{Hg}(\text{Al})$ , foi estudada a partir da determinação da variação de massa do produto obtido como uma função do tempo da reação. O experimento foi realizado duas vezes e podem ser visualizados nas Figuras 9 e 10.

Podemos verificar, pela análise das figuras, que ocorre um decréscimo inicial na massa do conjunto (placa e produto da reação) que ainda merece estudos mais aprofundados para descobrirmos a sua causa. Após este intervalo de tempo temos o aumento gradual da massa do produto formado como uma função do tempo. A reação prossegue até obtermos um patamar onde a massa permanece constante. Atribuímos o aumento da massa à reação entre o Oxigênio atmosférico,  $\text{O}_2$ , com a superfície de  $\text{Al}$ , e o patamar de massa constante foi atribuído à retirada das esferas de  $\text{Hg}$  metálico da superfície de  $\text{Al}$ . A diferença nos valores tanto de variação de massa como de tempo de formação do patamar foi atribuído à saída de esferas de  $\text{Hg}$  quando lavamos a placa e a secamos.

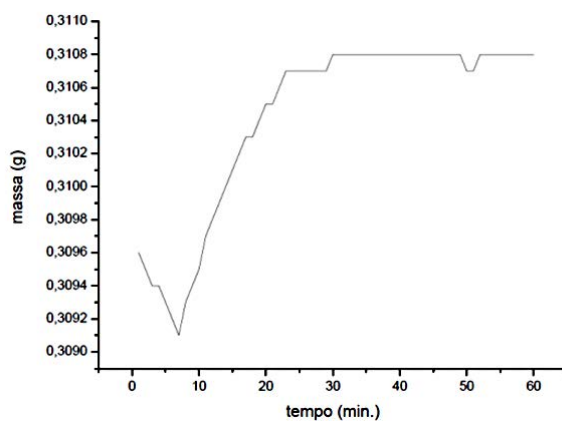


Figura 9. Formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1<sup>o</sup> experimento).

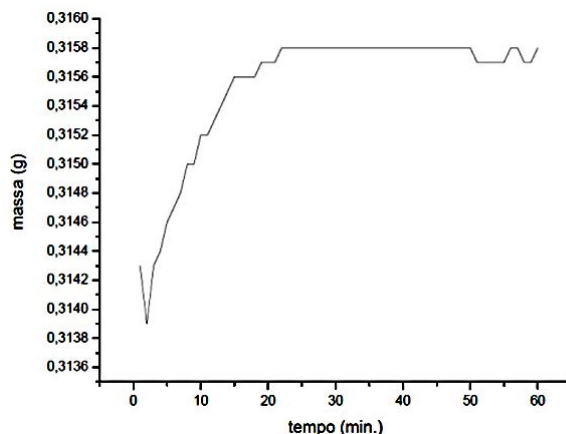


Figura 10. Formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2<sup>o</sup> experimento).

A variação da massa do produto em função do tempo de reação foi utilizada para a determinação da velocidade da reação. Podemos verificar, pela análise das figuras, que apesar dos dois gráficos estarem em escalas de massa diferentes a velocidade de formação do produto é a mesma. Encontramos, através da equação abaixo, que a velocidade da reação nos dois experimentos como iguais a  $1,00 \times 10^{-4}$  g/min.

No primeiro experimento o patamar de variação de massa foi obtido num tempo de aproximadamente 20 minutos, enquanto que para o segundo experimento este patamar foi obtido num tempo de 15 minutos.

## Identificação do produto da reação

A identificação do produto da reação foi obtida através da comparação do espectro de absorção na região do infravermelho (IR) dos reagentes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (J.T. Baker, 99,7%) e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (ECIBRA, 65%). Na figura 11 e 12 apresentamos os espectros de absorção destes dois reagentes.

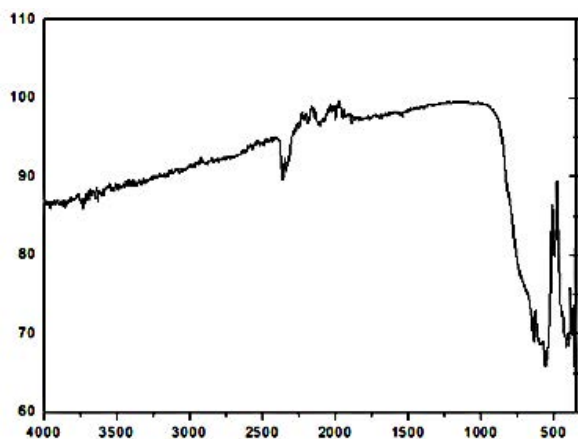


Figura 11. Espectro de IR  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

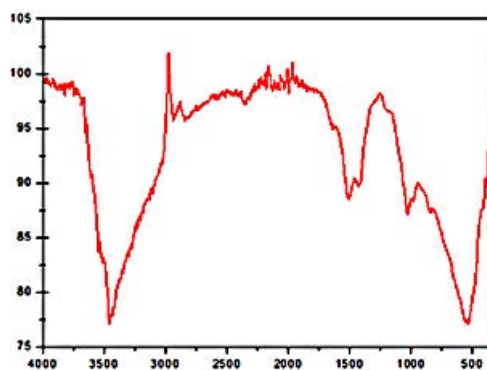


Figura 12. Espectro de IR  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Podemos verificar que existe uma diferença entre os espectros de absorção dos dois reagentes. De acordo com Constantino (2002) o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  apresenta uma banda de absorção na região de 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  que está ausente no espectro do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O material obtido na reação de corrosão da superfície do Al foi colocado em estufa a 100<sup>0</sup>C e posteriormente foi obtido o seu espectro de absorção (Figura 13). Após obtermos o espectro de absorção, o material foi colocado em estufa para calcinação a 1100<sup>0</sup>C e obtido novamente o seu espectro de absorção no IR (Figura 14). Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos pela técnica de FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) num aparelho Buker, modelo Vertex 70 com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando o modo ATR (Attenuated Total Reflectance). O material em forma de pó foi colocado diretamente sobre o cristal de diamante e fixado no suporte do ATR.

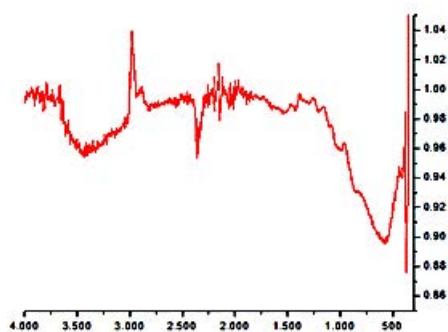


Figura 13. Espectro de IR antes da calcinação.

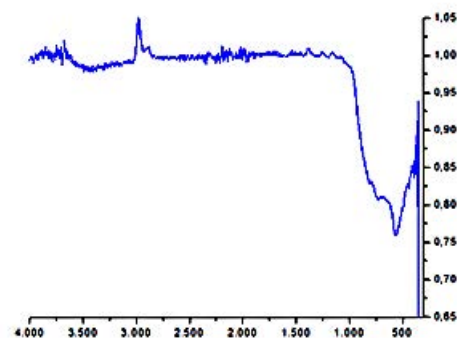
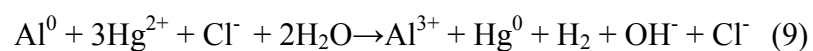


Figura 14. Espectro de IR após a calcinação.

Podemos verificar, após a análise das figuras 13 e 14 que o produto formado na reação de ativação da superfície de Al por átomos de Hg é o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido á ausência das bandas de absorção da região de 1000-1100 cm<sup>-1</sup>. A banda de absorção que aparece na região de 3000 cm<sup>-1</sup> pode estar associada à hidratação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Após a calcinação verificamos que ainda permanece a banda característica do óxido de alumínio.

A ativação da superfície de Al por átomos de mercúrio ainda é um tópico que merece estudos mais detalhados. Neste trabalho mostramos que a formação do amálgama de Hg(Al) leva á formação de Hg metálico e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprovados pelas análises de espectroscopia na região do Infra-Vermelho. A interação da superfície de Al com átomos de Hg é um tópico que pode levar a novos desdobramentos tecnológicos como a produção de gás hidrogênio.

Uma proposta de equação para a ativação da superfície de Al por Hg pode ser visualizada abaixo:





## **Conclusão**

No presente estudo explicamos como podemos ativar a superfície de Alumínio com íons de mercúrio, determinar a cinética da reação, e o produto formado. Foram determinadas também as diferentes etapas do processo de corrosão e uma proposta de reação global. Esta etapa do projeto foi apresentada em forma de painel do X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO – EBA10 - 27 a 29 de Abril de 2014 na cidade de Guarujá/SP.

Utilizando a estequiometria da reação conseguimos a determinação da razão entre o número de íons de Hg que reagem com a superfície de Al. Foi possível também, através da estequiometria da reação, uma análise da produção de gás H<sub>2</sub> com possíveis implicações para o armazenamento deste gás e como alternativa energética. Esta parte do trabalho foi apresentado no 6º Congresso Internacional do Alumínio –ABAL- 1 a 3 de Abril de 2014 na cidade de São Paulo/SP.

## Referências

Soler, L. Macanás, J., Munoz, M., Casado, J., *J Power Sources* 169 (2007), 144.

ATKINS, P.; de PAULA, J. *Physical Chemistry*. United States of America: Oxford University Press, 2011.

BESSONE, J.B. The activation of aluminium by mercury ions in non-agressive media. *Corros. Sci.* 48, p. 4243-4256, 2006.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; DE OLIVEIRA, W. *Quim. Nova*, 25, p 490-498, 2002.

FERREIRA, I.A.; de SOUZA, A.R. *Livro de Resumos da 36<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia: 2013.

HUANG, X-N; L.V., CHUN-JU; HUANG; S. L, CHAO WANG; DA CHEN. *Int J Hydrogen Energy*. 36, p. 15119-15124, 2011.

ILYUKHINA, A.V.; ILYUKHIN, A.S.; SHKOLNIKOV, E.I. *Int J Hydrogen Energy*. 37, p. 16382-16387, 2012.

MONDOLFO, L.F. *Alloys Structure and Properties*. John Wiley Ed. 1976.

PYOR, M.J.; STAEHELE, B. F.; BROWN, J.; KRUGER, A. A. (Eds), in: *Proc. Cont. of "Localised Corrosion"*, NACE III, p. 2, 1974.

WILHELM, S.M., MCARTHUR, A., KANE, R.D. *Proceedings of the Gas Processors Association 73th Annual Meeting*, p. 62, 1994.