

Produção de Hidrogênio através da corrosão de cavacos de magnésio em água com sal

Natália Cortez Maciel¹, Josy Kelly Lima Ribeiro¹, Marcos Júnio Alves dos Santos¹, William Oliveira Júnior¹, Haroldo Pinto², Erenilton Pereira da Silva¹

¹Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ), Janaúba, Brasil (natalia.maciel@ufvjm.edu.br)

²Universidade de São Paulo (EESC), Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), São Carlos, Brasil

Resumo: O uso de Hidrogênio como combustível é promissor para a transição energética, mas ainda enfrenta alguns desafios, sendo um deles a produção limpa e de baixo custo. A produção de cavacos de magnésio para geração de hidrogênio através da reação de hidrólise com solução com cloreto de sódio vem sendo estudada e se mostra viável a nível industrial, sendo um processo seguro, sem gasto energético e de baixo custo.

Palavras-chave: Produção de Hidrogênio, Magnésio, hidrólise do magnésio.

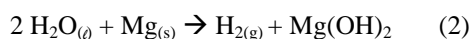
INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis é crescente, assim como a poluição por ele causada, principalmente quando relacionado à liberação de dióxido de carbono. (ISAKOV et al., 2019) Além da poluição, também temos o problema de não serem renováveis, mostrando a necessidade de substituição em breve. (BALL; WIETSCHEL, 2009; OLIVEIRA; BESWICK; YAN, 2021)

Nesse sentido, o uso do Hidrogênio é visto como promissor para essa substituição, visto que além de ser uma energia renovável, o produto de sua combustão (veja equação 1) é apenas água. (DONG et al., 2022; STAFFELL et al., 2019)



O hidrogênio pode ser produzido de diversas formas, uma das quais vem ganhando atenção é um método simples em que o hidrogênio é produzido através da hidrólise. (AL BACHA et al., 2021) A hidrólise do Magnésio (veja equação 2) tem sido bem vista, já que se trata de um metal abundante, de baixo custo e que o produto da hidrólise é o hidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que é ecologicamente correto e que pode ser reciclado. (GROSJEAN; ROUÉ, 2006; XIE et al., 2020)



A dificuldade é que esse hidróxido forma rapidamente uma camada na superfície do magnésio, estagnando a reação, onde para um melhor rendimento é necessário à solubilização dessa camada. (RODRÍGUEZ et al., 2022) Para isso, aumentar a área de superfície de contato e ajustar a

solução para que se torne um meio mais corrosivo se faz necessário.

O método de moinho de bolas vem sendo utilizado e se mostra eficiente para aumentar a produção de hidrogênio através do magnésio, já que este diminui o tamanho das partículas. (OUYANG et al., 2015; RODRÍGUEZ et al., 2022; SHETTY et al., 2020) mas por outro lado, é um processo caro e os pós de magnésio exibem uma alta reatividade e são pirofóricos, necessitando de uma atmosfera inerte, (SILVA et al., 2020) o que torna o método perigoso, além de demorado, mostrando a necessidade de outro método mais barato e seguro.

Uma alternativa é o uso do método de deformação plástica severa (SPD), que é uma técnica de deformação dos metais através de processo de conformação, se tornando um procedimento mais simples e direto para fazer o refinamento dos grãos, produzindo materiais ultrafinos e com defeitos. (JORGE et al., 2014)

Já para um melhor ajuste da solução se fez uso de cloreto de sódio com concentração igual à água do mar (3,5% em peso), mostrando ser algo acessível e quase inesgotável, que traz benefícios para retardar a formação da camada passiva que envolve o magnésio, pois os cátions dos sais reagem com as hidroxilas, inibindo a formação de hidróxido de magnésio, e o íon cloreto induz a corrosão por pites, aumentando assim o rendimento da reação. (RODRÍGUEZ et al., 2022).

Portanto o foco do presente trabalho é produzir hidrogênio de forma ecológica e sem uso de maquinário e energia elétrica, diminuindo o tamanho das partículas através da produção manual de cavacos

de magnésio por SPD e tornando o meio corrosivo através do uso do cloreto de sódio (3,5%), que pode trazer grande melhoria para o rendimento e cinética da reação, tornando um processo com bom custo-benefício.

MATERIAL E MÉTODOS

A preparação dos cavacos de magnésio foi feita através da técnica de SPD, onde uma barra de magnésio puro foi limada por meio de um processo manual usando uma lima enxada chata murça média. O tempo gasto para preparação de uma amostra de 0,5g de magnésio foi entre 20 e 30 minutos.

As amostras foram armazenadas em tubo de ensaio com rosca.

Foi preparada uma solução com concentração de 3,5% em massa de cloreto de sódio (NaCl), em água destilada.

Para quantificar o hidrogênio produzido pela reação, foi projetado um equipamento caseiro para tal (ver figura 1). Para cada experimento foi utilizado 100mL de solução e 0,5g de cavaco de magnésio a uma temperatura e pressão ambiente. A medição do hidrogênio foi feita através do deslocamento da água pelo cilindro graduado.



Figura 1. Vidraria projetada para medição de volume da reação

As medições foram feitas por centímetro de deslocamento e convertidas para mililitros pelo cálculo do volume de um centímetro do cilindro graduado. Os volumes de hidrogênio gerado foram convertidos em quantidade, em mol, pela equação de Clapeyron (veja equação 3), considerando a pressão de 1atm e a temperatura ambiente coletada do momento da medição de cada ponto da reação.

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} \quad (3)$$

Onde n é o número de mols de hidrogênio, P é a pressão em atmosfera, V é o volume em litro, R é a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin.

A produção de Hidrogênio foi calculada em rendimento de conversão, em porcentagem, que é definida como a quantidade em mol produzido sobre a quantidade em mol teórico de Hidrogênio calculado a partir da equação (2), onde se fez a conversão de 0,5g de magnésio em mol, através da massa molar para definir a quantidade teórica de mol de hidrogênio produzido para uma reação com rendimento de 100%. O experimento foi realizado em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na imagem de microscopia óptica (veja figura 2), obtida com 10x de aumento dos cavacos de magnésio, pode-se observar que esses apresentam várias formas e tamanhos, mas de modo geral possuem uma forma alongada e vincos em um dos lados causados pela lima, a qual é responsável pelo aumento da superfície de contato do magnésio com a solução.



Figura 2. Cavacos de magnésio obtidos pela técnica de microscopia óptica.

Ao contrário das amostras preparadas em moinho de bola, os cavacos de magnésio preparados pelo método de SPD não são pirofóricos, não necessitando assim armazenar em atmosfera controlada.

Na reação dos cavacos de magnésio com 3,5% de NaCl (gráfico 1) a produção de hidrogênio em temperatura e pressão ambiente atingiu cerca de 47,5% em relação à teoria em sete horas, o que representa um volume de aproximadamente 221mL a partir de 0,5g de magnésio e 100mL de solução. Transformando o resultado, teremos uma produção de aproximadamente 442 litros de gás hidrogênio limpo a partir de 1kg de Magnésio.

O rendimento da reação atingiu 52% ao final do experimento.

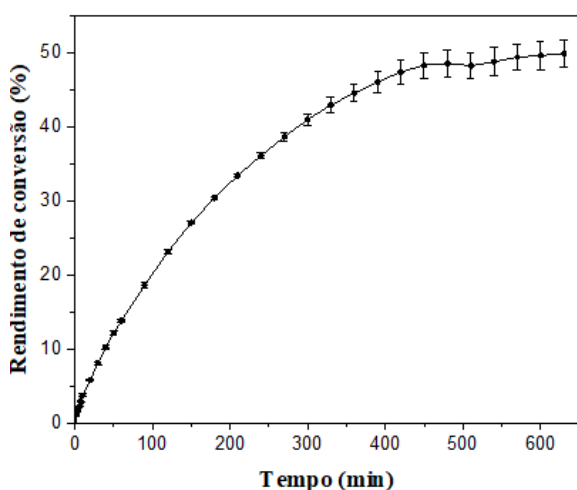


Gráfico 1. Rendimento de conversão do Mg em H₂ com solução de 2,4% de ácido acético e 3,5% de NaCl

De acordo com AL BACHA et al., 2021 na presença dos íons cloreto há a oxidação por pite do magnésio, formando canais na camada de passivação onde a água consegue passar para reagir com o magnésio, além da formação de cloreto de magnésio (MgCl₂) que é solúvel em água.

CONCLUSÃO

O uso da técnica de SPD para produção do cavaco de magnésio juntamente com o uso da solução de cloreto de sódio se mostrou eficiente para a produção de hidrogênio, já que mesmo com um processo simples e uma solução que pode ser substituída por água do mar atingiu até mais de cinquenta por cento de rendimento sem uso de energia elétrica e em um processo que não exige a necessidade de nenhum maquinário, sendo simples e barato.

O trabalho foi proposto para escala laboratorial, mas com a viabilidade em ser feito em grande escala. O próximo passo é viabilizar a produção dos cavacos de magnésio em maquinário. Como o magnésio possui baixa densidade, a limagem exige pouco esforço, onde um maquinário simples e que consome pouca energia já atenderia a necessidade.

As amostras de magnésio limadas não necessitam de um armazenamento em atmosfera inerte, ao contrario das preparadas por moinho de bola, que é o método mais utilizado para tal finalidade.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao grupo de pesquisas em Magnésio e Hidrogênio, à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), ao Departamento de Engenharia de Materiais da EESC (SMM- USP), e a FAPEMIG. Capes e CNPQ pelo fomento financeiro.

REFERÊNCIAS

- AL BACHA et al., Effect of ball milling strategy (milling device for scaling-up) on the hydrolysis performance of Mg alloy waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 41, p. 20883-20893, 2020.
- BALL, M.; WIETSCHER, M. The future of hydrogen - opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 2, p. 615–627, 2009.
- DONG, Z. Y. et al. A green hydrogen credit framework for international green hydrogen trading towards a carbon neutral future. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 2, p. 728–734, 5 jan. 2022.
- GROSJEAN, M. H.; ROUÉ, L. Hydrolysis of Mg-salt and MgH₂-salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 416, n. 1–2, p. 296–302, 8 jun. 2006.
- ISAKOV et al. Energy efficiency control of hydrogen production using exothermic reaction heat. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 60, p. 31772- 31779. 2019.
- JORGE et al., Correlation between hydrogen storage properties and textures induced in magnesium through ECAP and cold rolling, *International Journal of Hydrogen Energy*, v.39, n. 8, p. 3810-3821, 2014.
- OLIVEIRA, A. M.; BESWICK, R. R.; YAN, Y. A green hydrogen economy for a renewable energy

- society. Current Opinion in Chemical EngineeringElsevier Ltd, , 1 set. 2021.
- OUYANG, L. et al. Enhanced hydrogen generation properties of MgH₂-based hydrides by breaking the magnesium hydroxide passivation layer. Energies, v. 8, n. 5, p. 4237–4252, 2015.
- RODRÍGUEZ, M. et al. Hydrogen production from hydrolysis of magnesium wastes reprocessed by mechanical milling under air. International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 8, p. 5074–5084, 26 jan. 2022.
- SHETTY, T. et al. A comparative study of hydrogen generation by reaction of ball milled mixture of magnesium powder with two water-soluble salts (NaCl and KCl) in hot
- SILVA et al., Hydrogen storage properties of filings of the ZK60 alloy modified with 2.5 wt% mischmetal, International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 8, p. 5375- 5383, 2020.
- STAFFELL, I. et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. Energy and Environmental ScienceRoyal Society of Chemistry, , 1 fev. 2019.
- XIE, X. B. et al. Recent advances in hydrogen generation process via hydrolysis of Mg-based materials: A short review. Journal of Alloys and CompoundsElsevier Ltd, , 5 mar. 2020.