



# 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

**RESUMO:** A ativação da superfície de alumínio, pela adsorção de íons, átomos e moléculas, possui os mais variados propósitos como, por exemplo, a busca pelo mecanismo de adsorção e a identificação dos produtos da corrosão. O objetivo deste trabalho é estudar a adsorção e a reatividade da superfície do alumínio metálico quando ativada por íons de mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ), com a consequente formação de um amálgama Hg(Al) e a posterior formação de Óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) quando exposta a uma atmosfera de Oxigênio. São apresentados resultados da cinética da reação da superfície através da medida da variação da massa com o tempo do produto formado na corrosão do  $\text{Al}^0$  por íons  $\text{Hg}^{2+}$ , e a 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Óxido de Alumínio). Os resultados indicam também que a cinética da reação de superfície, 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 de superfície.

**ABSTRACT:** The activation of aluminum surface by the adsorption of ions, atoms and molecules has the most various purposes as for example the search for the surface activation mechanism and the identification of corrosion products. 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 Hg(Al) amalgam, and the consequent formation of Aluminum Oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) when in contact with Oxygen from the atmosphere. 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 oxide). The results also indicate that the kinetics of the reaction surface 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), surface reaction kinetics.

## 1. INTRODUÇÃO

Átomos e moléculas podem interagir com superfícies sólidas 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 ou formação 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 baseado em três suposições:

- A adsorção ocorre numa única camada,
- Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme e
- 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.

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 química:

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

Em analogia às reações em meio homogêneo, pode-se determinar a velocidade de formação de um produto de reação de superfície medindo a variação da concentração de uma das espécies como uma função do tempo de reação.

A superfície de alguns metais como, por exemplo, o Alumínio (Al), é protegida, como demonstram os trabalhos de Pryor (1974), contra a corrosão posterior por uma fina camada de óxido

de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) da ordem de 20-50 Å formada logo após a exposição da superfície à atmosfera.

O contato da superfície de  $\text{Al}^0$  com átomos de Mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ) podem levar à ativação da superfície retirando, inicialmente, a camada de passivação de óxido, com posterior oxidação do  $\text{Al}^0$  até  $\text{Al}^{3+}$  e a redução do  $\text{Hg}^{2+}$  até  $\text{Hg}^0$  com a consequente formação de um amálgama  $\text{Hg}(\text{Al})$ .

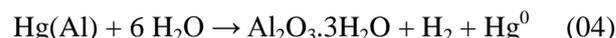
A formação do amálgama de  $\text{Hg}(\text{Al})$  só é possível quando os dois elementos, Hg e Al, se apresentam na forma metálica.

No presente trabalho foi estudada a reação de formação do produto da reação entre a superfície do  $\text{Al}^0$ , ativada com íons de  $\text{Hg}^{2+}$  (formação do amálgama), com átomos de Oxigênio ( $\text{O}_2$ ) atmosférico. A análise da cinética de reação foi realizada com a identificação do produto de reação através da medida da variação da massa do produto formado como uma função do tempo e pela atribuição do espectro de absorção do produto na região do infravermelho.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A ativação da superfície de  $\text{Al}^0$  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, a cinética de reação (ILYUKHINA, 2012), a identificação dos produtos da reação e a produção de gás hidrogênio (HUANG, 2011).

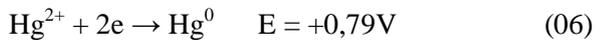
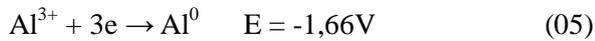
A corrosão eletroquímica da superfície do alumínio (*amalgam corrosion*) ocorre quando átomos de  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Al}^0$ , ambos na forma metálica, formam um amálgama,  $\text{Hg}(\text{Al})$ . As equações abaixo são uma primeira tentativa de explicar o mecanismo da reação quando ambos os metais são colocados em contato:



De acordo com este mecanismo inicial o primeiro passo é a corrosão física, seguida pela oxidação eletroquímica do  $\text{Al}^0$  e a redução da água. Esta reação produz alumina hidratada, gás hidrogênio e  $\text{Hg}^0$  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 pode-se formular uma hipótese para a ativação da superfície. Na Figura 1 é apresentada, em concordância com os resultados de Bessone (2006), uma possível explicação para o mecanismo de ativação da superfície de Al<sup>0</sup> pelos íons de Hg<sup>2+</sup>.

No mecanismo proposto o átomo de Hg<sup>2+</sup> é reduzido no cátodo (borda da gota) e o Al<sup>0</sup> é oxidado no meio da gota. Os átomos de Hg<sup>2+</sup> são reduzidos a Hg<sup>0</sup> e os átomos de Al<sup>0</sup> são oxidados a Al<sup>3+</sup> com a formação de alumina hidratada, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e íons hidroxila (OH<sup>-</sup>). Os átomos de Hg<sup>0</sup> em contato com os de Al<sup>0</sup> formam o amálgama Hg(Al) ativando a superfície de Al<sup>0</sup> com a possibilidade de formação do óxido de Al<sup>3+</sup> na presença de oxigênio atmosférico.

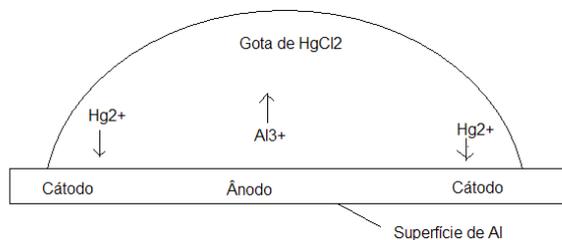


Figura 1. Proposta de ativação da superfície de Al.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na busca em encontrar uma metodologia adequada, foi utilizada 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 foram depositadas duas gotas (~0,10 mL) (Figura 2), 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<sup>0</sup> e a gota foram mantidas em contato por 30 minutos. Ao final desse tempo a superfície foi lavada com água destilada e posterior secagem com papel de filtro. Foi anotada 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.

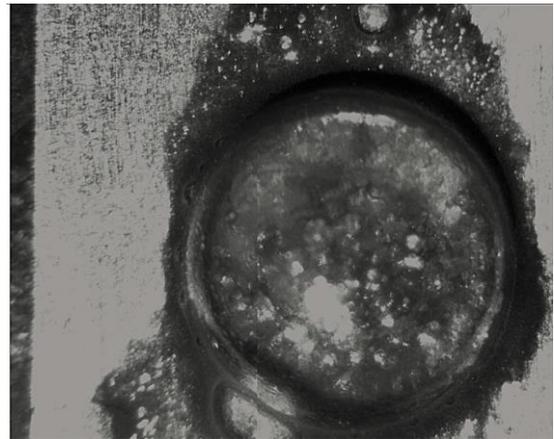


Figura 2. Superfície de Al em contato com HgCl<sub>2</sub>.

Na Figura 2 pode-se notar a formação de um gás que, supomos, seja o gás hidrogênio. Nesta etapa ocorre também a formação de Hg<sup>0</sup> que forma o amálgama com o Al<sup>0</sup>. De acordo com os trabalhos de Mondolfo (1976) a solubilidade do Al<sup>0</sup> no Hg<sup>0</sup> é pequena (0,003 wt.% de Al).

Na Figura 3 é apresentada uma foto do produto formado na reação entre a superfície do Al<sup>0</sup> e o O<sub>2</sub>, após a placa ser lavada e seca. A foto foi obtida em um estereomicroscópio. 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.

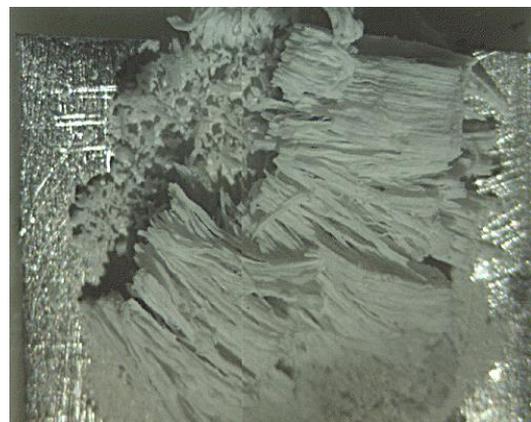


Figura 3. Produto da reação Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na Figura 4 pode-se visualizar a formação de pequenas esferas, da ordem de alguns



micrometros de diâmetro, de  $Hg^0$ . Estas pequenas esferas são formadas quando da exposição da superfície de Al à solução de  $HgCl_2$ . É interessante notar que no processo global o  $Hg^{2+}$  é reduzido a  $Hg^0$  metálico com o aparecimento das esferas metálicas. As esferas de  $Hg^0$  podem ser visualizadas dentro dos quadrados amarelos na Figura 4.

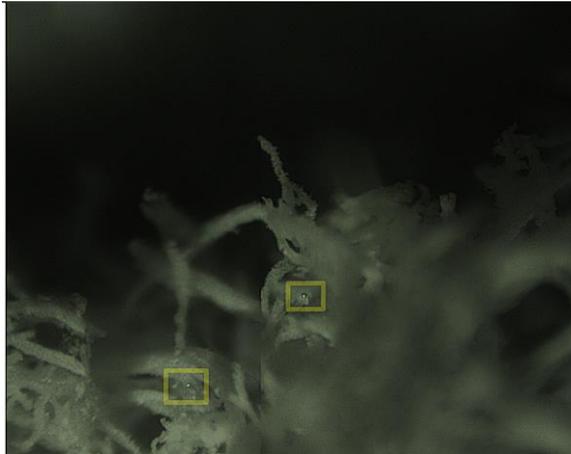


Figura 4. Formação de Hg metálico.

### 3.1. Cinética da Reação de Superfície.

A reação de corrosão da superfície de Al<sup>0</sup> pelos íons de  $Hg^{2+}$  através da formação do amálgama  $Hg(Al)$  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 5 e 6.

Pode-se 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 ocorre o aumento gradual da massa do produto formado como uma função do tempo. A reação prossegue até a obtenção de um patamar onde a massa permanece constante. Atribuiu-se o aumento da massa à reação entre o  $O_2$  com a superfície de Al<sup>0</sup>. O patamar, de massa constante, foi atribuído à retirada das esferas de  $Hg^0$  da superfície de Al<sup>0</sup> pelo produto da reação,  $Al_2O_3$ . A diferença nos valores tanto de variação de massa como de tempo de formação do patamar foi atribuído à retirada das esferas de  $Hg^0$  quando do processo de lavagem e secagem.

A variação da massa do produto em função do tempo de reação foi utilizada para a determinação da velocidade da reação. A determinação da velocidade foi feita através do cálculo da tangente da porção retilínea do gráfico. Foi verificada, pela análise das figuras 5 e 6, 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.

$$d[Al_2O_3]/dt = 1,00 \times 10^{-4} \text{ g/min} \quad (07)$$

Esta equação química (Equação 7) reflete o processo de adsorção do  $O_2$  sobre a superfície do Al<sup>0</sup> com a conseqüente formação de  $Al_2O_3$ .

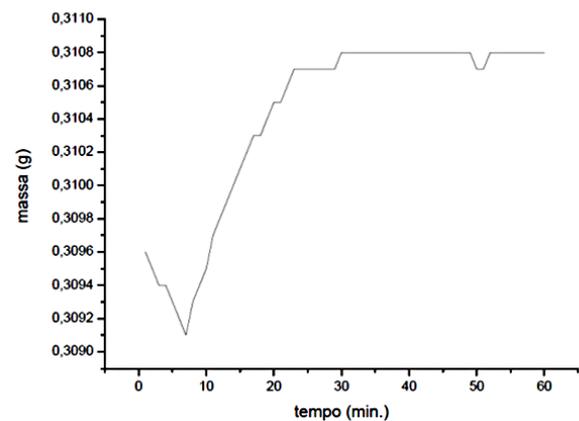


Figura 5. Formação do  $Al_2O_3$  (1º experimento).

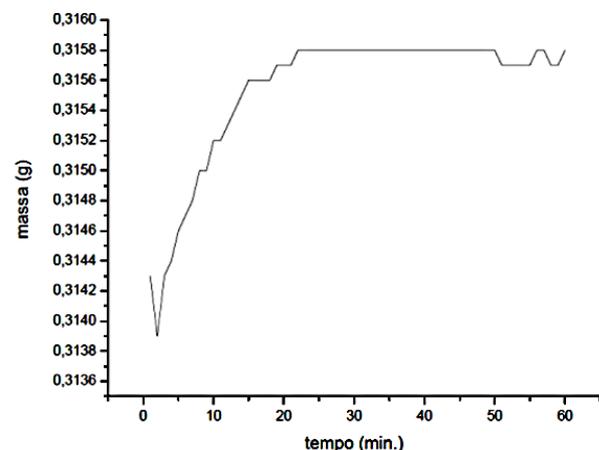


Figura 6. Formação do  $Al_2O_3$  (2º experimento).

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 aproximadamente 15 minutos.

### 3.2. Identificação do Produto de 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 8 e 9 são apresentados os espectros de absorção destes dois reagentes.

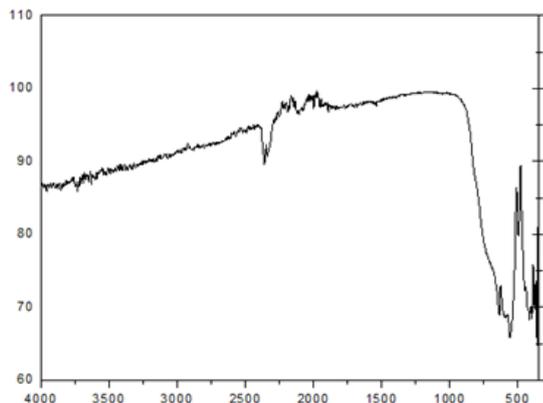


Figura 8. Espectro de IR do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

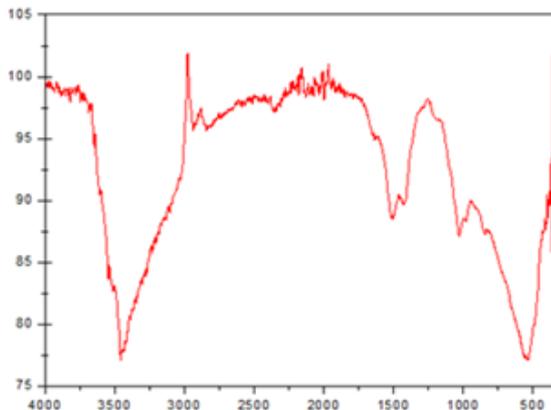


Figura 9. Espectro de IR  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Pode-se 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 $^{\circ}\text{C}$  e posteriormente foi obtido o seu espectro de absorção (Figura 10). Após a obtenção do espectro

de absorção, o material foi colocado em estufa para calcinação a 1100 $^{\circ}\text{C}$  e obtido novamente o seu espectro de absorção no IR (Figura 11). 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  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o modo ATR (Attenuated Total Reflectance). O pó do material foi colocado diretamente sobre o cristal de diamante e fixado no suporte do ATR.

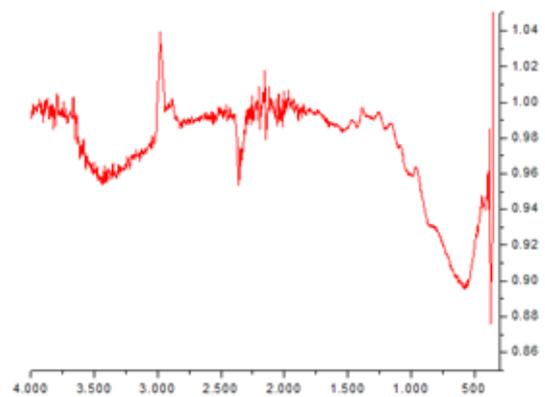


Figura 10. Espectro de IR antes da calcinação.

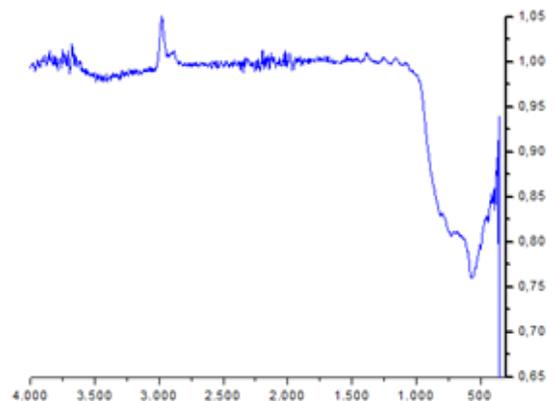


Figura 11. Espectro de IR após a calcinação.

Após a análise das figuras 10 e 11 pode-se concluir que o produto formado, na reação de ativação da superfície de  $\text{Al}^0$  por átomos de  $\text{Hg}^{2+}$ , é o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  devido á ausência das bandas de absorção na região de 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção que aparece na região de 3000  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada à hidratação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Após a calcinação verifica-se que ainda permanece a banda característica do óxido de alumínio.

A ativação da superfície de  $\text{Al}^0$  por átomos de  $\text{Hg}^{2+}$  ainda é um tema que merece estudos mais detalhados. Neste trabalho foi apresentado que a



formação do amálgama de Hg(Al) leva á formação de Hg<sup>0</sup> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprovados pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho. A interação da superfície de Al<sup>0</sup> com átomos de Hg<sup>2+</sup> 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<sup>0</sup> por Hg<sup>2+</sup> pode ser visualizada na equação química abaixo:



## 4. CONCLUSÃO

Uma proposta de diagrama para a formação do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a ativação da superfície do Al<sup>0</sup> pelos átomos de Hg<sup>2+</sup> pode ser visualizada na Figura 12 abaixo. Nesta figura são apresentadas as características principais de uma superfície como os átomos adsorvidos, representados pela letra *c*, o amálgama Hg(Al) representado pela letra *b*, e o produto formado Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, representado pela letra *a*.

Esta representação para o produto formado é a mais adequada pois pode-se verificar, experimentalmente, a formação de colunas com uma dimensão da ordem de micrômetros.

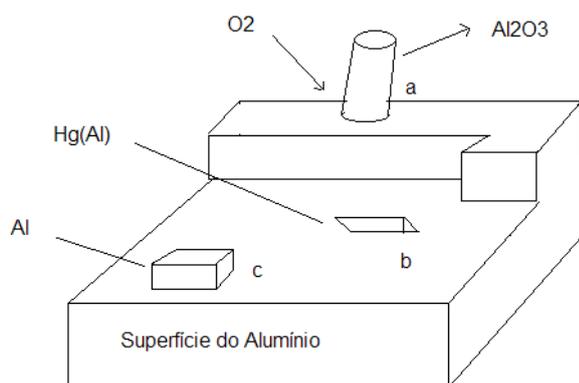


Figura 12. Diagrama para a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No processo de oxidação/redução do par Al/Hg, a molécula de água tem um papel importante como também a presença do eletrólito Cl<sup>-</sup>. Estes dois tópicos ainda serão motivo de novos estudos sobre a ativação da superfície do Al<sup>0</sup>.

## 5. REFERÊNCIAS

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 36ª 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.

## 6. AGRADECIMENTOS

Um dos autores (I. A. Ferreira) agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Agradecemos ao Prof. Adj. Antônio Carlos Dias Ângelo (UNESP/Bauru) pelas valiosas discussões e comentários sobre os aspectos eletroquímicos do trabalho, e ao Sr. Paulo M. Nakamichi (Empresa ALCOA) pela cessão das placas de alumínio.