



Geração de hidrogênio via hidrólise da liga Al-3%Mg-10%Sn: Estudo da influência da microestrutura

Palavras-Chave: Solidificação, Microestrutura, Geração de hidrogênio

Autores(as):

Nicolas Godoy Valentim, FEM – UNICAMP
Prof. Dr. Noé Cheung (orientador), FEM – UNICAMP
Dr. Rafael Kakitani (coorientador), FEM – UNICAMP

Introdução

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa têm levado a humanidade em busca de fontes de energia mais limpas e sustentáveis. O hidrogênio (H_2), sendo o elemento mais abundante no universo, apresenta-se como uma opção promissora. Quando usado como combustível, produz apenas água como subproduto, tornando-se uma opção de energia limpa e renovável.

Porém, os processos atuais de produção de hidrogênio ainda consistem na utilização de combustíveis fósseis. Cerca de 71,27% da produção total é feita a partir de gás natural, 0,73% de petróleo, 27,26% de carvão e apenas cerca de 0,74% é obtido por fontes renováveis [1]. Dessa forma, tem-se procurado alternativas para a obtenção do hidrogênio sem o envolvimento de energias não renováveis e poluentes. Um dos possíveis processos, que vem ganhando maior visibilidade para pesquisadores ligados à área de materiais, é a hidrólise de ligas metálicas.

O alumínio (Al) é um dos metais que podem ser utilizados na hidrólise e tem despertado grande interesse devido à sua abundância e alta produção teórica de H_2 (1,5 mol de gás hidrogênio é produzido a partir de 1 mol de Al [2]). Além disso, os subprodutos da hidrólise podem ser empregados na produção de alumina, tratamento de água e retardante de chama [3]. Contudo, a estabilidade do filme de óxido (passivação) proporciona ao alumínio uma resistência eficaz contra a corrosão. Isto torna a ativação do alumínio em água neutra um desafio, resultando em dificuldades para a reação Al/H_2O e, conseqüentemente, reduzindo o volume de H_2 gerado.

A fim de contornar este problema, elementos imiscíveis estão sendo adicionados nas ligas à base de alumínio, os quais têm potencializado as reações de corrosão, aumentando a produção de H_2 . Dentre os elementos de liga pesquisados, o estanho (Sn) tem se destacado por conta de sua alta reatividade [4,5]. Em adição, outros estudos na literatura mostram que a inclusão de um terceiro elemento em ligas Al-Sn pode apresentar vantagens na produção de hidrogênio [6-9]. Dentre os elementos ainda não estudados, o magnésio (Mg) pode proporcionar uma expressiva diminuição no potencial de corrosão no Al [10] e, dessa forma, favorecer uma geração de H_2 mais intensa.

Portanto, para este projeto de iniciação científica, realizou-se a análise detalhada da evolução microestrutural da liga Al-3%Mg-10%Sn, solidificada em condições transitórias de extração de calor, e realizou-se a correlação entre os parâmetros microestruturais e o volume de gás hidrogênio gerado.

Materiais e metodologia

A primeira fase do projeto envolveu a solidificação do lingote da liga Al-3%Mg-10%Sn. O alumínio, de pureza comercial, foi colocado no cadinho e fundido, usando um forno de resistência elétrica, ajustado para 850 °C. Após uma hora, a liga mãe Mg-8%Al e Sn foram adicionados e homogeneizados ao alumínio líquido, para atingir a proporção da liga Al-3%Mg-10%Sn.

Durante o preparo do experimento, um molde cilíndrico, de duas partes, e termopares tipo K foram utilizados para realizar e monitorar a solidificação da liga (Figura 1).

Após a preparação, o molde foi colocado em um dispositivo de solidificação direcional (Figura 2), equipado com resistências elétricas que possibilitam o controle da temperatura no interior do molde. Em seguida, o material foi vazado no molde e, posteriormente, foi revestido com uma manta refratária para evitar a perda de calor.



Figura 1 - Molde cilíndrico preparado para o vazamento do metal líquido.



Figura 2 - Molde cilíndrico inserido no dispositivo de solidificação.

O material foi reaquecido até uma temperatura 15% acima da temperatura *liquidus* da liga. Quando a temperatura estipulada foi alcançada, começou-se a coleta de dados térmicos com uma frequência de 5 Hz.

Em seguida, o sistema de aquecimento foi desligado e a refrigeração, a base de água, foi ligada. Uma vez que todo o material foi solidificado, o molde foi removido e desmontado para a extração do lingote, o qual foi cortado ao meio para análise da macroestrutura. Uma das metades do lingote passou por um processo de lixamento e submetida a um ataque químico com a solução água régia (3 partes de HCl e 1 parte de HNO₃).

Para a avaliação da microestrutura, a outra metade do lingote foi cortada em seções transversais a partir da base refrigerada. Todas as amostras foram lixadas até 1200#, e polidas, com pasta de diamante. Após o polimento, as amostras também foram submetidas a um ataque químico, com a solução Keller (2,5 ml de ácido nítrico, 1,5 ml de ácido clorídrico e 1,0 ml de ácido fluorídrico diluídos em 95 ml de água destilada), para revelar a microestrutura.

Logo após, as amostras foram analisadas com o auxílio de um microscópio óptico, possibilitando a medição do espaçamento dendrítico primário (λ_1) (Figura 3) pelo método do triângulo [11], e a correlação com as taxas de resfriamento obtidas no experimento de solidificação.

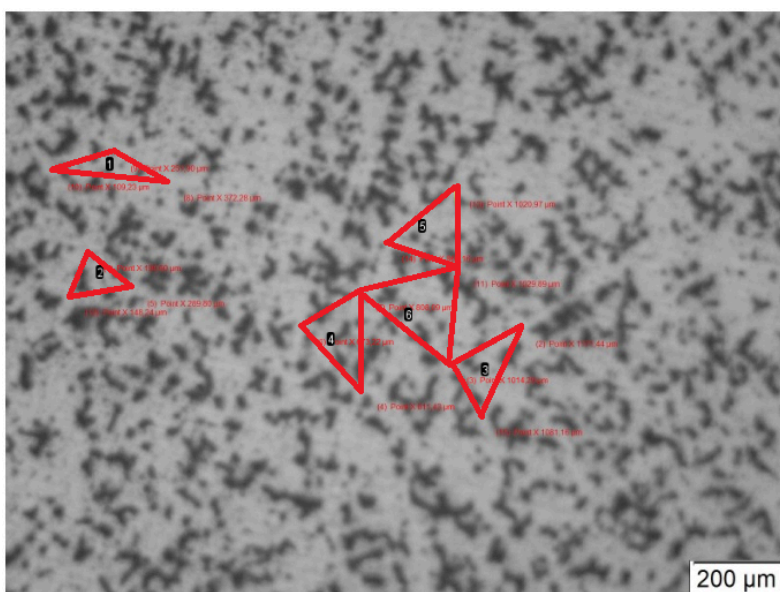


Figura 3 - Microestrutura da posição 40 mm e triângulos utilizados para o cálculo do λ_1 .

A técnica de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) foi utilizada para a análise de composição das fases, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram examinadas quatro posições distintas: 5 mm, 10 mm, 40 mm e 70 mm. Essa análise permite observar o impacto das diferentes taxas de resfriamento na microestrutura.

Após a usinagem das amostras em discos com 8 mm de diâmetro e 5 mm de altura, foram realizados os experimentos de liberação de hidrogênio. As amostras foram imersas em uma solução de 1 M de NaOH e, por meio de balanças de precisão, mediu-se a variação de massa ao longo do tempo. Para padronizar as reações, foi estabelecido que as medições seriam cessadas quando atingisse 50 g de hidrogênio.

Resultados

Ao examinar a solidificação da liga em estudo, é possível notar, pelo perfil térmico (Figura 4), que à medida que a distância dos termopares em relação à base refrigerada aumenta, a diminuição da temperatura ocorre de maneira menos acentuada. Esta diferença é devida à formação progressiva da camada da fase sólida durante a solidificação, a qual aumenta gradualmente a resistência térmica. Além disso, a contração térmica do sólido acarreta em uma camada de ar entre a liga e o molde, desfavorecendo a extração de calor.

A análise do perfil térmico permitiu o cálculo da taxa de resfriamento (\dot{T}) e a elaboração do seu perfil, em relação à posição do lingote (Figura 5). Até a posição de 5 mm, a solidificação ocorreu sob altas taxas de resfriamento ($\dot{T} > 12,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$), diminuindo para abaixo de $2,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ na posição de 70 mm.

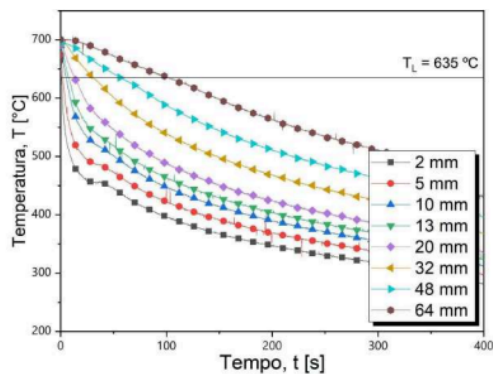


Figura 4 - Perfil térmico da liga Al-3%Mg-10%Sn

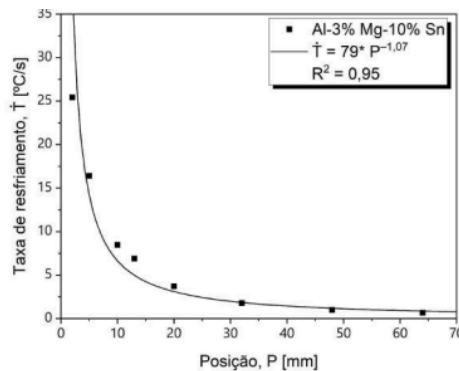


Figura 5 - Taxa de resfriamento em relação à base refrigerada.

Ao analisar a macroestrutura da liga é possível observar a formação de grãos colunares paralelos entre si, que seguem a mesma direção da extração de calor (Figura 6), indicando transferência de calor mínima nas laterais. No entanto, há indícios de transição para grãos equiaxiais, com a diminuição da taxa de resfriamento.

Nota-se que a microestrutura da liga apresenta uma estrutura dendrítica (Figura 7), que pode ser compreendida pelo diagrama de fases pseudobinário Al-10%Sn-Mg (Figura 8): matriz dendrítica de α -Al que contém quantidade apreciável de Mg em solução sólida, e provavelmente, partículas de β -Sn e Mg_2Sn , presentes na região interdendrítica [12].

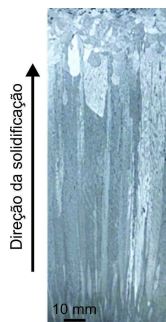


Figura 6 - Macroestrutura da liga Al-3%Mg-10%Sn.

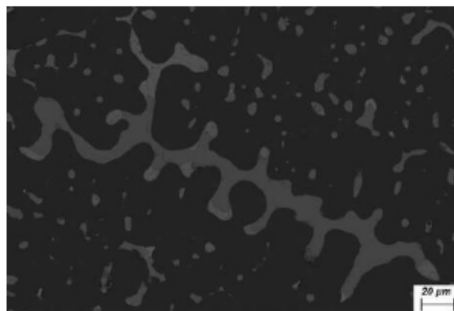


Figura 7 - Microestrutura de 40mm obtida com o auxílio do MEV.

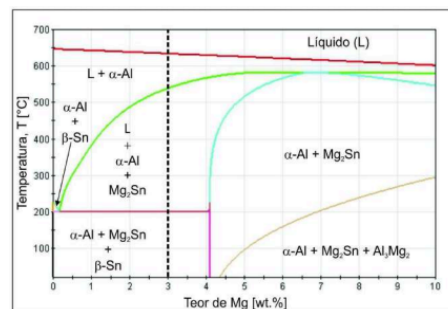


Figura 8 - Diagrama de fases pseudobinário Al-10%Sn-Mg.

A partir da correlação entre o espaçamento dendrítico primário e a taxa de resfriamento (Figura 9), foi possível notar que ambas são inversamente proporcionais, seguindo uma equação experimental do tipo potência, cujo expoente (-0,55) já foi reportado em ligas de Al [13].

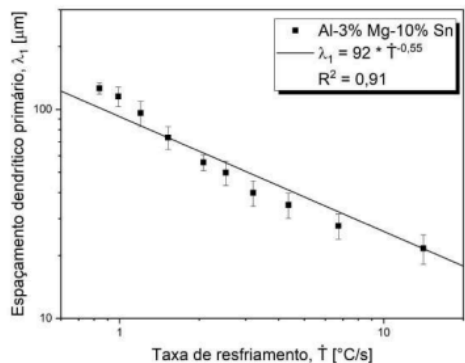


Figura 9 - Espaçamento dendrítico primário em relação à taxa de resfriamento.

Através da análise por MEV-EDS é possível estimar a porcentagem de Al, Mg e Sn em cada uma das fases, confirmando a presença das fases α -Al (#1 da Figura 10), Mg_2Sn (#2 da Figura 10) e β -Sn (#3 da Figura 10). A solução sólida de Mg no α -Al ficou em torno de 1%.

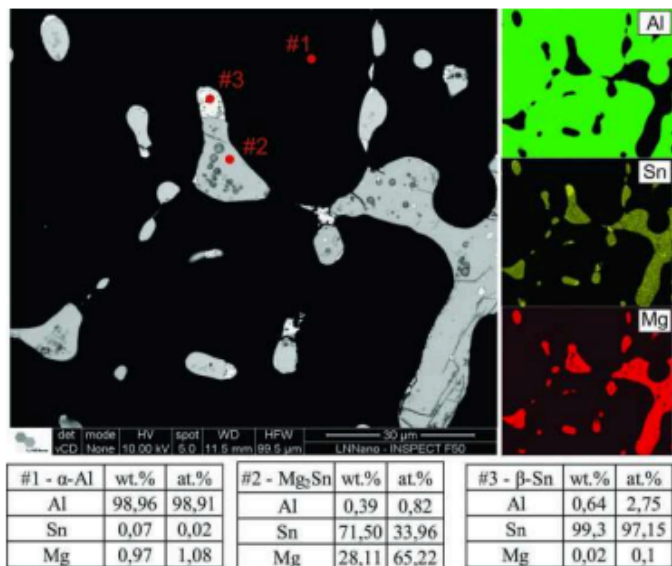


Figura 10 - Análise em porcentagem em massa (wt.%) e de peso atômico (at.%) da posição 70mm.

A partir dos dados coletados dos ensaios de liberação de hidrogênio, elaborou-se um gráfico relacionando o volume de H_2 liberado pelo tempo (Figura 11). É possível notar que quanto mais próximo da base refrigerada, a amostra tende a gerar H_2 mais rapidamente, isto é, uma microestrutura mais refinada acelera a liberação de H_2 . De uma maneira geral, o aumento das fases catódicas (Sn e Mg_2Sn) aliado ao refino microestrutural, potencializa o efeito das pilhas galvânicas, favorecendo a dissolução da fase anódica (Al) o que é corroborado pela literatura que afirma que o aumento das áreas catódicas favorece o efeito corrosivo numa pilha galvânica [14].

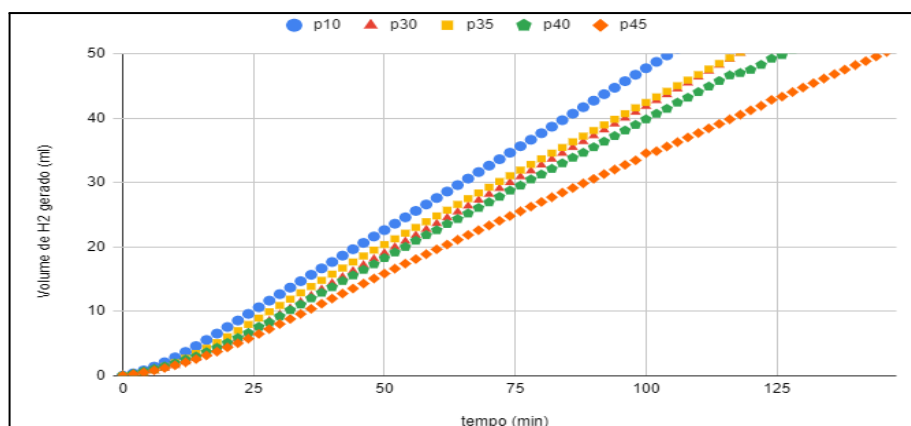


Figura 11 - Volume de H₂ gerado em relação ao tempo.

Conclusões

A partir dos resultados discutidos, conclui-se que a liga Al-3%Mg-10%Sn apresenta grãos colunares e microestrutura dendrítica, sendo a fase primária α -Al, com a região interdendrítica composta por α -Al, Mg₂Sn e β -Sn. A correlação entre o espaçamento dendrítico primário e a taxa de resfriamento seguiu uma equação do tipo potência, na qual uma alta taxa de resfriamento resulta em um menor λ_1 . Por fim, sobre a geração de H₂, entende-se que quanto menos refinada for a microestrutura, menor será sua produção em um mesmo período.

Referências

- [1] Safari, F.; Dincer, I. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, v. 209, p. 112182, 2020.
- [2] Elitzur, S.; Rosenband, V.; Gany, A. Study of hydrogen production and storage based on aluminum-water reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 6328–6334, 2014.
- [3] Misra, C. Aluminum Oxide (Alumina), Hydrated. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 2, Wiley, p. 421-433, 2003.
- [4] Keir, D.S.; Pryor, M.J.; Sperry, P.R. The Influence of ternary alloying additions on the galvanic behavior of Aluminum-Tin alloys. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 116, p. 319-322, 1969.
- [5] El Shayeb, H.; Abd El Wahab, F.; Zein El Abedin, S. Electrochemical behaviour of Al, Al-Sn, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solutions containing stannous ions. **Corrosion Science**, v. 43, p. 655–669, 2001.
- [6] Zhang, F.; Edalati, K.; Arita, M.; Horita, Z.; Zhang, F.; Edalati, K.; Arita, M.; Horita, Z. Hydrolytic hydrogen production on Al-Sn-Zn alloys processed by high-pressure torsion. **Materials (Basel)**, v. 11, p. 1209, 2018.
- [7] Eom, K.; Kim, M.; Oh, S.; Cho, E.; Kwon, H. Design of ternary Al-Sn-Fe alloy for fast on-board hydrogen production, and its application to PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 11825-11831, 2011.
- [8] Kaya, M. F.; Kahveci, O.; Erol, H.; Akkaya, A. Effect of low B addition on Al-Zn alloy's hydrogen production performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 15192-15202, 2021.
- [9] Wu, Z.; Zhang, H.; Tang, S.; Zou, J.; Yang, D.; Wang, Y.; Nagaumi, H. Effect of calcium on the electrochemical behaviors and discharge performance of Al-Sn alloy as anodes for Al-air batteries. **Electrochimica Acta**, v. 370, p. 137833, 2021.
- [10] Khireche, S.; Boughrara, D.; Kadri, A.; Hamadou, L.; Benbrahim, N. Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt.% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 87, p. 504-516, 2014.
- [11] U. Büyük, S. Engin, H. Kayam N. Maraşlı. Effect of solidification parameters on the microstructure of Sn-3.7Ag-0.9Zn solder. **Materials Characterization**, v. 61, p. 1260-1267, 2010
- [12] Billur, C. A.; Saatçi, B.; Arı, M. Thermoelectrical properties of supra-eutectic, eutectic and subeutectic compositions of Al-Sn-Mg ternary alloys. **Journal of Molecular Structure**, v. 1215, p. 128153, 2020.
- [13] Kakitani, R.; Konno, C.; Garcia, A.; Cheung, N. The Effects of solidification cooling and growth rates on microstructure and hardness of supersaturated Al-7%Si-x%Zn alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.31, p. 1956-1970, 2022.
- [14] Nakatsugawa, I.; Chino, Y. Effect of Area Ratio on the Galvanic Corrosion of AZX611 Magnesium Alloy/A6N01 Aluminum Alloy Joint. **Materials Transactions**, v. 62, p. 1764- 1770, 2021.