

Natália Cortez Maciel
Amós Magalhães de Souza
Erenilton Pereira da Silva



ROTA ALTERNATIVA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO LIMPO

Natália Cortez Maciel
Amós Magalhães de Souza
Erenilton Pereira da Silva

Rota Alternativa de Produção de Hidrogênio Limpo

1ª ed.

Goiânia-GO
Editora Conhecimento Livre

1ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Maciel, Natália Cortez
M164R Rota Alternativa de Produção de Hidrogênio Limpo
/ Natália Cortez Maciel. Amós Magalhães de Souza. Erenilton Pereira da Silva. – Goiânia-GO

Editora Conhecimento Livre, 2026

92 f.: il

DOI: 10.37423/2026.edcl1248

ISBN: 978-65-5367-730-2

Modo de acesso: World Wide Web

Incluir Bibliografia

1. hidrogênio 2. energia-limpa 3. hidrólise 4. produção-de-hidrogênio 5. hidrólise-do-magnésio I.
Maciel, Natália Cortez II. Souza, Amós Magalhães de III. Silva, Erenilton Pereira da IV. Título

CDU: 540

<https://doi.org/10.37423/2026.edcl1248>

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORIA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

MSc Edson Ribeiro de Britto de Almeida Junior

MSc Humberto Costa

MSc Thays Merçon

MSc Adalberto Zorzo

MSc Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno

PHD Willian Douglas Guilherme

MSc Andrea Carla Agnes e Silva Pinto

Dr. Walmir Fernandes Pereira

MSc Edisio Alves de Aguiar Junior

MSc Rodrigo Sanchotene Silva

MSc Adriano Pereira da Silva

MSc Frederico Celestino Barbosa

MSc Guilherme Fernando Ribeiro

MSc. Plínio Ferreira Pires

MSc Fabricio Vieira Cavalcante

PHD Marcus Fernando da Silva Praxedes

MSc Simone Buchignani Maigret

Dr. Adilson Tadeu Basquerote

Dra. Thays Zigante Furlan

MSc Camila Concato

PHD Miguel Adriano Inácio

Dra. Anelisa Mota Gregoleti

PHD Jesus Rodrigues Lemos

MSc Karine Moreira Gomes Sales

Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares

MSc Pedro Panhoca da Silva

MSc Helton Rangel Coutinho Junior

MSc Carlos Augusto Zilli

MSc Euvaldo de Sousa Costa Junior

Dra. Suely Lopes de Azevedo

Dr. Francisco Odecio Sales

MSc Ezequiel Martins Ferreira

MSc Eliane Avelina de Azevedo Sampaio

MSc Carlos Eduardo De Oliveira Gontijo

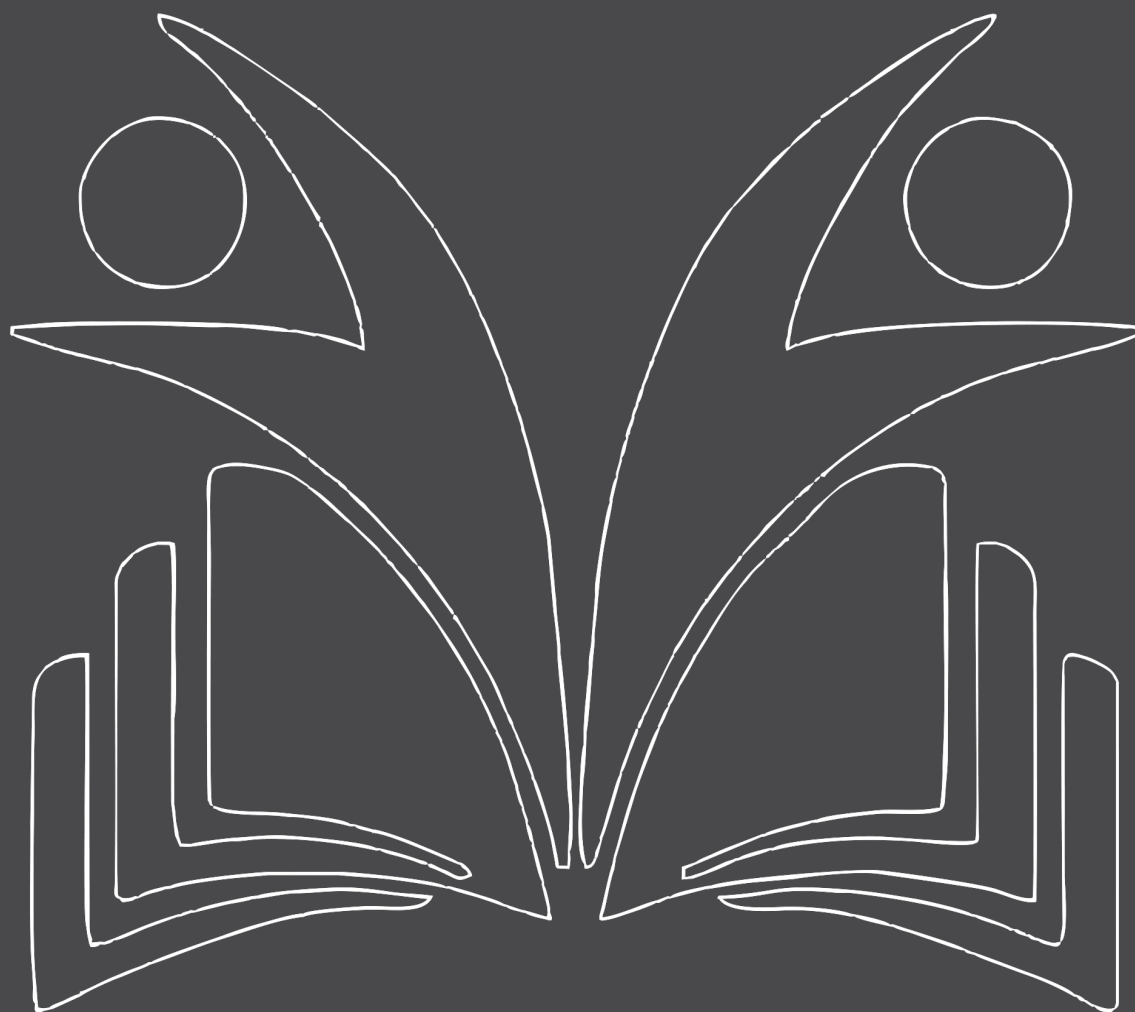
Dr. Rodrigo Couto Santos

Dra. Milena Gaion Malosso

PHD Marcos Pereira Dos Santos



10.37423/2026.edcl1248



Dedico este trabalho aos meus filhos, Davi e Elisa, e ao meu marido, Amós, com muito amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Sou imensamente grata a Deus por guiar meus passos ao longo deste caminho. Sua graça e provisão foram essenciais para alcançar este objetivo

Agradeço, em especial, o meu filho Davi Cortez, que por ser minha motivação constante me inspira a superar desafios e a me tornar uma pessoa melhor a cada dia e a Elisa, que mesmo em meu ventre já é motivo de alegria e motivação. Agradeço com amor ao meu marido, Amós Magalhães, pelas ajudas diretas e indiretas no decorrer deste trabalho, além do apoio incondicional, amor e companheirismo de sempre, você é minha inspiração.

Agradeço aos meus pais, João Bosco e Regina Célia, por todo amor, apoio e dedicação, além de terem sido minha base durante toda minha vida, acreditando em mim e proporcionando suporte em todas as etapas anteriores de aprendizado.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Erenílton Pereira, pela oportunidade concedida, pelo compartilhamento de sabedoria, aprendizado e dedicação ao longo deste período.

Um agradecimento com carinho ao grupo de pesquisa em Magnésio e Hidrogênio, em particular a Josy Kelly, Marcos Junio e William, pela amizade, risadas, trocas e compartilhamentos que marcaram este período e contribuíram significativamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Também gostaria de expressar minha gratidão ao Professor Paulo Vitor Brandão pelas valiosas discussões em química, que enriqueceram minha pesquisa e meu conhecimento.

Por fim, agradeço à FAPEMIG pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado, ao Programa de Pós-Graduação em Química-UFVJM e ao Instituto de Engenharia Ciência e Tecnologia-UFVJM pela oportunidade.

“A felicidade é uma viagem e não um destino.”

(Osho)

RESUMO

A produção de hidrogênio através da hidrólise de magnésio é um método simples, sustentável, atóxico e pode ser usado como forma de reciclar magnésio metálico e suas ligas. Entretanto, durante o processo, forma hidróxido de magnésio em forma de película na superfície, interrompendo a reação, sendo fundamental a dissolução dessa camada e/ou aumento da superfície da área de contato do material com a solução. Este projeto investigou-se o uso de dois tipos de lima para criar limalhas de magnésio e também da liga ZK60, visando um aumento significativo da relação área superficial/volume e diminuição do tamanho de grão sem a necessidade de atmosfera controlada. Além disso, propôs a solubilização da camada de hidróxido por meio de uso de ácidos orgânicos não tóxicos, como ácido cítrico e ácido acético em baixas concentrações, preparados com água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl) e destilada. Para a medição do volume de hidrogênio gerado foi projetado um setup e os resultados obtidos foram promissores, com o rendimento de conversão de magnésio em hidrogênio em cerca de 95% com 3,8% de ácido cítrico e 2,5% de ácido acético em até oito minutos. As soluções de ácidos não tiveram influência do uso da água do mar simulada, além da variação das limas utilizadas também não influenciarem na cinética da reação, sendo a lima enxada a mais ideal devido ao menor tempo de preparação. Portanto o método de processamento por limagem foi eficaz para a produção eficiente de hidrogênio através da reciclagem de magnésio e suas ligas a partir das limalhas.

Palavras chave: Produção de hidrogênio, hidrólise, reciclagem de magnésio, limalha de magnésio.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Oferta de energia interna por fonte no Brasil	25
Figura 2 - Poder calorífico específico de diferentes combustíveis	26
Figura 3 - Evolução histórica da produção de hidrogênio com baixo teor de carbono nos anos de 2010 a 2020	28
Figura 4 - Esquema do processo de eletrólise	30
Figura 5 - Representação da sigla da liga ZK60	36
Figura 6 - Ilustração do mecanismo de reação de hidrólise do magnésio, destacando o papel dos íons cloreto	38
Figura 7- Representação da molécula de ácido cítrico com destaque nos grupos carboxílicos.....	40
Figura 8 - Representação da molécula de ácido acético com destaque no grupo carboxílico	40
Figura 9– Imagens MEV de ligas de Mg moída sob atmosfera de argônio com aditivos e diferentes tempos de moagem: a) liga de Mg 10h, b) com AlCl ₃ por 2h, c) com G por 2h, d) com G por 5h, e) com AlCl ₃ e G por 10h e f) com AlCl ₃ e G por 2h.	42
Figura 10 - Imagens de MEV das limalhas de Mg produzidas por lima grossa (a e b) e média (c e d).	44
Figura 11- Micrografia de campo escuro MET e difração de elétrons da limalha da liga ZK60. a) ZK60 fundido b) após processamento por agitação por atrito	44
Figura 12 - Imagens do setup projetado para medição do hidrogênio. Em a) setup completo, em b) visão superior da coluna, com enfoque da coluna interna e saída de ar, em c) cilindro graduado, em d) conexão do cilindro com suporte giratório, em e) suporte giratório em detalhes com suporte contendo as limalhas de magnésio suspenso em fio de nylon, em f) suporte giratório conectado ao Erlenmeyer.	47
Figura 13 - Desenho do setup projetado para medição de hidrogênio com termômetro digital ao lado. Gás hidrogênio representado pela seta preta e água pela seta azul	48

Figura 14 - Imagens das limas com cabo. Em a) lima enxada & multiuso de 8" da marca K&F e em b) lima chata bastarda de 10" da marca Wolker.	51
Figura 15 - Desenho das diferenças dos picados da lima enxada, representada em a) e da lima chata bastarda, representada em b).	51
Figura 16.- Imagens das limalhas de magnésio armazenadas em tubo de ensaio com tampa	52
Figura 17 - Imagem macroscópica do magnésio puro bruto como fundido	55
Figura 18 - Imagens das limas. Em a) e b) lima enxada & multiuso de 8" da marca K&F e em c) e d) lima chata bastarda de 10" da marca Wolker	56
Figura 19 - Imagens das limalhas de magnésio obtidas por MEV no modo BSE. Em a), b) e c) preparados pela lima enxada, e d), e) e f) preparados pela lima chata bastarda	57
Figura 20 - Imagens obtidas por MEV no modo BSE das limalhas de magnésio preparados por lima enxada, representado em a), e lima chata bastarda, representado em b)	58
Figura 21 - Difratoograma do magnésio em barra e das limalhas (preparados pela lima enxada e pela lima bastarda)	59
Figura 22 - Difratoograma de DRX das limalhas de magnésio puro com os dados de Refinamento de Rietveld. Lima enxada (a) e Lima chata bastarda (b)	60
Figura 23 - Gráfico do rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da reação de hidrólise das limalhas de magnésio preparados por lima enxada com água destilada e com solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl)	61
Figura 24 - Imagem da limalha de magnésio, preparado pela lima enxada após reagir com solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl) por 36 horas, obtida por MEV no modo BSE	62
Figura 25 - Imagem das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada após reagir com solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl) por 36 horas , obtida por MEV no modo BSE e espectro EDS.....	63

Figura 26 - Difratoograma das limalhas de magnésio após reagirem com água do mar simulada (3,5 em massa de NaCl) por 36 horas.	63
Figura 27 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparadas por lima enxada, com 100 mL de solução de NaCl, variando a concentração em 3,5% e 5,0% em massa	65
Figura 28 - Imagem das limalhas de magnésio após reagirem com solução de 5,0% em massa de NaCl por 36 horas obtida por microscopia óptica	65
Figura 29 - Gráfico de rendimento de conversão de hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio com 50, 100 e 200mL de solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl)	66
Figura 30 - Imagem da limalha de magnésio, preparada pela lima enxada, após reagir com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico, obtida por MEV no modo BSE.	68
Figura 31 - Difratoograma das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada, após reagirem com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico	69
Figura 32 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada, com diferentes concentrações de ácido cítrico (2,5, 3,8 e 5,0% em massa) preparada com solução de água do mar simulada	71
Figura 33 - Gráfico de rendimento de conversão de hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada e lima bastarda, com solução de 3,8% de ácido cítrico preparada com água destilada	72
Figura 34 - Gráfico do rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada, com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparadas com água destilada (representado por 3,8% de HCl) e com água do mar simulada (representado por 3,8% de HCl + NaCl)	73
Figura 35 - Imagens das limalhas preparados pela lima enxada após hidrólise com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico obtidas por MEV no modo BSE. Em a) limalha após hidrólise em solução de ácido	

cítrico preparada com água destilada e em b) limalhas após hidrólise em solução de ácido cítrico preparada em água do mar simulada 74

Figura 36 - Difratoograma das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada, após hidrólise com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada e com água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl) 74

Figura 37 - Imagens das limalhas de magnésio, após hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparado com água destilada, obtidas por MEV no modo BSE. Em a) lado rugoso e em b) lado liso 76

Figura 38 - Difratoograma das limalhas de magnésio preparadas pela lima enxada após hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparada com água destilada 76

Figura 39 - Imagens das limalhas de magnésio após hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético, preparada com água do mar simulada, obtidas por MEV no modo BSE. Em a) dois lados da limalha, em b) lado rugoso em destaque e em c) lado liso em destaque77

Figura 40 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio preparadas pela lima enxada com 2,4% em massa e 3,0% em massa de ácido acético preparados com solução de água do mar simulada..... 79

Figura 41 – Gráfico da comparação do rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada, de quatro soluções: água destilada, água do mar simulada, acético (Hac) com 2,5% em massa e de NaCl em 3,5% em massa, e ácido cítrico com 3,8% em massa com NaCl em 3,5% em massa. 80

Figura 42 – Imagens das limalhas da liga ZK60 obtidas por MEV no modo BSE. Em a) visão geral, em b) visão do lado liso e rugoso da limalha, com destaque nos intermetálicos 81

Figura 43 - Difratoograma das limalhas da liga ZK60 preparadas pela lima chata bastarda 81

Figura 44 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise da liga ZK60 com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada82

Figura 45 – Imagem das limalhas da liga ZK60, após 25 segundos de hidrólise com 3,8% de ácido cítrico preparada com água do mar simulada, obtidas por MEV no modo BSE.	83
Figura 46 - Difratograma das limalhas da liga ZK60 preparadas pela lima chata bastarda após 25 segundo de hidrólise com solução de ácido cítrico preparada com água do mar simulada	83
Figura 47 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise da liga ZK60 com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada e água do mar simulada	84
Figura 48 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise da liga ZK60 com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparada com água do mar simulada	85
Figura 49 - Imagem das limalhas da liga ZK60, após 25 segundos de hidrólise com 2,5% de ácido acético preparada com água do mar simulada, obtidas por MEV no modo BSE.	85
Figura 50 - Difratograma das limalhas da liga ZK60 preparadas pela lima chata bastarda após 25 segundo de hidrólise com solução de ácido acético preparada com água do mar simulada	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais cores do hidrogênio	27
Tabela 2 - Eficiência elétrica para as três principais tecnologias de eletrolisadores	31
Tabela 3 - Propriedades do magnésio	34
Tabela 4 - Tabela com variações e volumes das cinco amostras de água retiradas do setup para cálculo do volume médio em mL/cm de deslocamento da escala da coluna de vidro do setup	49
Tabela 5 - Rendimento de conversão em hidrogênio e tempo de hidrólise para diferentes tipos de soluções	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

pH – Potencial hidrogeniônico

% em massa – Concentração percentual massa/massa

H_c – Variação da entalpia de combustão

H – Variação da entalpia

KJ/mol – Quilojoule por mol

(g) - Gasoso

(l) - Líquido

(s) - Sólido

(aq) - Aquoso

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada

% m/V – Concentração percentual massa/volume

ZK60 – Liga de magnésio

g – Gramas

“ – Polegadas

P.A. – Para análise **MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

BSE – Elétrons retroespalhados

kV – Quilovolt **EDS** – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

nm – Nanômetro

mA – Miliampere

mm - Milímetro

cm - Centímetro

mL - Mililitro

DRX – Difração de raio X **u.a.** – Unidade arbitrária

HCit – Ácido cítrico

HAc – Ácido acético

pKa - Valor negativo do logaritmo da constante de dissociação de um ácido

g/mol – Gramas por mol

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1	<i>Energias renováveis</i>	23
2.2	<i>Hidrogênio como vetor energético</i>	25
2.3	<i>Classificação do hidrogênio por cores</i>	27
2.4	<i>Produção de hidrogênio</i>	28
2.4.1	Reforma do gás natural e biogás	28
2.4.2	Eletrólise da água	29
2.4.3	Pirólise	31
2.4.4	Gaseificação	32
2.4.5	Hidrólise de metais	33
2.4.5.1	Magnésio	34
2.4.5.2	Ligas de magnésio	35
2.4.5.2.1	ZK60	35
2.4.5.3	Reciclagem do Magnésio e suas ligas	36
2.4.5.4	Hidrólise do Magnésio e suas ligas	37
2.5	<i>Estratégias para aperfeiçoar a cinética e rendimento da reação de hidrólise do Mg</i>	37
2.5.1	Aumento da condutividade da solução	37
2.5.2	Redução do pH da solução	39
2.5.2.1	Ácido cítrico (HCit)	39
2.5.2.2	Ácido acético (HAc)	40
2.5.3	Processamento do Mg e suas ligas	41
2.5.3.1	Processamento por HEBM	41
2.5.3.2	Processamento por imagem	42
2.5.3.3	Limalhas	43
3	OBJETIVOS	45
3.1	<i>Objetivo geral</i>	45
3.2	<i>Objetivos específicos</i>	45
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45

4.1	<i>Quantificação do Hidrogênio</i>	45
4.2	<i>Preparação das limalhas de magnésio</i>	50
4.3	<i>Preparação das soluções</i>	52
4.3.1	Solução de cloreto de sódio (NaCl)	52
4.3.2	Solução de ácido cítrico	52
4.3.3	Solução de ácido acético	53
4.4	<i>Caracterização</i>	53
4.4.1	Microscopia óptica	53
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4.4.3	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)	54
4.4.4	Difração de raio-X (DRX)	54
4.4.5	Imagem macroscópica	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	<i>Limalhas de Magnésio</i>	54
5.2	<i>Hidrólise das limalhas de magnésio com NaCl</i>	60
5.2.1	Influência do cloreto de NaCl	60
5.2.2	Influência da concentração do NaCl	64
5.2.3	Influência do volume da solução	66
5.3	<i>Hidrólise das limalhas de magnésio com ácido cítrico</i>	67
5.3.1	Influência do ácido cítrico na solução	67
5.3.2	Influência da concentração do ácido cítrico	69
5.3.3	Influência do tipo de lima	71
5.3.4	Influência do NaCl na hidrólise com ácido cítrico	72
5.4	<i>Hidrólise das limalhas de magnésio com ácido acético</i>	75
5.4.1	Influência do ácido acético na solução	75
5.4.2	Influência da concentração do ácido acético	77
5.5	<i>Hidrólise das limalhas de ZK60</i>	80
5.5.1	Limalhas de ZK60	80
5.5.2	Hidrólise das limalhas de ZK60 com ácido cítrico	82
5.5.3	Influência do NaCl na hidrólise do ZK60 com ácido cítrico	84
5.5.4	Hidrólise das limalhas de ZK60 com ácido acético	84

6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
7	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

No âmbito da busca por fontes energéticas limpas, o hidrogênio emerge como um candidato promissor, desempenhando um papel fundamental no avanço da transição energética (AKBARZADEH et al., 2020).

Diversas técnicas têm sido exploradas para a produção de hidrogênio, incluindo reforma a vapor do metano, pirólise, gaseificação de carvão, eletrólise da água e hidrólise (YUSUF et al., 2023). Entre essas alternativas, a hidrólise metálica tem se destacado como uma opção ecologicamente viável para a geração de hidrogênio (LIU et al., 2023).

O Mg e suas ligas tem sido amplamente investigado para hidrólise devido à sua alta capacidade de oxidação, baixo custo, e crescente uso industrial. Devido a reatividade e inflamabilidade do Mg e de suas ligas em altas temperaturas, o processo de reciclagem desse metal é dificultado, gerando resíduos que são descartados indevidamente (Shih; Liu; Wei, 2007; Liu et al., 2023), sendo a hidrólise desses resíduos uma solução dupla, pois além de reciclar resíduos perigosos devido a propriedades piróforas ainda produz energia limpa de forma simples e de baixo custo (Rodríguez et al., 2022). Além disso na hidrólise do magnésio é gerado hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) como subproduto, uma substância não tóxica e reciclável (AWAD et al., 2016).

No entanto, os desafios associados à hidrólise estão relacionados à formação espontânea de óxido e hidróxido de magnésio na superfície do metal (XIAO; WU; YANG, 2024). A camada de óxido é formada pelo contato do magnésio com o ar atmosférico, devido à sua alta reatividade, enquanto a de hidróxido se forma durante a hidrólise, devido a sua baixa solubilidade em água (WU et al., 2023). A película densa de óxido dificulta a reação à temperatura ambiente, exigindo a utilização de rotas de processamento (XIAO; WU; YANG, 2024). Já o $Mg(OH)_2$ resulta na rápida estagnação da reação, requerendo a implementação de métodos eficazes para manter a solubilização contínua dessa camada para, assim, promover um melhor rendimento e cinética da reação. (LIU et al., 2023).

Um dos métodos mais investigados para processamento do magnésio por Moinho de Bolas de Alta Energia (HEBM), que promove a produção de um pó com grãos refinados, defeitos na rede e aumento da área superficial, promovendo melhoria no rendimento e na cinética da reação de hidrólise (SHETTY et al., 2020; Al Bacha et al., 2020; XIAO; WU; YANG, 2024).

Um estudo realizado por Shetty et al (2020) fez o uso do HEBM e constatou que o tempo de moagem desempenha um papel importante para a geração de hidrogênio. Neste estudo, o melhor rendimento na produção de hidrogênio foi de 80% em dez minutos de reação, mas sendo necessária a adição de aditivos em alta concentração (75% em massa) e um tempo de moagem de 15 horas. Buryakovskaya, Vlaskin e Ryzhkova (2019) atingiram rendimentos de 91,1% na produção de hidrogênio a 0°C, mas com cinética lenta, necessitando de 150min de reação, mesmo com uso de aditivos na moagem e com uso de solução de $AlCl_3$.

Ainda que alcance bons rendimentos, o processamento por HEBM apresenta desafios significativos, como o tempo extenso necessário para a moagem, consumo energético elevado e propriedades pirofóricas dos pós de magnésio, demandando uma atmosfera controlada e inerte durante o processo de moagem e de armazenamento dos pós, tornando-o dispendioso e potencialmente perigoso (SILVA et al., 2020). Tais obstáculos dificultam a aplicação do processo em escala industrial, uma vez que ainda seria necessário uma adaptação para moinho de bola de baixa energia, que é o mais próximo dos utilizados em indústrias, em que Al Bacha et al (2020), em seu estudo comparativo, concluiu que elevaria o tempo, que já é extenso, em cerca de dez vezes comparado ao moinho de bola de alta energia.

Em paralelo, é explorado o uso de limalhas de ligas de Mg para o armazenamento de hidrogênio na forma sólida, os quais são preparados manualmente por meio de limagem. Esta abordagem tem se mostrado eficaz no processamento do Mg, aumentando significativamente a área superficial, reduzindo o tamanho médio dos grãos e formando defeitos estruturais que favorecem a cinética da reação. As limalhas investigadas demonstram uma menor reatividade em comparação com os pós de Mg, o que confere uma vantagem, pois elimina as propriedades pirofóricas indesejáveis (SILVA et al., 2018b e ASSELLI; SANTOS; HUOT, 2016). As características das limalhas apresentadas nos estudos se alinham com as necessárias para a produção de hidrogênio através da hidrólise de magnésio, podendo ser uma alternativa para o uso dos moinhos de bola (ÖZ; COŞKUNER; KANTÜRK FIGEN, 2017).

Já para a dissolução constante da película de hidróxido, uma estratégia eficaz envolve o uso de ácidos, como ácido clorídrico (Tayeh et al., 2014), cloreto de amônio (Al Bacha et al.; 2021) e outros, os quais promovem uma reação de ácido-base com a película de hidróxido, permitindo o contato do magnésio que ainda não reagiu com a água (Akbarzadeh et al., 2020).

É importante destacar que o uso de ácidos apresenta preocupações relacionadas à toxicidade, danos e oxidação de equipamentos, além da possível geração de resíduos poluentes (Hiraki et al., 2012). Por esse motivo, os ácidos orgânicos e não tóxicos têm recebido atenção. Em um estudo conduzido por YU, UAN e HSU (2012) foi evidenciado o efeito favorável de solução de ácido acético e cítrico para hidrólise de placas de liga de magnésio de baixo teor. Além disso, ÖZ et al (2017) demonstraram que a redução do pH pelo ácido acético, biodegradável e preparado através do vinagre, acelera a polarização anódica entre pós de magnésio modificados mecanoquimicamente e a água, representando uma alternativa ecológica, de custo reduzido e menos nociva, comparada a outros ácidos.

Além dos ácidos, a adição de sais na solução pode aumentar a condutividade, favorecendo o desempenho da reação (Xiao; Wu; Yang, 2024). Sais como NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 (Figen; Coskuner; Piskin, 2015) e NaCl através do uso da água do mar (Figen; Filiz, 2015) tem demonstrado melhoria na cinética da hidrólise. Awad *et al* (2016), evidenciaram que a presença do íon cloreto oferece uma vantagem adicional devido à substituição dos íons OH^- do hidróxido pelo íon Cl^- , resultando na formação de cloreto de magnésio, o qual é solúvel em água, prevenindo a formação da camada de passivação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Diante desse contexto, o presente estudo propõe uma abordagem para a produção de hidrogênio de forma simples, ecologicamente sustentável e economicamente viável além da reciclagem do magnésio e das ligas de magnésio, como a ZK60 através da hidrólise. Nesse sentido, o processamento para aumento da relação área superficial/volume e diminuição do tamanho de grão foram alcançados por meio do processamento por imagem, e os aprimoramentos na condutividade e dissolução da camada de hidróxido foram realizados por meio de soluções simuladas de água do mar com ácidos orgânicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Energias renováveis

Com um aumento exponencial da população, a produção de energia se torna um desafio, já que os combustíveis fósseis ainda dominam o setor energético, trazendo grandes preocupações e consequências ao meio ambiente, como aquecimento global e poluição do ar, necessitando de fontes de energia limpas e ecologicamente corretas (Sayed et al., 2021).

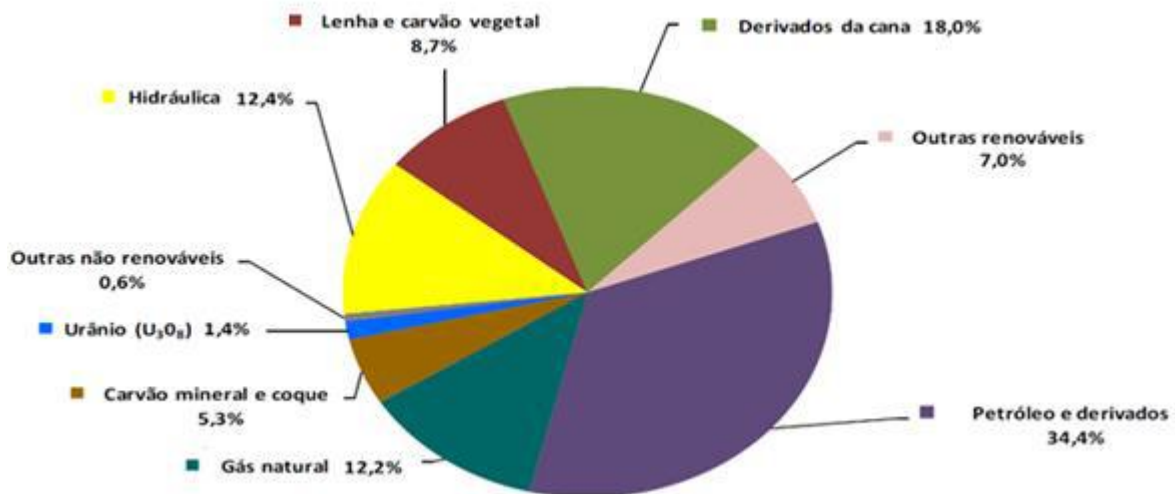
As energias renováveis são fontes de energia continuamente reabastecidas por processos naturais, oferecendo soluções sustentáveis para as crescentes preocupações com a temperatura global e as necessidades energéticas. Essas fontes de energia, como a energia solar, eólica, biomassa, geotérmica, hidrelétrica e até nuclear, são consideradas ilimitadas e ecologicamente corretas devido à sua capacidade de serem reabastecidas naturalmente sem emitir poluentes nocivos como o dióxido de carbono (Sebestyén, 2021).

O conceito de energia renovável gira em torno do aproveitamento de energia de fontes como o sol, o vento e as fontes geotermiais, que não apenas fornecem benefícios econômicos, mas também ajudam a manter o equilíbrio ecológico e reduzir a dependência de fontes de energia tradicionais finitas e poluentes (Algarni et al., 2023). A evolução da definição de energia renovável pós-Revolução Industrial enfatiza a importância de utilizar esses recursos a uma taxa mais lenta do que a capacidade de reposição da natureza, destacando a necessidade de práticas energéticas sustentáveis (Ćosić; Krajačić; Duić, 2012).

Contudo ainda se faz necessário novas abordagens e desenvolvimentos para uma energia renovável mais eficiente e acessível, principalmente para o setor de transportes. As políticas energéticas sustentáveis contribuem com isso, pois funcionam como força motriz das inovações (Sher; Curnick; Azizan, 2021).

A matriz energética do Brasil possui 46,1% da oferta interna de fontes renováveis, como apresentado na figura 1, demonstrando interesse para uso de energias renováveis (EPE, 2020).

Figura 1 – Oferta de energia interna por fonte no Brasil



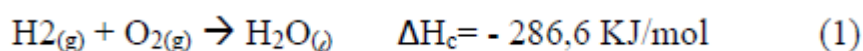
Fonte: EPE, 2020.

O hidrogênio é um candidato promissor para uma energia limpa e se destaca como um dos veículos para o desenvolvimento da transição energética, podendo ser um portador de energia renovável (Akbarzadeh *et al.*, 2020).

2.2 Hidrogênio como vetor energético

O hidrogênio foi descoberto em 1671 por Robert Boyle ao reagir ferro com ácido sulfúrico, quase cem anos depois Henry Cavendish explicou as propriedades do gás, o chamando de “ar inflamável de metais”, e em 1783 Antoine-Laurent de Lavoisier reconheceu sua natureza e o nomeou de hidrogênio, que vem das palavras “hidro” e “genes” que significa água e formação, respectivamente (Absin Z *et al.*, 2020).

O hidrogênio possui menor massa atômica da tabela periódica e é o elemento mais abundante da Terra, mas devido a sua alta reatividade é encontrado na forma de compostos químicos. Na forma molecular é um gás inodoro, incolor e inflamável (Osman *et al.*, 2022). A combustão do hidrogênio, de acordo com a equação 1, é exotérmica,



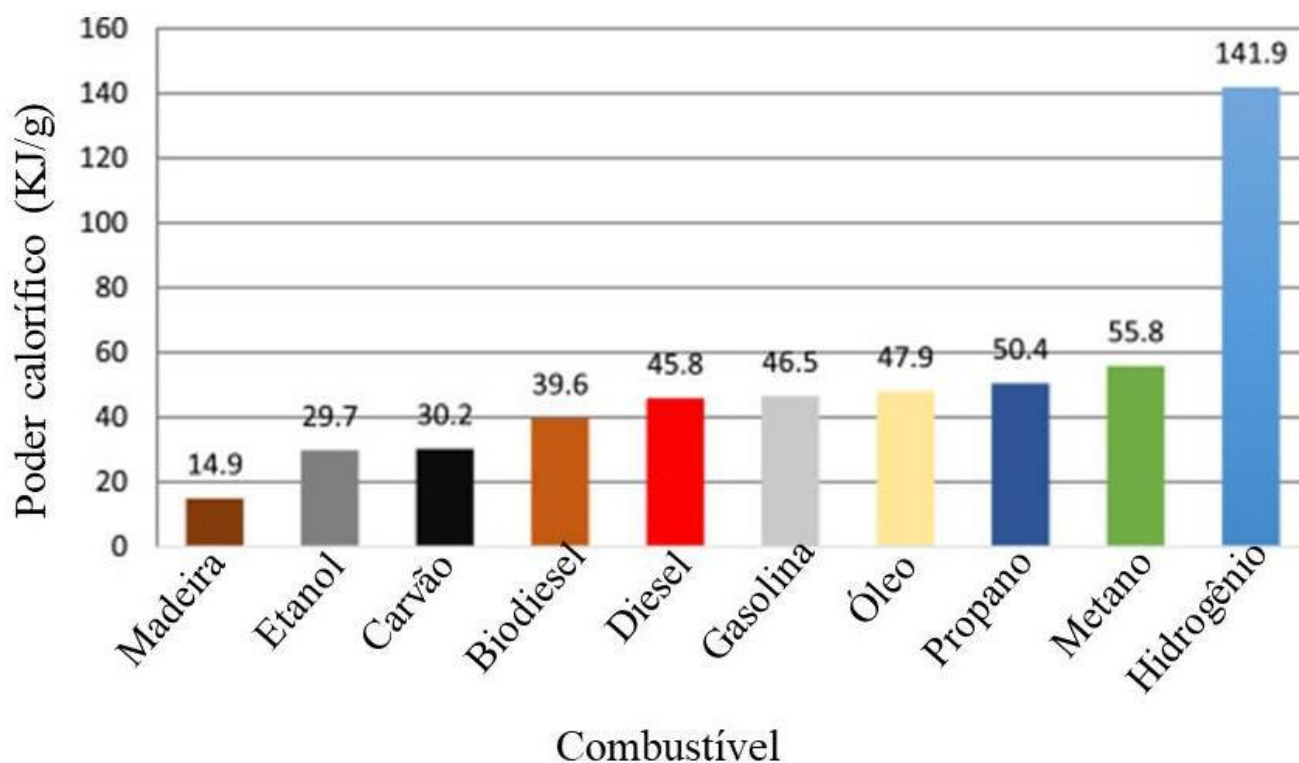
O maior poder calorífico do hidrogênio é 141,8 MJ/Kg e o menor é 120 MJ/Kg, ambos a 298K, possuindo uma alta densidade de energia em peso e sendo um portador de energia, que é armazenável, utilizável e transportável (Osman *et al.*, 2022). Devido a seu auto poder calorífico, que é

três vezes o valor calorífico do petróleo, e ausência de subprodutos poluentes em sua combustão, o hidrogênio é considerado a energia mais vantajosa do futuro. (Fayaz et al.; 2012; Xiao; Wu; Yang, 2023)

O hidrogênio, semelhante à eletricidade, é um transportador de energia secundário. Além disso, ele é um vetor energético que pode ser utilizado para a conversão, armazenamento e liberação de energia (Orecchini, 2006; Ajanovic; Sayer; Haas, 2022). Diversos estudos mostraram a viabilidade do hidrogênio como substituto dos combustíveis fósseis, resolvendo não só o problema associado às emissões de gases de efeito estufa como também o problema associado ao esgotamento das reservas de petróleo de forma segura (Singla; Nijhawan; Oberoi, 2021).

O fato de o hidrogênio ser um combustível com maior quantidade de energia de massa, como visto na figura 2, significa que ele libera de 2 a 3 vezes mais energia na combustão por unidade de massa comparado a outros combustíveis, como a gasolina, mostrando potencial para substituir ou diminuir o uso da gasolina (Sueleman; Dincer; Angelin-Caab, 2015).

Figura 2 - Poder calorífico específico de diferentes combustíveis



Fonte: adaptado de Sueleman; Dincer; Angelin-Chaab (2015)

Contudo, para que o hidrogênio possa ser categorizado como combustível limpo é essencial que o processo de sua produção seja isento de poluição, sustentável e eficiente (Shadidi; Najafi; Yusaf, 2021).

2.3 Classificação do hidrogênio por cores

O termo “hidrogênio verde” vem sendo amplamente utilizado, onde muitas das vezes erroneamente considerado o único limpo, mas também há outras “cores” de hidrogênio que são limpas. Terminologias de cores são usadas para diferenciar as formas e variações do tipo de energia usadas para a produção de hidrogênio, podendo ou não ter liberação de carbono ou poluentes durante a produção de hidrogênio, sendo a razão para o frequente uso de cores para classificação do hidrogênio e a relação com a liberação de carbono para cada cor (Chend; Lee, 2022).

A tabela 1 apresenta a classificação mais comum das principais classificações de cores do hidrogênio de acordo com Ajanovic, Sayer e Haas (2022), Cheng e Lee (2022) e Panic, Cuculić e Ćelić (2022).

Tabela 1 - Principais cores do hidrogênio

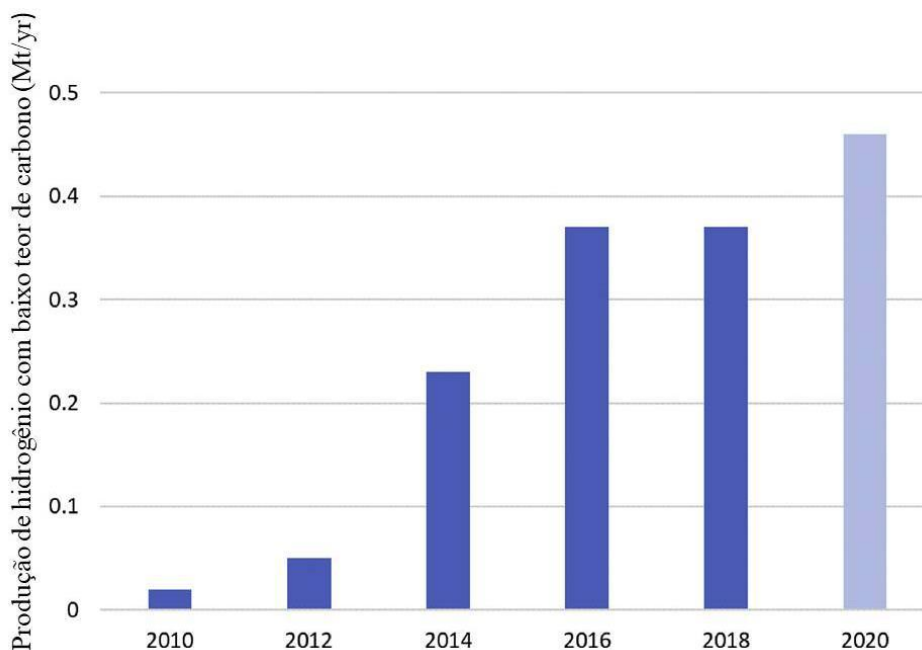
Cores	Tecnologia	Materia prima ou fonte de eletricidade	Nível de pegada de carbono
Hidrogênio verde	Eletrólise	Fontes renováveis	Mínimo
Hidrogênio rosa	Eletrólise	Energia nuclear	Mínimo
Hidrogênio amarelo	Eletrólise	Energia de rede de origem mista	Médio
Hidrogênio azul	Reforma do gás natural com utilização e armazenamento de captura de carbono	Gás natural/ carvão	Baixo
Hidrogênio turquesa	Pirólise	Gás natural	Carbono sólido como subproduto
Hidrogênio cinza	Reforma do gás natural	Gás natural	Médio
Hidrogênio marrom	Gaseificação	Carvão marrom	Alto
Hidrogênio preto	Gaseificação	Carvão negro	Alto
Hidrogênio vermelho	Termoquímica		Baixa
Hidrogênio branco	Natural	Depósitos subterrâneos	Mínimo

Fonte: elaborado pela autora (2024).

2.4 Produção de hidrogênio

Como visto anteriormente, o hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes e devido à preocupação ambiental e busca pela descarbonização no setor de transportes, a busca por fontes de produção de hidrogênio com baixo teor de carbono aumentou nos últimos anos, como fisto na figura 3.

Figura 3 - Evolução histórica da produção de hidrogênio com baixo teor de carbono nos anos de 2010 a 2020



Fonte: Ajanovic; Sayer; Haas, (2022).

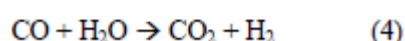
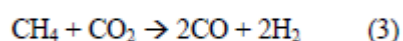
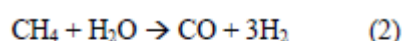
Portanto as principais formas de produção de hidrogênio, como reforma do gás natural e biogás, eletrólise da água, pirólise, gaseificação e hidrólise dos metais, além dos e seus impactos ambientais, serão discutidas mais detalhadamente nos tópicos seguintes.

2.4.1 Reforma do gás natural e biogás

A reforma a vapor do metano, geralmente alimentada com gás natural é o método comercial mais desenvolvido e o mais utilizado devido ao baixo custo. O hidrogênio cinza é produzido pelo método industrial da reforma a vapor do gás natural sem a captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS). No entanto, é importante destacar os problemas associados a esse método, como a necessidade de altas temperaturas e a emissão de gases poluentes (Yusuf *et al.*, 2023; Panic; Cuculić; Čelić, 2022; Ajanovic; Sayer; Haas, 2022).

Um método alternativo é a reforma a vapor do biogás, que possui composição semelhante à do gás natural, só que é renovável e converte o metano que seria liberado na atmosfera em dióxido de carbono, que causa menos problemas relacionados ao efeito estufa. O biogás usado pode ser proveniente de digestores anaeróbicos, matéria orgânica e de aterros sanitários. Quando proveniente de aterros, além de reduzir os resíduos, gera fertilizante como subproduto (Kothari; Tyagi; Pathakb, 2010).

No estudo feito por Braga et al (2013), é feita análise físico-química da reforma a vapor do biogás para encontrar pressão e temperaturas ideais para a reação e a reforma, assim como a reforma a vapor do metano, ocorre em duas etapas, sendo em dois reatores diferentes. No primeiro, chamado de reator de reforma, ocorre a reforma a vapor e a seco do metano, conforme equação 2 e 3, respectivamente. No segundo, chamado de reator de troca, ocorre a reação e deslocamento, conforme equação 4:



De acordo com Braga et al (2013), a reação ocorre aproximadamente 70% através da reforma a vapor e 33% através da reforma a seco e são necessárias elevadas temperaturas (na faixa de 800 a 1000°C).

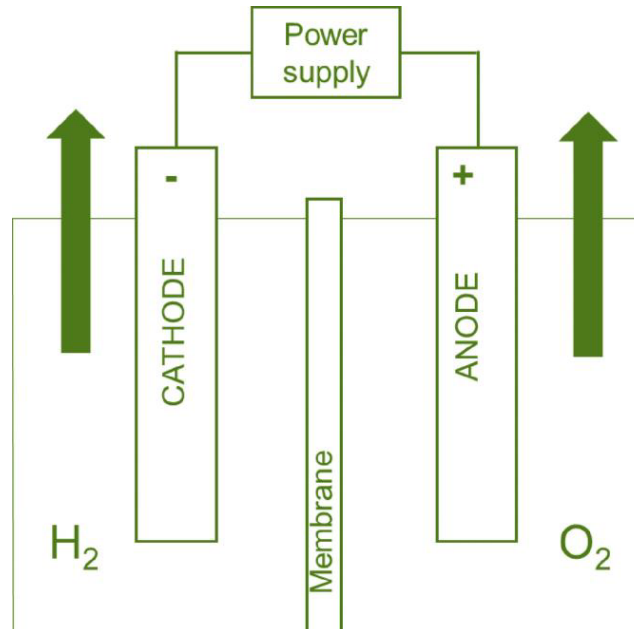
Para a produção do hidrogênio azul, o dióxido de carbono resultante da reforma do metano é capturado por tecnologias de CCUS, se destacando devido à baixa liberação de gases de efeito estufa (GEE) e preços competitivos com o hidrogênio verde em áreas em que o preço dos combustíveis fósseis são baixos. Devido às incertezas dos custos dos combustíveis fósseis e das poluições secundárias no processo de CCUS, o método ainda vem sendo estudado buscando formas mais eficazes (Panic; Cuculić; Ćelić, 2022).

2.4.2 Eletrólise da água

Outro método comum é a eletrólise, que faz o uso de dois eletrodos na água, passando corrente elétrica, obtendo oxigênio no ânodo e hidrogênio na superfície do cátodo com alta pureza (99,999% em volume), conforme esquema representado na figura 4. É chamado de hidrogênio verde o que é produzido por eletrólise com uso de eletricidade proveniente de fontes de energia renováveis. Há uma variedade de tecnologias na produção de hidrogênio através da eletrólise, onde os principais

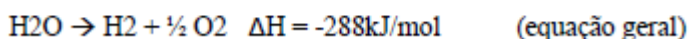
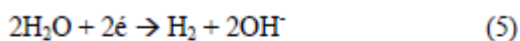
eletrolisadores são: eletrolisadores alcalino (ALK), de troca de prótons (PEM) e de óxido sólido (SOE) (Abdin et al.; 2020).

Figura 4 - Esquema do processo de eletrólise



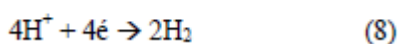
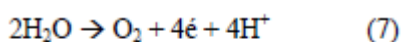
Fonte: Ajanovic; Sayer; Haas (2022).

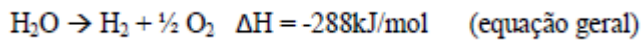
No ALK são usadas soluções alcalinas, como hidróxido de potássio e hidróxido de sódio. O hidrogênio é gerado no cátodo, conforme equação 5, juntamente com hidroxila, que é atraída pelo ânodo, onde gera oxigênio e água, conforme equação 6 (El-Shafie; Kambara; Hayakawa, 2019).



A eficiência dos ALK é baixa e o maior problema do método está relacionado com a corrosão, devido ao uso de soluções alcalinas (El-Shafie; Kambara; Hayakawa, 2019).

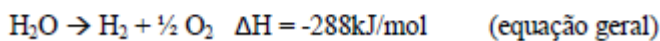
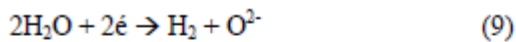
No método de PEM ocorre a formação de oxigênio, elétrons e prótons no ânodo, conforme equação 7. Os elétrons e prótons vão para o cátodo através da membrana de troca de prótons. No cátodo é formado o hidrogênio, conforme as equação 8 (El-Shafie; Kambara; Hayakawa, 2019).





O eletrolisador de PEM não oferece problemas relacionados à corrosão, mas é necessário uso de água deionizada com alta pureza e o grande desafio está associado à fabricação das membranas com baixo custo (El-Shafie; Kambara; Hayakawa, 2019).

Por último, os eletrolisadores de SOE apresentam, de modo geral, os maiores rendimentos, e utilizam energia térmica, além da energia elétrica. Neste sistema o hidrogênio é gerado no cátodo juntamente com ânions de óxido, conforme equação 9, os quais são passados para o ânodo onde se forma o oxigênio através do eletrólito sólido, conforme equação 10 (El-Shafie; Kambara; Hayakawa, 2019).



O método de eletrólise ainda possui elevado custo e rendimentos que variam de acordo com a tabela 2. Vale ressaltar que quando a energia é gerada a partir de combustíveis fósseis o hidrogênio é chamado de hidrogênio amarelo e resulta em emissões de poluentes (Yusuf *et al.*, 2023).

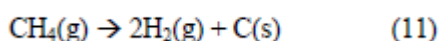
Tabela 2 - Eficiência elétrica para as três principais tecnologias de eletrolisadores

Tecnologia	Eficiência elétrica
ALK	63-70%
PEM	56-60%
SOC	74-81%

Fonte: Fonte: Ajanovic; Sayer; Haas (2022) - .modificada

2.4.3 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico (com temperaturas acima de 1000°C) que envolve a decomposição de matéria orgânica na ausência de oxigênio. O hidrogênio turquesa é produzido a partir da pirólise do metano, produzindo carbono sólido como subproduto, conforme a equação 11 (Panici; Cuculić; Ćelić, 2022).



O uso de catalisadores para a redução da temperatura necessária vem sendo estudado, como níquel, ferro e cobalto, mas a desativação dos mesmos ocorre rápido por conta da deposição de carbono. Outra limitação dos catalisadores é que a separação deles do carbono é um processo difícil e com custos elevados. O desenvolvimento de catalisadores eficientes ainda é objeto de estudo, sendo estes divididos em quatro categorias: metal único, liga, sal fundido e metal/sal (Liu et al., 2023). Mesmo com catalisadores ainda assim é necessária elevada temperatura, além do desafio relacionado à formação de carbono negro como subproduto (Panic; Cuculić; Ćelić, 2022).

Também é possível produzir hidrogênio através da pirólise da biomassa, mas a necessidade de elevadas temperaturas e grande quantidade de subprodutos fazem a produção de hidrogênio ser ineficiente. Para melhorar esses problemas o processo em duas etapas vem sendo usado, em que o primeiro é a pirólise da biomassa e o segundo é catalisar as substâncias do primeiro passo em alta temperatura para produzir mais hidrogênio, o problema é que continua com a desvantagem de necessidade de elevadas temperaturas e a possível formação de alcatrão (Parthasarathy; Narayanan, 2014; Yue et al., 2023). A pirólise de algas, e até microalgas também vem se destacando, como a *Chromochloris zofingiensis* com Ni/ZrO₂/CeO₂ como catalisador, que com uma temperatura ótima de 450°C produziu 25,47 mmol/g de hidrogênio, sendo uma possível alternativa mas com produções baixas de hidrogênio (Gao et al., 2024).

2.4.4 Gaseificação

A gaseificação é um processo no qual o carvão, resíduos de petróleo e biomassa são parcialmente oxidados sob alta temperatura (superiores a 900°C) e pressão (que variam de 1 a 10 Mpa) em um reator para formar gás de síntese. Após a purificação do gás de síntese, o monóxido de carbono reage com o vapor para produção de hidrogênio e dióxido de carbono. O material mais usado é o carvão, sendo uma matéria-prima abundante, porém, a formação de carbono como subproduto é grande, o que leva ao aumento do uso de biomassa como matéria-prima para a gaseificação, sendo uma forma menos poluente (Abdin et al., 2020; Osman et al., 2022).

O carvão apresenta uma estabilidade macromolecular devido à elevada quantidade de ligação de hidrogênio formada nos grupos fenólicos, carboxílicos e nas hidroxilas. Tais interações induzem a reação de reticulação das moléculas de carvão e inibem a reação de gaseificação, por isso o uso da água supercrítica é comumente investigado, por diminuir drasticamente as ligações de hidrogênio e

favorecer a gaseificação. Porém mesmo com vantagens, ainda existe a dificuldade de gaseificar o carvão a uma temperatura abaixo de 800°C sem catalisador, por isso diversos catalisadores vêm sendo testados, como K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaO , $NaOH$ entre outros (Zhu et al., 2023).

Já a gaseificação da biomassa é realizada através da aplicação de diferentes agentes gaseificadores, como ar, vapor, oxigênio ou uma mistura deles. Secagem, pirólise, redução e oxidação são as principais etapas da gaseificação e é um método promissor para a produção de hidrogênio, oferecendo uma abordagem sustentável para a geração de energia. A gaseificação da biomassa, em particular a gaseificação a vapor, apresenta um potencial significativo para a produção eficiente de hidrogênio a partir de fontes renováveis, como a biomassa residual e os agro-resíduos. Embora a gaseificação da biomassa seja eficiente, desafios como a formação de alcatrão e os elevados requisitos energéticos têm de ser abordados para uma implementação em larga escala. A escolha do agente de gaseificação, o projeto do reator e os parâmetros operacionais desempenham papéis cruciais na determinação da qualidade e quantidade de hidrogênio produzido a partir da biomassa (Alptekin; Celiktaş, 2022; Li et al., 2018).

O hidrogênio preto é produzido através da gaseificação do carvão betuminoso e o hidrogênio marrom através do carvão lenhite (Panic; Cuculić; Ćelić, 2022).

2.4.5 Hidrólise de metais

Já a Hidrólise de metais é um processo que vem se destacando por ser um método simples e ecologicamente viável de geração de hidrogênio, no qual metais reativos oxidam na presença de água, resultando na formação de hidrogênio e hidróxido, que normalmente não são tóxicos. O método não necessita de energia e produz hidrogênio puro (Rodríguez et al., 2023 e Liu et al., 2023; Awad et al., 2016 e Xiao; Wu; Yang, 2023).

Os metais mais empregados nesse processo são o alumínio e o magnésio, devido à abundância e reatividade desses metais em relação à água (Wang et al., 2014 e Liu et al., 2023). Este procedimento ocorre de forma espontânea em condições de pressão e temperatura ambiente. Porém, há um desafio associado ao uso do alumínio, uma vez que ele forma uma camada compacta e aderente de óxido de alumínio quando exposto ao ar atmosférico, e que por ser pouco solúvel, dificulta o seu contato com a água para a reação de hidrólise (Coronel García et al., 2020). Já o magnésio também reage com o oxigênio do ar, originando uma película de óxido de magnésio em sua superfície. No entanto, essa

camada é porosa e menos aderente em comparação à do óxido de alumínio, sendo então o magnésio e suas ligas mais adequados para hidrólise. (Figen; Filiz, 2015)

2.4.5.1 Magnésio

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre, pertence ao grupo dos metais alcalino-terrosos, é branco acinzentado, com brilho prateado, é altamente reativo e por isso não é encontrado em sua forma metálica, e sim na forma de sais, carbonatos, sulfetos, óxidos, cloretos e na água do mar. Foi o médico Joseph Black, em 1755, que reconheceu o magnésio como um elemento, mas só em 1831 que o químico Antonie Bussy o preparou para uso e logo a oxidação do magnésio passou a ser documentada identificando a evolução de hidrogênio (Esmaily *et al.*, 2017; Tan; Ramakrishna, 2021).

O magnésio é produzido principalmente por meio de dois processos: eletrólise do cloreto de magnésio e redução térmica do óxido de magnésio. A eletrólise é o método mais comum para a produção de magnésio metálico de alta pureza, enquanto a redução térmica é mais adequada para a produção em larga escala (Cherubini; Raugai; Ulgiati, 2008). Para o refino de magnésio a Magnesita ($MgCO_3$), Dolomita ($MgCO_3CaCO_3$), Carnalita ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) e Brucita ($Mg(OH)_2$) são os mais importantes. O magnésio possui uma célula hexagonal compacta (HC), o que proporciona propriedades físicas interessantes. (Satya Prasad *et al.*, 2022). Algumas das propriedades físicas estão listadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Propriedades do magnésio

Propriedades do material	Valor numérico
Densidade (a 20 °C)	1,738 g/cm ³
Ponto de fusão	(650 ± 1) °C
Ponto de ebulição	1090 °C
Condutividade térmica (a 27 °C)	156 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Capacidade térmica específica (a 20 °C)	1.025 kJ Kg ⁻¹ K ⁻¹
Calor latente de fusão	360 a 377 kJ kg ⁻¹
Calor de combustão	24,9 a 25,2 MJ kg ⁻¹
Coefficiente linear de expansão térmica	29,9 x 10 ⁻⁶ °C ⁻¹

Fonte: Satya Prasad S.V. et al. (2022)

Devida à baixa densidade, o magnésio possui grande importância para aplicações estruturais. Na forma pura é macio e mecanicamente fraco, trazendo problemas devido à baixa resistência mecânica a

compressão e tração e a baixa resistência à corrosão, mas buscando materiais com melhores propriedades, mas com baixa densidade, o magnésio é ligado a outros metais, formando diversas variações de ligas de magnésio (Zeng *et al.*, 2022; Esmaily *et al.*, 2017).

2.4.5.2 Ligas de magnésio

Sendo considerada a melhor liga do século 21, os estudos com ligas de magnésio crescem juntamente com seu uso. Por ser um metal estrutural mais leve, com uma densidade de propriedades físicas e químicas como maior relação resistência/peso das ligas estruturais, ótima capacidade de amortecimento, não toxicidade para o meio ambiente e corpo humano, estabilidade e versatilidade. Aplicações como na indústria aeroespacial, automotiva e de construção são destaque, ocupando o terceiro lugar em uso como elemento estrutural, logo após aço e alumínio. Em aplicações biomédicas, tem ganhado destaque devido à sua biocompatibilidade e capacidade de biodegradação. É utilizado em implantes médicos, como parafusos, placas e pinos, devido à sua capacidade de se dissolver no corpo humano ao longo do tempo, evitando a necessidade de remoção cirúrgica (Satya Prasad *et al.*, 2022; Esmaily *et al.*, 2017).

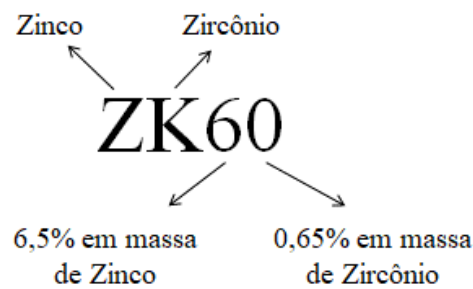
O uso da liga ZK60 vem se destacando em aplicações onde são necessários materiais leves com alta resistência e boa resistência à corrosão, crescendo o uso industrial (Gray; Lian, 2002).

2.4.5.2.1 ZK60

A classificação das ligas de magnésio, conforme as normas da ASTM (American Society of Testing and Materials) são realizadas considerando sua composição química, propriedades e aplicações.

A primeira parte da classificação, que se refere às letras, é referente aos dois principais elementos de liga de magnésio, onde Z representa o elemento Zinco e K representa o elemento Zircônio. A segunda parte da nomenclatura se refere ao número inteiro da quantidade desses dois principais elementos de liga, em porcentagem em peso, sendo o restante a concentração do magnésio.

Figura 5 - Representação da sigla da liga ZK60



Fonte: elaborado pela autora (2024)

A incorporação do zinco e do zircônio em ligas de magnésio se dá devido ao aumento da resistência à corrosão e aprimoramento das propriedades mecânicas, promovendo o refinamento de grão na microestrutura e formando fases intermetálicas (Sun *et al.*, 2022; Neças *et al.*, 2022; Cai *et al.*, 2012), fazendo com que seja uma liga comercial importante.

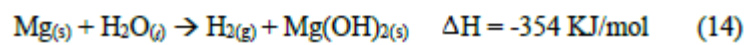
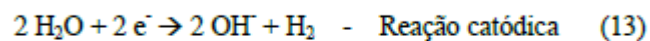
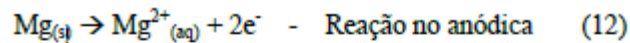
2.4.5.3 Reciclagem do Magnésio e suas ligas

É importante destacar que juntamente com o crescente uso do magnésio e das ligas de magnésio, há o crescimento dos resíduos e descartes indevidos após fim de uso. A não reciclagem dessas ligas está associada à alta reatividade superficial, que o torna inflamável a altas temperaturas, além dos riscos causados pela ignição do magnésio, o que causa um alto custo e dificulta o processo de reprocessamento por fusão e reciclagem de ligas de magnésio, gerando preocupação no que diz respeito ao tratamento dos resíduos decorrentes (Liu *et al.*, 2023; Shih; Liu; Wei, 2007; Silva *et al.*, 2018^a; Javaid *et al.*, 2006; Figen; Coskiner; Piskin, 2015; Rodríguez *et al.*, 2022). No estudo de Czerwinski (2014) ele relata que para as ligas de magnésio comuns, como AZ91D, um aquecimento prolongado do ar a 427 °C já causa sua ignição, e o tamanho e geometria da amostra pode influenciar no fenômeno.

Uma solução viável para lidar com esses resíduos envolve a produção de hidrogênio por meio do processo de hidrólise, que dará duplo benefício, convertendo um resíduo de magnésio perigoso devido à propriedade pirofórica em hidróxido de magnésio e sendo uma importante fonte de magnésio para produzir um combustível limpo de forma simples e de baixo custo (Uan *et al.*, 2009; Rodríguez *et al.*, 2022; Xiao; Wu; Yang, 2024).

2.4.5.4 Hidrólise do Magnésio e suas ligas

O magnésio tem se destacado por ser um metal de baixo custo, abundante, altamente reativo e que seu subproduto de hidrólise não é tóxico e pode ser reciclado (Akbarzadeh *et al.*, 2020). Na reação de hidrólise do magnésio e ligas de magnésio, há a oxidação do magnésio metálico (equação 12) e a redução da água (equação 13), formando o hidrogênio e o hidróxido de magnésio em uma reação exotérmica, conforme a equação 14 (Hou *et al.*, 2024):



Porém o hidróxido formado na hidrólise do magnésio metálico e de suas ligas possui uma baixa solubilidade em água, e após atingir seu valor crítico, há a formação de uma camada de hidróxido de magnésio sólido na superfície do metal, evitando maior contato do magnésio com a água (Wu *et al.*, 2023).

Para obter um melhoramento da cinética e um bom rendimento da reação de hidrólise do magnésio se faz necessário o aumento área de contato do magnésio com a solução, diminuição do tamanho de grão, além de uma constante solubilização da camada de hidróxido de magnésio que se forma na superfície ou a inibição da formação dessa camada de hidróxido (Liu *et al.*, 2023).

2.5 Estratégias para aperfeiçoar a cinética e rendimento da reação de hidrólise do Mg

Diversas estratégias podem ser implementadas para aprimorar a cinética e a eficiência da reação, tais como o aumento da condutividade da solução, a modificação do pH e o processamento do metal, que serão melhores discutidas nos tópicos a seguir.

2.5.1 Aumento da condutividade da solução

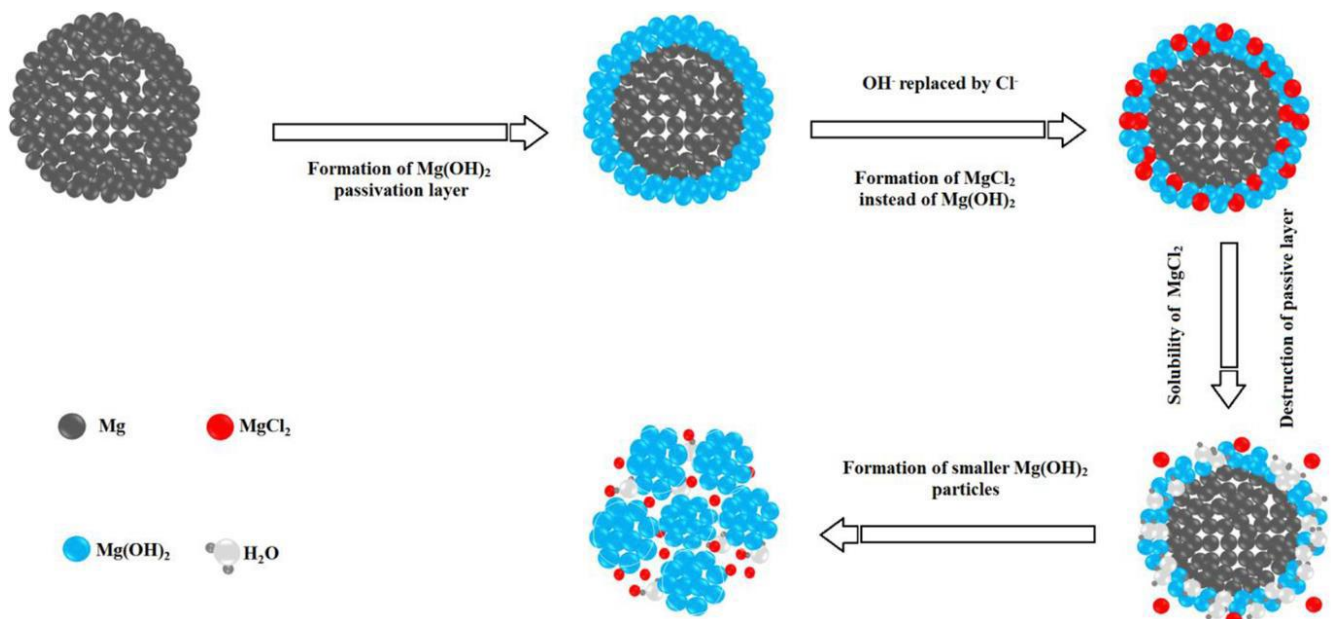
A formação da película de hidróxido na superfície do magnésio é um fenômeno previsível, o que justifica a busca por abordagens adicionais para aprimorar a reação. O aumento da condutividade da solução desempenha um papel fundamental, considerando que a interação do magnésio com a água é, essencialmente, uma reação de oxirredução. De acordo com Öz *et al* (2017), o aumento da

condutividade está relacionado com a mobilidade dos íons de hidrogênio, favorecendo a formação de H_2 . Para potencializar a condutividade da solução e tornar o meio aquoso mais corrosivo, o método mais convencional envolve o uso de sais, principalmente aqueles que contêm o íon cloreto (Uan *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2023).

De acordo com Awad et al (2016) o rendimento da reação é favorecida com o uso do NaCl por conta da desestabilização da camada de $Mg(OH)_2$. Essa desestabilização, de acordo com os autores, ocorre conforme representado na ilustração (figura 6), onde a camada de $Mg(OH)_2$ é formada a partir do contato do magnésio com água, passivando a reação, a partir daí os íons cloretos presentes na solução, devido à dissociação do NaCl, substituem, em partes, os íons OH^- do $Mg(OH)_2$ da superfície e dentro da camada de passivação, formando $MgCl_2$, que por ser solúvel em água, torna a película de passivação mais fina, menos compacta e com poros. Com a camada de hidróxido com poros e mais fina, a água difunde nesses espaços reagindo com o Mg antes passivado. Além disso, o Mg^{2+} dispersos na solução reage com os íons OH^- , formando aglomerados de $Mg(OH)_2$ dispersos em solução, deixando os íons Cl^- livres para substituir outros OH^- da camada de passivação, dando aos íons Cl^- um papel catalítico.

Como o mar é um suprimento de água quase inesgotável e possui a presença de NaCl, pode ser uma possível fonte de água para a hidrólise de Mg (Uan *et al.*, 2009).

Figura 6 Ilustração do mecanismo de reação de hidrólise do magnésio, destacando o papel dos íons cloreto

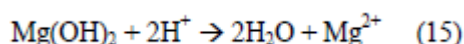


Fonte: Awad A. S. et al (2016).

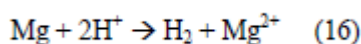
Outra abordagem para aumentar a condutividade da solução é a inclusão de ácidos, oferecendo benefícios suplementares, como a redução do pH da solução (Xiao; Wu; Yang, 2023).

2.5.2 Redução do pH da solução

A diminuição do pH é particularmente vantajosa, uma vez que a película formada é alcalina, e a introdução de ácidos provoca uma reação ácido-base, desfazendo a camada de passivação e permitindo o contato do magnésio não reagido com a solução, de acordo com Liu et al, (2023), conforme equação 15.



Mesmo que nos estudos de hidrólise são consideradas apenas a reação do hidróxido de magnésio com o ácido (Yu; Uan; Hsu, 2012; Liu *et al.*, 2023; Al Bacha *et al.*, 2020a) é importante também considerar que também pode acontecer a reação diretamente entre o magnésio e o ácido (Xiao; Wu; Yang, 2024), principalmente no início da reação, pois a cinética da reação do magnésio com a água é mais lenta do que a do magnésio com o ácido, sendo mais provável que a reação ocorra entre o magnésio e o ácido, formando sais de magnésio e o gás hidrogênio, conforme a equação 16:



É importante notar que a estequiometria da quantidade de magnésio para a quantidade de ácido necessário para a reação com o hidróxido ou direta com o metal é a mesma.

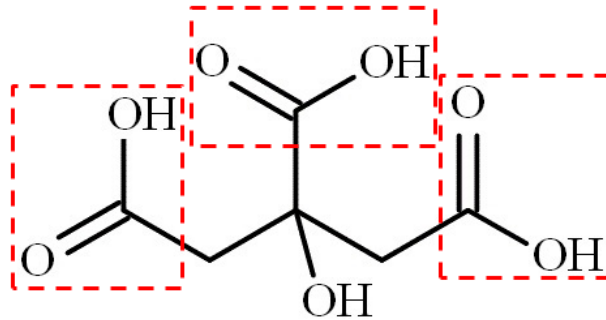
A seleção adequada do ácido desempenha um papel crítico, a fim de evitar que o método se torne tóxico e perigoso. Neste contexto, a utilização de ácidos orgânicos, como o ácido cítrico e o ácido acético constituem opções viáveis para reduzir o pH sem impactos adversos no meio ambiente (Öz; Filiz; Figen, 2017).

2.5.2.1 Ácido cítrico (HCit)

O ácido cítrico ou ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), possui a fórmula $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, é um pó cristalino branco, praticamente inodoro e altamente solúvel em água e intermediário no ciclo do metabolismo de todos os organismos aeróbicos. É um ácido tricarboxílico, como destacado na figura 7, com baixo valor de K_a no terceiro

estágio de ionização ($pK_1 = 3,13$, $pK_2 = 4,76$ e $pK_3 = 6,4$). É um ácido fraco, não tóxico e frequentemente empregado como acidulante, antioxidante, conservante e emulsificante em diversos produtos alimentícios e bebidas (Behera; Mishra; Mohopatra, 2021; Kushch et al., 2011; Uan *et al.*, 2009).

Figura 7- Representação da molécula de ácido cítrico com destaque nos grupos carboxílicos



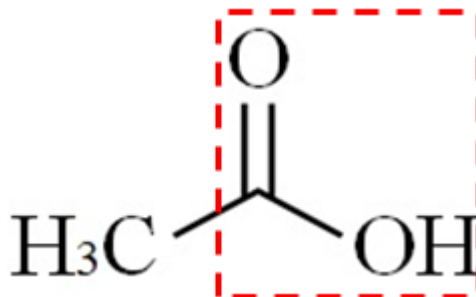
Fonte: elaborada pela autora (2024)

O uso do HCit para hidrólise do magnésio já vem sendo estudado, pois ele reage com a camada de passivação formando um sal solúvel em água, que de acordo com Berezovets *et al* (2022) não é tóxico, permitindo o contato do Mg que ainda não reagiu com a água, e de acordo com Kushch *et al* (2011) a produção de hidrogênio a partir da hidrólise do magnésio com HCit é economicamente lucrativa e no estudo feito por Uan *et al* (2009) foi mostrado que o hidrogênio gerado a partir da hidrólise do Mg com HCit possui pureza de aproximadamente 99% após desumidificação.

2.5.2.2 Ácido acético (HAc)

O ácido acético (ácido etanoico, de acordo com a IUPAC), possui fórmula CH_3COOH (figura 8), é um ácido carboxílico fraco, biodegradável, não tóxico, incolor, produzido sinteticamente e por fermentação bacteriana e amplamente conhecido como vinagre quando diluído em concentrações de 4,0 a 6,0% m/V (Vidra; Németh, 2018).

Figura 8 - Representação da molécula de ácido acético com destaque no grupo carboxílico



Fonte: elaborado pela autora (2024)

O uso do ácido acético para hidrólise de magnésio também já vem sendo feito e traz bons resultados, possuindo o mesmo mecanismo do ácido cítrico, em que o ácido reage com a camada de passivação permitindo o contato do Mg que ainda não reagiu com a água (Öz; Feliz; Figen, 2017).

2.5.3 Processamento do Mg e suas ligas

Uma forma de favorecer a cinética e rendimento da reação de hidrólise é através do processamento do Mg, com o principal intuito de aumentar a relação área superficial/volume, para que mais magnésio tenha contato com a água antes da camada de passivação seja formada, além da busca por defeitos e diminuição do tamanho de grão, que também favorecem a reação de hidrólise (Awad *et al.*, 2016; Xiao; Wu; Yang, 2024; Wu *et al.*, 2023).

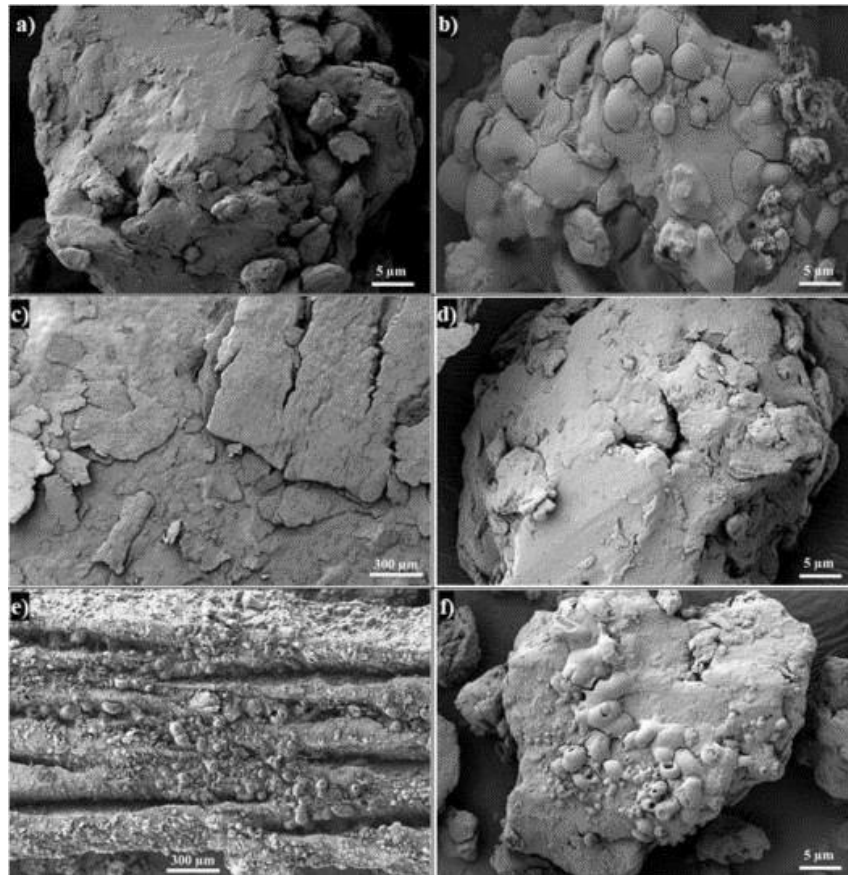
Para aumentar a área superficial do magnésio, o método mais investigado é o HEBM, o qual demonstra resultados altamente favoráveis no que diz respeito à otimização da cinética e rendimento da reação de hidrólise (Shetty *et al.*, 2020 e Al Bacha *et al.*, 2020).

2.5.3.1 Processamento por HEBM

O processo de moagem é usado para formar pós de Mg e ligas de Mg, é um método complexo e cada material possui diferentes parâmetros de processamento ideal e específico. A moagem do Mg e suas ligas é mais comumente usada com aditivos, como metais de terras raras, cálcio, cloretos, óxidos, grafite, hidretos e outros. O uso de aditivos tem se mostrado eficientes para incrementar sítios ativos, refinar as partículas e aumentar os defeitos no pó de Mg e liga (Wu *et al.*, 2023).

Al Bacha *et al.* (2020a) demonstra que diferentes aditivo, concentrações e tempo de moagem afetam a morfologia do pó de ligas de Mg. Na figura 9 é possível observar essas variações para adição de cloreto de alumínio (AlCl_3) e grafite (G) em 5% em peso em diferentes tempos de moagem (2, 5 e 10 horas), onde o AlCl_3 aumenta a eficiência da moagem, produzindo pós com tamanhos reduzidos com defeitos superficiais, enquanto o G requer cinco horas e moagem para reduzir flocos em pós. Em todos os casos é possível observar que o pó produzido por HEBM possui grande relação área superficial/volume.

Figura 9— Imagens MEV de ligas de Mg moída sob atmosfera de argônio com aditivos e diferentes tempos de moagem: a) liga de Mg 10h, b) com AlCl_3 por 2h, c) com G por 2h, d) com G por 5h, e) com AlCl_3 e G por 10h e f) com AlCl_3 e G por 2h.



Fonte: Al Bacha et al (2020a)

O método melhora a cinética, mas apresenta alguns desafios, como o extenso tempo requerido para a moagem, o que acarreta em um elevado consumo energético, além dos pós de magnésio produzidos através desse processo exibem propriedades pirofóricas, demandando a utilização de uma atmosfera controlada e inerte durante o procedimento de moagem e armazenamento dos pós, tornando o processo oneroso e potencialmente perigoso (Silva *et al.*, 2020, Wu et al, 2023). Com base no exposto, torna-se evidente a necessidade de buscar alternativas de processamento mais simples e seguras visando o aumento da área superficial.

2.5.3.2 Processamento por limagem

Em pesquisas relacionadas ao armazenamento de hidrogênio, foi empregado o método de utilização de limalhas de magnésio, os quais foram preparadas manualmente por meio de processos de limagem. Esta abordagem demonstrou eficiência para o propósito em questão, uma vez que resultou em

aumento significativo da área superficial, redução do tamanho médio dos grãos e formação de defeitos estruturais que favorecem a cinética da reação (Silva et al., 2018b e Asselli; Santos; Huot, 2016). As limalhas de magnésio investigadas demonstram uma menor reatividade em comparação com os pós de magnésio obtidos por HEBM, os quais apresentam uma área de contato significativamente maior. Esta característica confere vantagens, pois elimina as propriedades pirofóricas indesejáveis e as limalhas podem ficar em contato com o ar atmosférico sem produzir uma camada de óxido significativa.

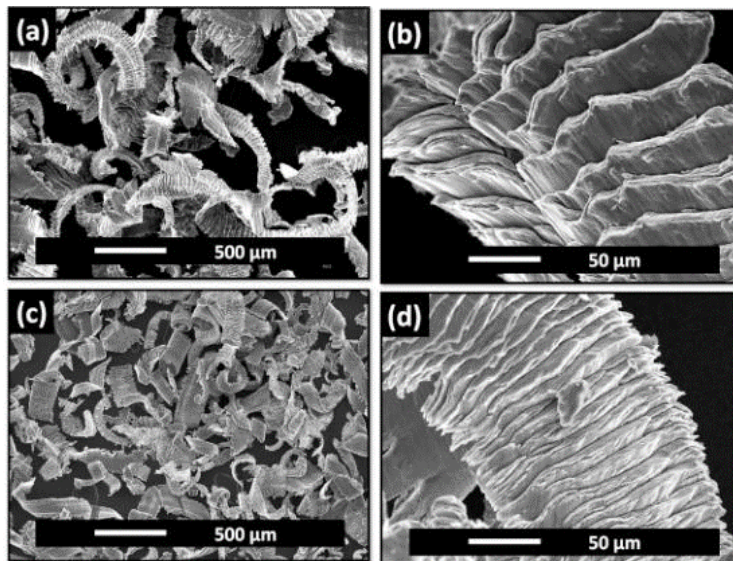
Considerando que as características essenciais para o armazenamento de hidrogênio se alinham com as requeridas para a produção do mesmo, surge a necessidade de investigar a aplicabilidade desta abordagem.

2.5.3.3 *Limalhas*

Limalhas são obtidas pelo cisalhamento de um material, como o magnésio e ligas de Mg, os quais podem variar de tamanho e morfologia de acordo com o material de cisalhamento utilizado e suas propriedades de corte da lima usada (Bolar et al., 2022).

Os cavacos de magnésio possuem morfologias características. Asselli, Santos e Huot (2016) fizeram o uso de diferentes limas para produção de limalhas de Mg. De acordo com os autores as limalhas parecem pó ao olho nu e possuem morfologia de dente de serra com segmentos espaçados quase uniformemente, que são as lamelas, que variam de tamanhos e quantidade de acordo com a distância dos picados da lima, sendo que as limas com picados mais espaçados produzem cavacos maiores e com menos lamelas e as limas com picados menos espaçados produzem cavacos menores e com mais lamelas, conforme figura 10.

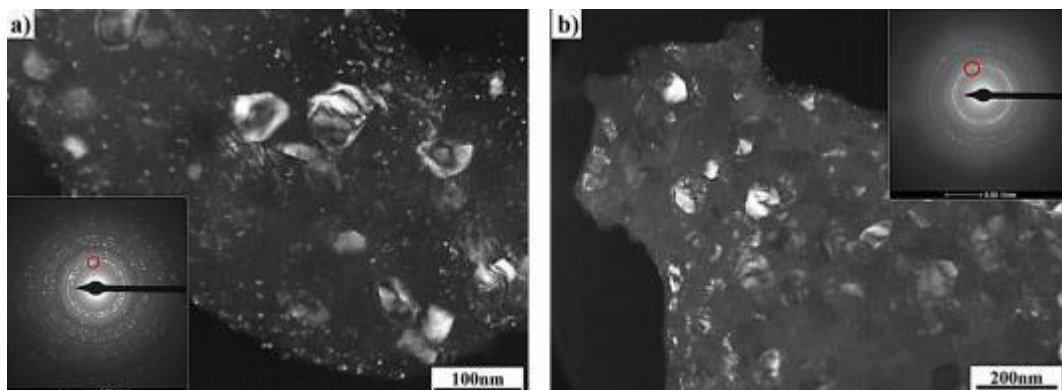
Figura 10 Imagens de MEV das limalhas de Mg produzidas por lima grossa (a e b) e média (c e d).



Fonte: Asselli; Santos; Huot (2016)

Silva et al (2018b) demonstrou por microscopia eletrônica de transmissão (MET) que as limalhas da liga ZK60 possuem tamanho de grão reduzidos, medindo cerca de 60nm (figura 11) independente do tamanho de grão antes da limagem, mostrando ser um processamento eficiente para a diminuição do tamanho de grão sem a necessidade de processamentos anteriores.

Figura 11- Micrografia de campo escuro MET e difração de elétrons da limalha da liga ZK60. a) ZK60 fundido b) após processamento por agitação por atrito



Fonte: Silva et al (2018b)

As limalhas produzidas por Asselli, Santos e Huot (2016) e Silva et al (2018) foram produzidas ao ar, sem controle atmosférico, mostrando que não possuem propriedades pirofóricas como os pós produzidos por HEBM.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo geral*

Produzir gás hidrogênio de forma simples através da hidrólise das limalhas de Magnésio e da liga ZK60.

3.2 *Objetivos específicos*

- ✓ Projetar e confeccionar um setup para medição do volume do gás produzido na reação.
- ✓ Verificar condições que possam favorecer a cinética e o rendimento da hidrólise.
- ✓ Analisar a influência do cloreto de sódio na hidrólise das limalhas de magnésio.
- ✓ Avaliar o uso de ácidos orgânicos não tóxicos (ácido cítrico e acético) e suas concentrações ideais para a dissolução da camada de passivação formada nas limalhas durante a hidrólise.
- ✓ Analisar as limalhas preparados por diferentes limas e determinar, entre dois tipos, qual a mais adequada.
- ✓ Avaliar o método para produção de hidrogênio através da reciclagem da liga ZK60.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para realização dos experimentos foi projetada um setup para medição do volume do hidrogênio produzido a partir da reação. A partir daí, foram preparados às limalhas de magnésio e as respectivas soluções, que serão detalhadas em tópicos:

4.1 *Quantificação do Hidrogênio*

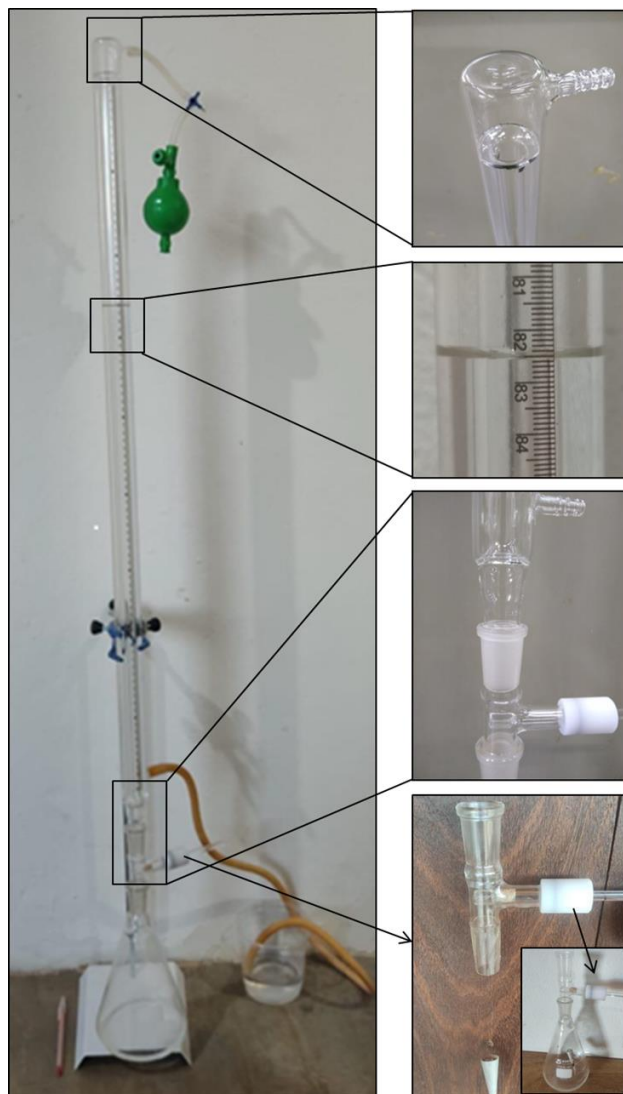
O método utilizado para medir a quantidade de hidrogênio gerado durante a reação de hidrólise envolveu a projeção de um dispositivo de vidro de fabricação personalizada, representado nas figuras 12 e 13.

O dispositivo é montado da seguinte forma:

- Adiciona-se a solução ao frasco Erlenmeyer,

- As limalhas de magnésio são colocadas em um recipiente confeccionado por uma impressora 3D, destacado por uma seta vermelha na figura 12 e).
- O recipiente com as limalhas é fixado a um fio de nylon que é preso no suporte giratório, figura 12 e). Na parte branca do suporte é possível girar, enrolando ou desenrolando o fio de nylon nele preso, fazendo com que o recipiente contendo as limalhas suba ou desça.
- O suporte é acoplado ao frasco Erlenmeyer com uso de vaselina sólida, fazendo com que o suporte com as limalhas de magnésio fique pendurado dentro do Erlenmeyer, como destacado pela seta vermelha na figura 12 f).
- Depois o cilindro graduado (CG), figura 12 c), é acoplado ao suporte giratório com uso de vaselina sólida, como mostrado na figura 12 d). Esse cilindro apresenta uma câmara interna (CI) que entra em contato direto com o frasco Erlenmeyer, no CG também têm duas conexões para mangueiras.
- Na primeira conexão, localizada na parte inferior do CG (que é possível observar na parte superior da figura 12 d)), é estabelecida uma ligação com um recipiente contendo água através de uma mangueira de látex.
- Na segunda conexão, posicionada na parte superior do CG, figura 12 b), é acoplado um dispositivo de vedação e uma pêra.
- Após montar o dispositivo, parte do ar presente no sistema é removido por meio da compressão da pêra, resultando na redução da pressão interna. Isso permite a entrada de água no CG até atingir um nível de aproximadamente 4cm abaixo da saída de ar. Posteriormente, a pêra é selada pelo dispositivo de vedação para evitar a entrada de ar.

Figura 12 - Imagens do setup projetado para medição do hidrogênio. Em a) setup completo, em b) visão superior da coluna, com enfoque da coluna interna e saída de ar, em c) cilindro graduado, em d) conexão do cilindro com suporte giratório, em e) suporte giratório em detalhes com suporte contendo as limalhas de magnésio suspenso em fio de nylon, em f) suporte giratório conectado ao Erlenmeyer.

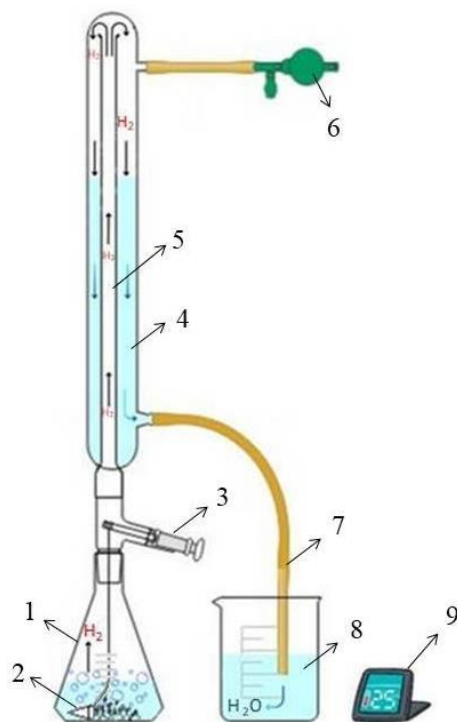


Fonte: elaborada pela autora (2023)

Para a medição da variação volume de hidrogênio durante a hidrólise, após a montagem do dispositivo, conforme esquematizado na figura 13, o suporte giratório (item 3), é girado, fazendo com que o fio de nylon aumente, fazendo com que desça o recipiente que contém as limalhas (item 2) até o contato com a solução no Erlenmeyer (item 1), dando início a produção de hidrogênio, que passa pelo CI (item 5) aumenta a pressão do sistema, fazendo com que a água do CG retorne gradualmente ao recipiente com água (item 8), possibilitando a medição do volume através do deslocamento da água no CG, até um total de 600mL de gás Hidrogênio. Todas as medições foram feitas juntamente com a medição da

temperatura ambiente através de um termômetro digital (item 9) que foi posicionado ao lado do dispositivo.

Figura 13 - Desenho do setup projetado para medição de hidrogênio com termômetro digital ao lado. Gás hidrogênio representado pela seta preta e água pela seta azul



Ítem	Descrição
1	Erlenmeyer
2	Frasco para os cavacos
3	Suporte giratório
4	Cilindro graduado
5	Cilindro interno
6	Pêra
7	Mangueira
8	Béquer com água
9	Termômetro

Fonte: elaborado pela autora (2024)

As medições de volume da hidrólise envolvendo o NaCl foram documentadas através do registro fotográfico da variação de volume e temperatura, enquanto as medições relacionadas à hidrólise com ácidos foram inicialmente capturadas em formato de vídeo durante os primeiros minutos e posteriormente por meio de imagens das variações de volume e temperatura. Os vídeos foram reproduzidos em uma velocidade de 0,25 vezes para a obtenção precisa da variação do volume.

O cálculo do volume do CG, que é preenchido com gás hidrogênio, foi realizado tanto de forma teórica quanto experimental, com o intuito de minimizar ao máximo as variações de erro. No cálculo teórico, o volume de 1,0 cm do CG foi calculado e subtraído do volume de 1,0 cm do CI. Isso está de acordo com a aplicação da equação 17, que leva em consideração que o cilindro oco é formado pelo espaço entre o CG e o CI.

$$V_{oco} = \pi \times h \times (R^2 - r^2) \quad (17)$$

Onde V_{oco} é o volume do cilindro oco, dado em m^3 , π é a constante pi, igual a 3,14159, R é o raio da parede interna do cilindro externo, e r é o raio da parede externa do cilindro interno.

O diâmetro da parede interna do CG é de 32,00 mm (+/- 0,70 mm) e o diâmetro da parede externa do CI é de 16,00 mm (+/- 0,30 mm), de acordo com o fabricante. Considerando a densidade da água de 1,00 mL/cm³, o volume para 10,00 mm do CG é de 6,02 mL (+/- 0,16 mL).

O processo experimental de cálculo do volume de 1,00 cm³ do cilindro oco procedeu-se da seguinte forma: o CG foi preenchido com água e, em seguida, retirou-se cinco volumes distintos desta água, marcando o deslocamento gerado em cada uma das amostras de água. Posteriormente, o volume das amostras de água retiradas foram medidas utilizando proveta graduada. A partir dessas medições, o volume correspondente a 1,00 cm³ foi calculado por regra de três, e, por fim, a média dos cinco valores obtidos foi calculada, que resultou em 6,06 cm³, e considerando a densidade da água de 1,00 mL/cm³, o volume foi de 6,06 mL/cm, de acordo com a tabela 4.

Tabela 4 - Tabela com variações e volumes das cinco amostras de água retiradas do setup para cálculo do volume médio em mL/cm de deslocamento da escala da coluna de vidro do setup

Marcação	Variação (cm)	Volume (mL)	Volume (mL/cm)
1	3,20	19,10	5,97
2	3,60	21,90	6,08
3	3,00	18,10	6,03
4	2,00	12,05	6,02
5	4,10	25,50	6,21
Média			6,06

Fonte: elaborado pela autora (2023)

Os valores teóricos e experimentais foram comparados, demonstrando uma discrepância aceitável. O volume estabelecido para a variação da água em 1,00cm na coluna graduada foi determinado em 6,05 mL/cm.

Para quantificação dos resultados de volume de hidrogênio gerado, este foi convertido em quantidade em mol pela equação dos gases (18), considerando a pressão de 1atm e a temperatura do ambiente coletada do momento da medição de cada ponto da reação.

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} \quad (18)$$

Onde n é o número de mol de hidrogênio produzido, P é a pressão, V é o volume de Hidrogênio medido, R é a constante dos gases e T é a temperatura, em Kelvin.

Para uma melhor visualização das análises, os dados de quantidade de mol de hidrogênio produzido foram convertidos em rendimento de conversão, em porcentagem, de acordo com a equação 19, pois assim é possível analisar o rendimento da reação por tempo.

$$\text{Rendimento de conversão} = \frac{n \text{ de } H_2 \text{ produzido}}{n \text{ de } H_2 \text{ teórico}} \times 100 \quad (19)$$

Onde n de H₂ produzido é o valor obtido na equação 18 e n de H₂ teórico é o valor de H₂ produzido para hidrólise de 0,5g de Mg, de acordo com a equação 14 considerando um rendimento de 100%.

4.2 Preparação das limalhas de magnésio

Os materiais utilizados neste projeto foram: uma barra de magnésio puro fundida cortada com dimensões 25x4x4cm obtida da Rima industrial e uma barra da liga ZK60 fundida que foi obtida no laboratório de metalurgia física do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de São Carlos – Universidade de São Paulo

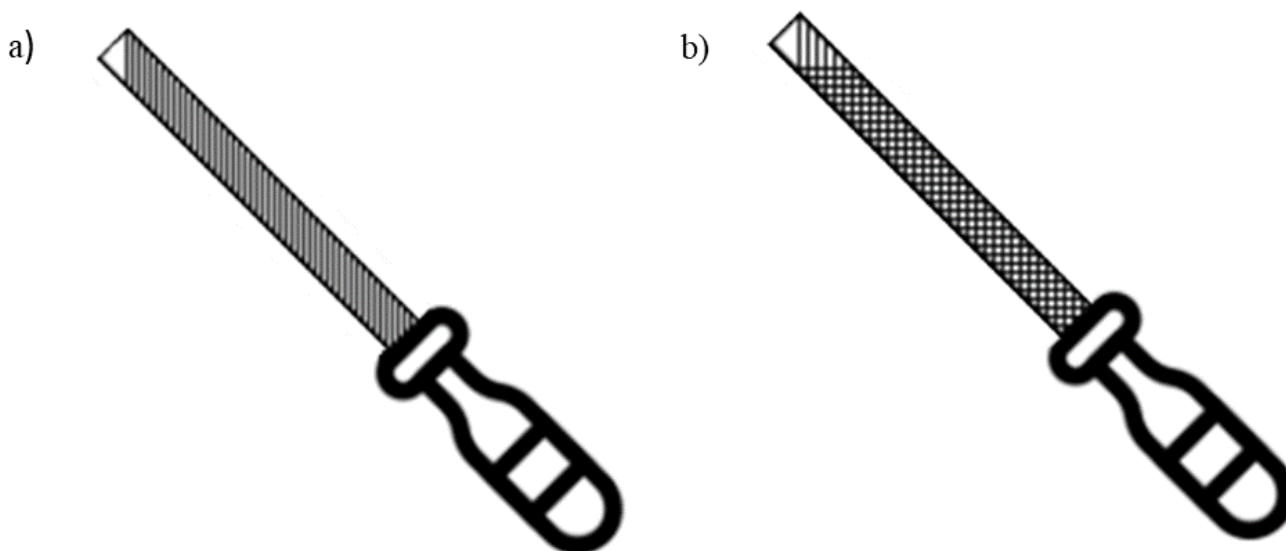
Da barra de magnésio e da barra de ZK60 são preparados as limalhas de forma manual, por limagem reta. Para isso foi usado a lima enxada & multiuso de 8" da marca K&F, figura 14 a) , que possui um picado de corte simples e mais próximos, visto na figura 15 a), e da lima chata bastarda de 10" da marca WORKER, figura 14 b), que tem um picado cruzado (corta limalha) e mais espaçados, figura 15 b).

Figura 14 - Imagens das limas com cabo. Em a) lima enxada & multiuso de 8" da marca K&F e em b) lima chata bastarda de 10" da marca Wolker.



Fonte: elaborada pela autora (2023)

Figura 15 - Desenho das diferenças dos picados da lima enxada, representada em a) e da lima chata bastarda, representada em b).



Fonte: elaborada pela autora (2023)

Para garantir a qualidade das amostras obtidas, a primeira camada de limalhas retirada da barra foi descartada, a fim de evitar a utilização de limalhas que poderiam estar oxidadas devido à exposição ao ar. A partir daí, a limagem é realizada sobre uma folha de papel e são gradualmente transferidas para um béquer, a fim de serem submetidas à medição de peso. Cada conjunto de limalhas é pesado até atingir 0,5g e armazenado em um tubo de ensaio de vidro com tampa, figura 16, por um período de 18 a 24 horas.

Figura 16 - -- Imagens das limalhas de magnésio armazenadas em tubo de ensaio com tampa



Fonte: elaborada pela autora (2023)

O tempo necessário para a preparação das limalhas apresenta variações, influenciadas pelo tipo de lima utilizada. No caso do magnésio, o tempo de preparação por amostra com a lima enxada oscila entre 30 a 40 minutos, enquanto a lima chata bastarda reduz esse intervalo para 15 a 20 minutos. No que se refere às amostras da liga ZK60, a lima chata bastarda demanda um tempo de 30 a 40 minutos.

4.3 *Preparação das soluções*

As soluções tiveram seus volumes testados, variando os volumes em 50, 100, 150 e 200 mL. O volume de 100mL foi o selecionado para o restante dos testes, por apresentar melhor cinética. O preparo das soluções será detalhadas em tópicos:

4.3.1 Solução de cloreto de sódio (NaCl)

Foram preparadas soluções de água destilada com NaCl para análise (P.A.) nas concentrações de 3,5% e 5,0% em massa. A concentração de 3,5% foi definida para simular a água do mar.

4.3.2 Solução de ácido cítrico

A solução de ácido cítrico foi preparada usando ácido cítrico P.A. com água destilada nas concentrações de 2,4%, 3,8% e 5,0% em massa. Para as concentrações de 3,8% e 5,0% também foram preparadas soluções contendo 3,5% de NaCl para analisar a influência do NaCl na hidrólise com ácido cítrico.

4.3.3 Solução de ácido acético

A solução de ácido acético foi preparada a partir de um vinagre de álcool de uso doméstico adquirido em um mercado local, com concentração de 4,0% m/V de ácido acético, onde este foi diluído com água destilada até atingir a concentração de 3,0% em massa e 2,5% em massa. Também foram usadas soluções de ácido acético com adição de 3,5% de NaCl para analisar a influência do NaCl na hidrólise com ácido acético.

4.4 Caracterização

4.4.1 Microscopia óptica

A microestrutura das limalhas de magnésio, após reagir com solução de NaCl, foram analisadas via microscopia óptica, utilizando um microscópio OLYMPUS BX60M.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para os ensaios utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado limalhas fixadas em um suporte de mostra (stub), utilizando uma fita condutora de carbono da marca TEDPELLA. Foi utilizado um MEV da marca HITACHI modelo TM-3000, usando uma tensão de aceleração de 15kV no modo BSE. Estas análises foram realizadas no LabVale da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – campus Diamantina.

Na análise por MEV das limalhas de magnésio e da liga ZK60, procedeu-se inicialmente à sua preparação seguindo o item 4.2.

Para as imagens obtidas por MEV das limalhas após a reação com NaCl, as limalhas foram submersas em uma solução aquosa de água do mar simulada, por um período aproximado de 36 horas. Posteriormente, os mesmos foram submetidos a um processo de filtração, secagem à temperatura ambiente e, por fim, foram armazenados em tubos de ensaio devidamente vedados.

No que refere-se à análise por MEV das limalhas após a reação com ácidos, estes foram imersos em uma solução contendo o ácido por um período de 25 segundos. Após a exposição ao ácido, as limalhas foram filtradas a vácuo e subsequente secos à temperatura ambiente, antes de serem armazenados em tubos de ensaio devidamente vedados.

4.4.3 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

A análise elementar do superficial das limalhas após reagirem por 36h com solução de NaCl foi examinada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura da HITACHI modelo TM-3000 com analisador EDS da OXFORD modelo SWIFT ED 3000. As amostras foram fixadas em um suporte de amostra (stub), utilizando uma fita condutora dupla face de carbono marca TEDPELLA. Estas análises foram realizadas no LabVale da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – campus Diamantina.

4.4.4 Difração de raio-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas nas amostras a fim de identificar as possíveis fases, para avaliar os produtos de corrosão formados por meio das reações com NaCl e ácido acético e cítrico. Estas análises também foram realizadas no LabVale. A estrutura cristalográfica foi determinada usando um difratômetro da Shimadzu modelo XRD- 6000 usando radiação monocromática CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm - 40 kV e 30 mA). As amostras foram analisadas a uma taxa de varredura de 2,0 grau/min cobrindo a escala 2θ de 10-80°. A preparação das amostras foi de acordo com o descrito no tópico 4.5.2.

4.4.5 Imagem macroscópica

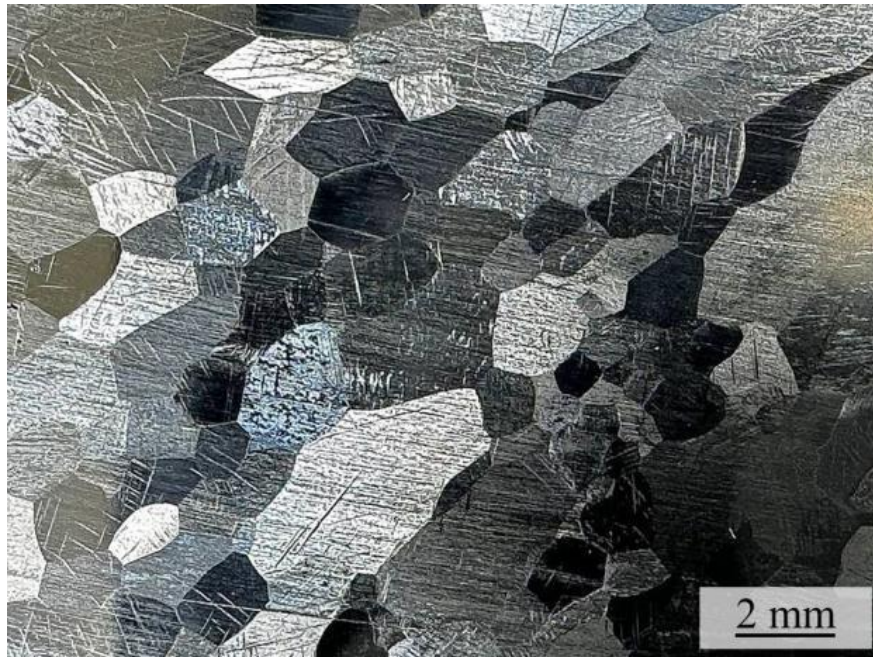
Para a determinação do tamanho de grão da barra de magnésio, foi cortado da barra um quadrado de 4x4cm com 0,5cm de espessura que foi lixada manualmente utilizando lixas de granulometria 320, 600, 1200, 2000, 3000 e #4000, seguindo-se com polimento em suspensão OPS (silicoidal) com o auxílio de uma politriz (modelo PLF- Fortel), em seguida foi lavados com água corrente e álcool etílico e seca utilizando-se ar frio de um soprador térmico, finalizando com ataque com Nital 3,0%, sendo a amostra mergulhada em solução por dez segundos, seguido de lavagem com álcool etílico e secagem utilizando-se ar frio de um soprador térmico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *Limalhas de Magnésio*

A figura 17 mostra a macrografia do magnésio puro bruto de fusão utilizado para produção das limalhas, com tamanho de grão médio de aproximadamente 1,4mm ($\pm 0,7$ mm).

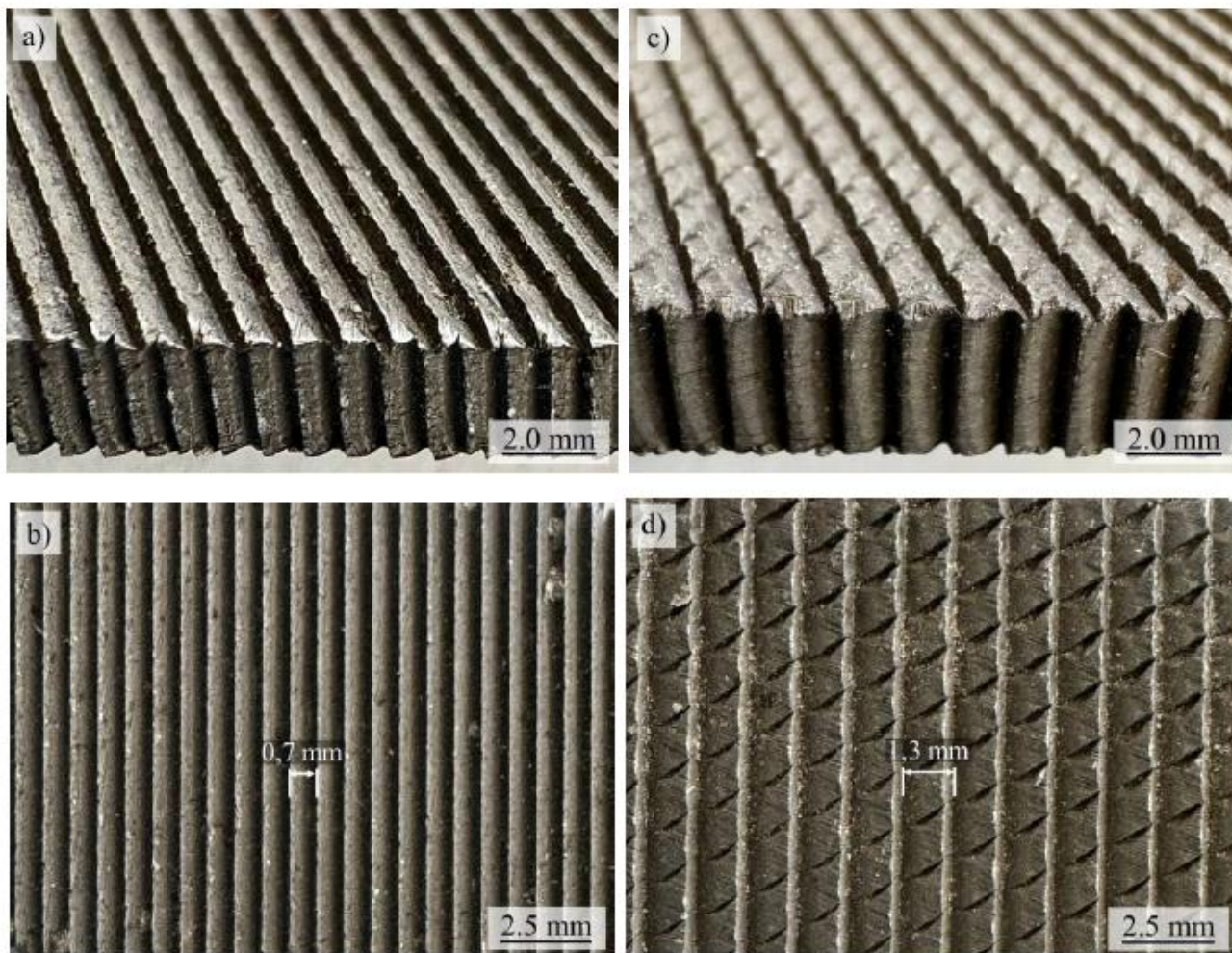
Figura 17 - Imagem macroscópica do magnésio puro bruto como fundido



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Com a finalidade de estudar a interferência da granulometria da lima na taxa de produção das limalhas, bem como na cinética da hidrólise, o magnésio foi processado com uso de duas limas diferentes, conforme figura 18. Os picados das limas possuem profundidades diferentes (18a) e 18c)), sendo o da lima chata bastarda o mais profundo, provavelmente dando origem a limalhas mais espessos e/ou lamelas mais largas, isso acontece devido a variação de tensão de cisalhamento durante a deformação do material. A distância aproximada dos picados da lima enxada (figura 18b)) é de 0,72mm e da lima chata bastarda (figura 18d)) é de 1,3mm.

Figura 18 - Imagens das limas. Em a) e b) lima enxada & multiuso de 8" da marca K&F e em c) e d) lima chata bastarda de 10" da marca Wolker



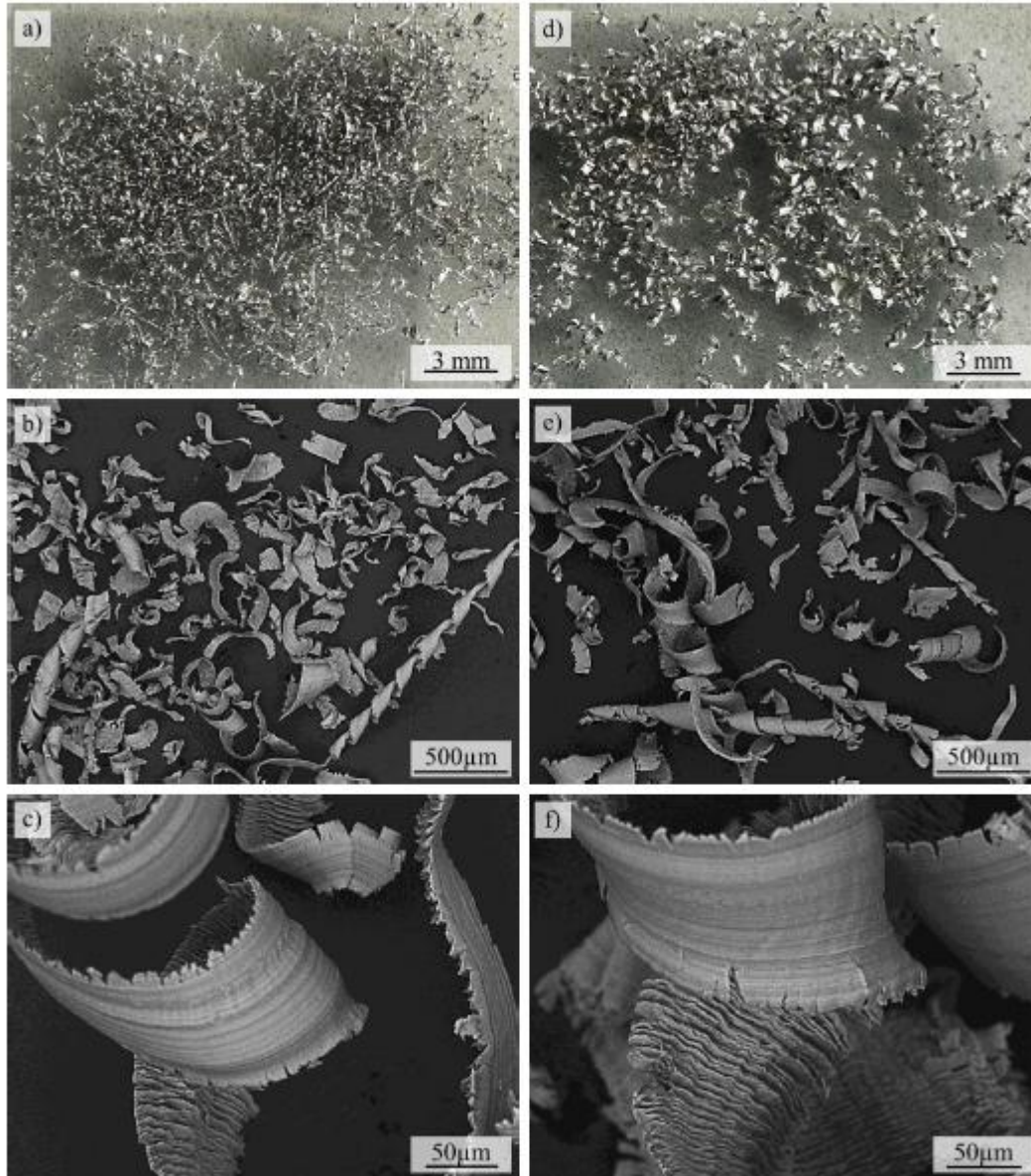
Fonte: elaborada pela autora (2023)

Na figura 19 estão as macrografias das limalhas produzidas com uso da lima enxada e lima chata bastarda. É possível identificar diferenças entre as limalhas das diferentes limas, devido à diferença dos picados. As limalhas processados com uso de lima enxada, figura 19 a) apresenta picados simples produz limalhas majoritariamente helicoidais e espiral. Já as limalhas processadas pela lima chata bastarda, figura 19 d), que apresentam quebra limalha (picados cruzados), são maior quantidade lascas e espiral. Com relação à largura que está diretamente relacionada com o espaçamento entre os picados, é possível observar limalhas mais espessos para as processadas com uso de lima chata bastarda, figura 19 e).

Observa-se nas figuras 19c) e 19f), morfologias semelhantes para as limalhas processadas, mesmo com as diferenças citadas, ambas possuem um lado liso devido ao contato com o vinco de corte cisalhante da ferramenta. Nas bordas, apresenta trincas e dentes de serra finos, como observado por Bolar et al

(2022). Já no lado oposto, há presença de lamelas micrométricas geradas pelo acúmulo de tensões, essas regiões são características específicas das limalhas produzidas por limagem, conforme descrito por Asseli, Santos e Huot (2016).

Figura 19 - Imagens das limalhas de magnésio obtidas por MEV no modo BSE. Em a), b) e c) preparados pela lima enxada, e d), e) e f) preparados pela lima chata bastarda



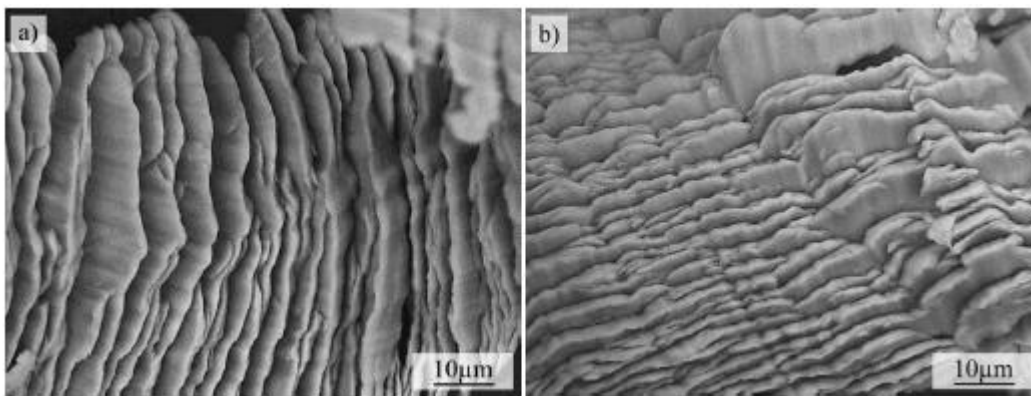
Fonte: Elaborada pela autora (2024)

A razão área superfície/volume das limalhas é reduzida em relação aos pós que são preparados com uso do HEBM; isso faz com que a reatividade das limalhas seja menor, tornando possível seu processamento, manuseio e armazenamento sem controle atmosférico (Asseli; Santos; Huot, 2016).

De acordo com Asseli, Santos e Huot (2016), as limalhas preparadas pela lima com picados mais espaçados possuem menos lamelas, o que poderia influenciar a cinética da reação de armazenamento de hidrogênio, no entanto, de acordo com o observado na figura 20, não é possível correlacionar a quantidade de lamelas com a variação de espaçamento dos picados das limas usadas, ou seja, as limalhas processadas com uso de lima enxada, 20a), e lima chata bastarda, 20b), possuem regiões lamelares semelhantes.

Já em relação ao tempo de processamento das limalhas, a variação da lima tem um impacto significativo no tempo de processamento das limalhas, com produção maior para a lima que apresenta picados mais espaçados (lima chata bastarda). O tempo de produção das limalhas com o uso da lima chata bastarda foi de aproximadamente 50% menor quando comparado com o uso da lima enxada.

Figura 20 imagens obtidas por MEV no modo BSE das limalhas de magnésio preparados por lima enxada, representado em a), e lima chata bastarda, representado em b)

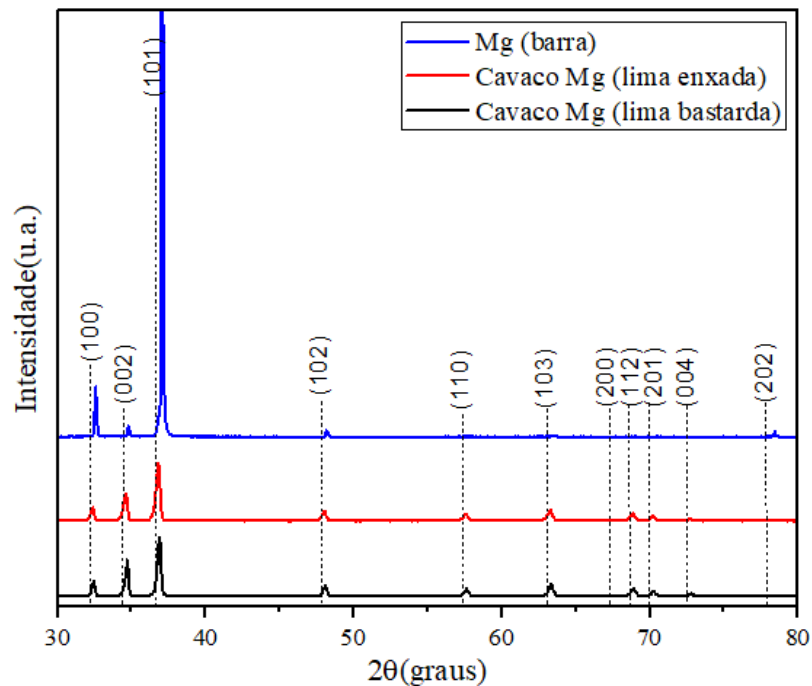


Fonte: elaborado pela autora (2023)

Já em relação ao tempo de processamento das limalhas, a variação da lima tem um impacto significativo, com produção maior para a lima que apresenta picados mais espaçados (lima chata bastarda). O tempo de produção das limalhas com o uso da lima chata bastarda foi de aproximadamente 50% menor quando comparado com o uso da lima enxada.

A análise por DRX, conforme observado na figura 21, apresentam picos correspondentes ao Mg (Reference cod JCPDS: 00-035-0821). É possível observar que o magnésio em barra apresentou textura, provavelmente devido ao tamanho de grão muito grande, característico do material bruto de fusão, conforme mostrado na figura 17. No entanto, os difratogramas das limalhas não exibem essa textura, uma vez que apresentam características semelhantes às de pó, possuindo distribuição aleatória.

Figura 21 Difratoograma do magnésio em barra e das limalhas (preparados pela lima enxada e pela lima bastarda)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

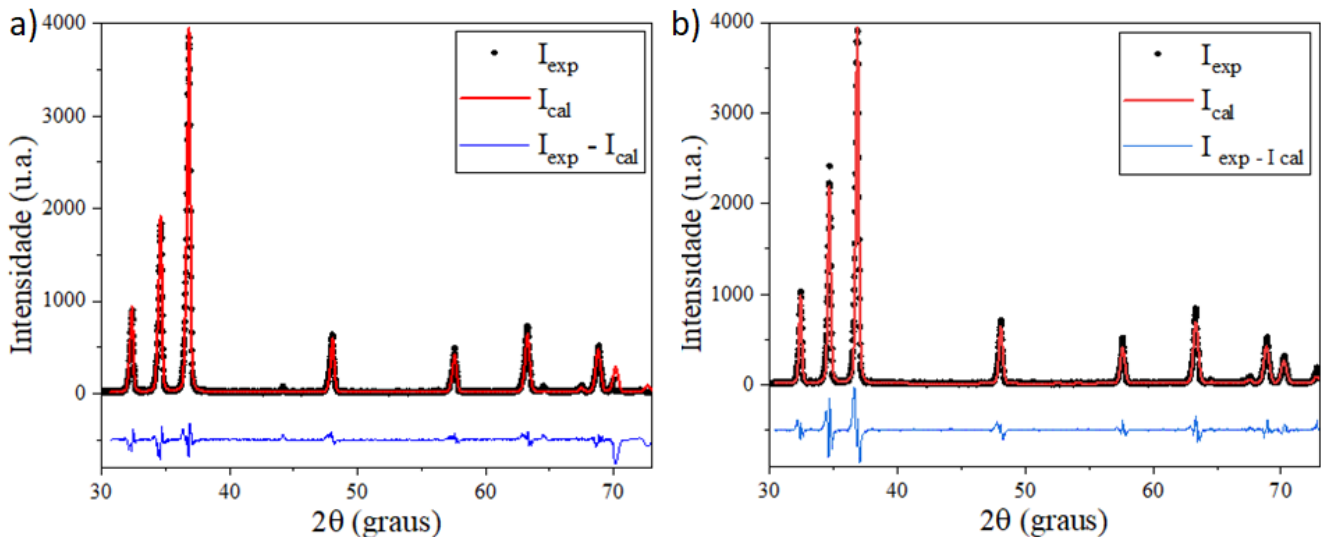
Buscando demonstrar a influência da variação da lima no tamanho de grão, foi feita análise cristalográfica por meio de refinamento de Rietveld (Rietveld, 1967) do padrão de DRX para as limalhas de Mg produzidos por lima enxada (figura 22a) e lima chata bastarda (figura 22b). Os dados do padrão de DRX das amostras estão representados por pontos pretos, o padrão calculado pelo refinamento é representado pela linha vermelha e a diferença entre o padrão experimental e o calculado é mostrada pela linha azul, obtendo um Weighted Profile Residual (RWP) de 23.62% para as amostras produzidas por lima enxada e 22.84% para as produzidas por lima bastarda.

Foram observados tamanhos de grãos de aproximadamente 136 e 112nm, para as limalhas obtidas através do processamento com limas enxada e chata bastarda, respectivamente. Ocorreu redução drástica no tamanho de grão com o processamento por limagem, em comparação com os tamanhos de grão do magnésio fundido de aproximadamente 1,4 mm, apresentados na figura 17, acompanhando o observado por Silva et al (2020). Segundo os autores o processo de limagem dá origem a grãos nanométricos, não dependendo do tamanho de grão inicial, possibilitando a produção de material nanoestruturado sem a necessidade de rotas de processamentos intermediários.

O refino do grão favoreceu a cinética do processo de armazenamento de hidrogênio (Silva et al., 2020) assim como a redução do tamanho de grão também é característica necessária para melhoria da cinética da produção de hidrogênio por hidrólise (Awad et al., 2016).

Outro fator que favorece o aumento da reatividade e consequentemente a cinética é a introdução de defeitos e tensões internas (Xiao; Wu; Yang, 2024). Os resultados de micro tensões mostram que as limalhas processadas com lima chata bastada apresentou maior número $1,95 \times 10^{-3}$ em comparação com as limalhas processadas com a lima enxada, que foi de $9,62 \times 10^{-4}$.

Figura 22 - Difratoograma de DRX das limalhas de magnésio puro com os dados de Refinamento de Rietveld. Lima enxada (a) e Lima chata bastada (b)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

5.2 Hidrólise das limalhas de magnésio com NaCl

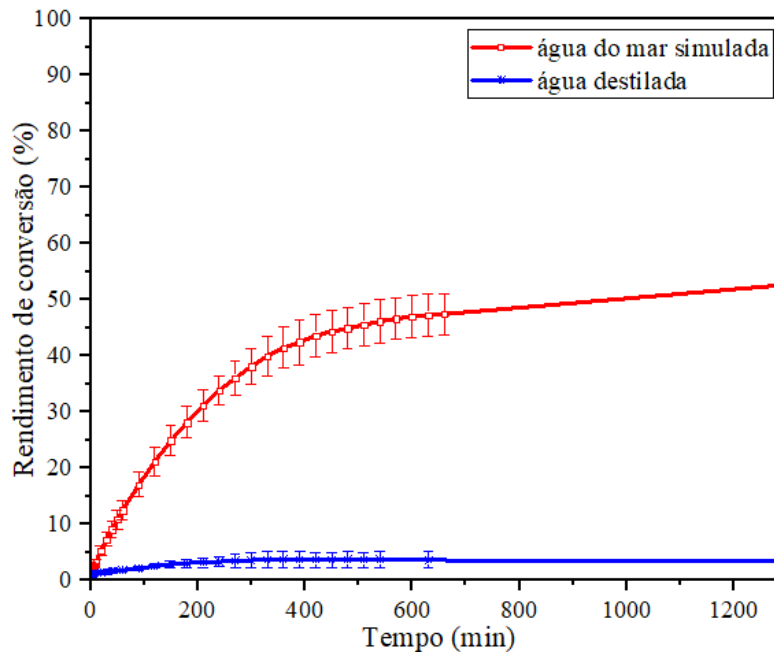
O presente estudo tem como foco a utilização de água do mar, abundante em nosso planeta, na produção de hidrogênio. Dado 97% da água na Terra é salgada, é fundamental direcionar nossa atenção para a preservação da água doce e potável. (Gopakumar *et al.*, 2022). Esta pesquisa se baseia na utilização de água simulada do mar, contendo 3,5% em massa de NaCl, como uma fonte potencialmente inesgotável para a produção de hidrogênio.

5.2.1 Influência do cloreto de NaCl

Como se pode observar na figura 23, os 0,5 g de limalhas de magnésio produzidos manualmente pela lima enxada em 100 mL de água destilada praticamente não produziram hidrogênio, atingindo menos de 5% de rendimento de conversão em 1200 minutos. Já na solução de água do mar simulada, houve um rendimento de conversão em hidrogênio de cerca de 45% em 600 minutos de reação. Isso se dá devido a indícios de que o uso específico do cloreto, além de aumentar a condutividade, traz benefícios

adicionais, como corrosão localizada, conhecida como corrosão por pite, no magnésio, favorecendo a reação.

Figura 23 - Gráfico do rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da reação de hidrólise das limalhas de magnésio preparados por lima enxada com água destilada e com solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

A escolha da água do mar para essa finalidade é respaldada por diversos fatores, como o aumento da condutividade da solução, que contribui para a oxidação do magnésio em relação à água, tornando o processo de produção de hidrogênio mais eficiente (Xiao; Wu; Yang, 2023), além de o cloreto desempenhar um papel catalítico na reação de hidrólise, inibindo a formação da película de hidróxido de magnésio, substituindo, em parte, as hidroxilas na superfície do magnésio, formando cloreto de magnésio, que é solúvel em água como indicado no trabalho de Aead *et al* (2016). A formação do cloreto de magnésio pode ocorrer tanto na superfície quanto dentro da camada de passivação. Isso resulta em uma camada de passivação mais fina e menos compacta, permitindo a difusão da água e a reação com o magnésio metálico.

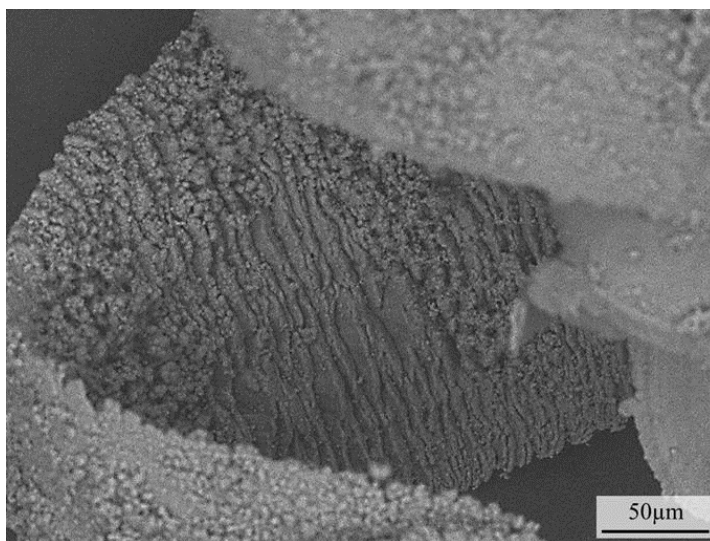
Os cátions dos sais presentes na solução também contribuem positivamente para o processo. Além de aumentar a condutividade, há indícios de que parte desses cátions se liga às hidroxilas, no lugar do magnésio. Nesse cenário, forma-se hidróxido de sódio, que é solúvel em água e inibe a formação da camada de passivação (Xiao, Wu, Yang, 2023).

Essas descobertas destacam a viabilidade e a eficácia da utilização de água do mar, rica em NaCl, como uma fonte promissora e sustentável para produção de hidrogênio através das limalhas de magnésio.

A utilização do NaCl demonstra eficácia no aprimoramento da cinética e rendimento da reação de hidrólise de limalhas de magnésio. No entanto, persiste a formação de uma camada de passivação na superfície das limalhas de magnésio, resultando em uma considerável extensão do tempo requerido para a reação, o que é de particular importância em aplicações industriais em larga escala.

A imagem apresentada na figura 24 retrata limalhas de magnésio após reagirem com solução de água do mar simulada, e revela a presença de partículas tanto na superfície das lamelas quanto na superfície lisa das limalhas. Essas partículas indicam a formação de hidróxido de magnésio, explicando a ausência ou imperceptível produção de hidrogênio no momento em que as limalhas foram retiradas do ambiente reacional.

Figura 24 Imagem da limalha de magnésio, preparado pela lima enxada após reagir com solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl) por 36 horas, obtida por MEV no modo BSE



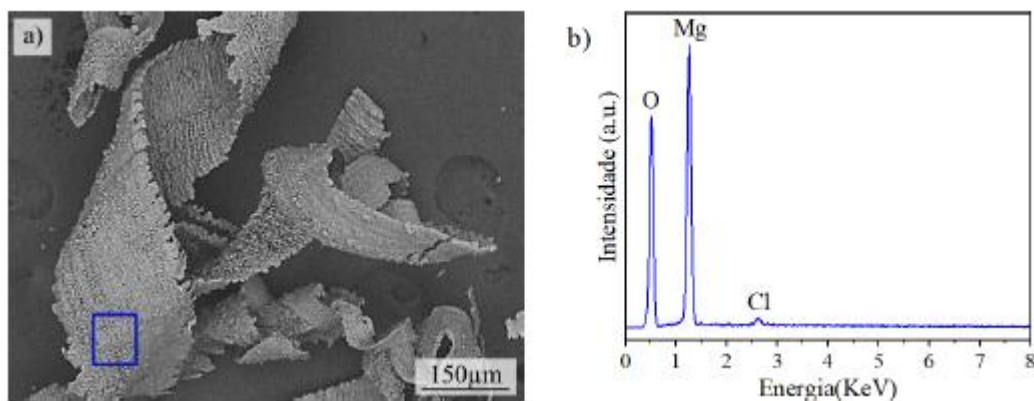
Fonte: elaborado pela autora (2023)

Para realizar uma confirmação elementar da formação da camada de passivação, foi conduzida uma análise por EDS na superfície das limalhas de magnésio, como visto na figura 25. O objetivo principal foi a determinação da presença de cloro, a fim de comprovar a formação do cloreto de magnésio.

Na análise EDS, conforme figura 25, foram detectadas a presença dos elementos magnésio e oxigênio, conforme o esperado, indicando a presença de hidróxido de magnésio. Além disso, o elemento cloro foi detectado, sugerindo a presença de cloreto de magnésio, o que se deve à ação do NaCl na solução,

indicando seu papel de catalisador e justificando a diferença de rendimento, como discutido anteriormente.

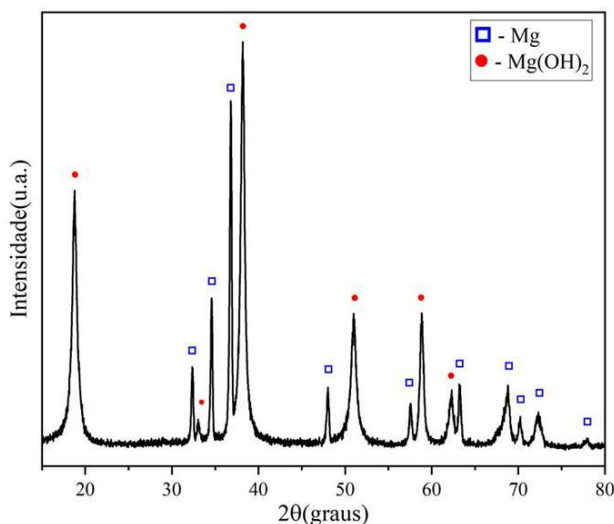
Figura 25 Imagem das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada após reagir com solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl) por 36 horas , obtida por MEV no modo BSE e espectro EDS



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Uma análise por DRX foi conduzida, conforme ilustrado na figura 26. Observa-se que o oxigênio detectado no EDS está, de fato, associado ao hidróxido de magnésio. A falta de detecção de cloreto de magnésio na análise feita por DRX se deve, provavelmente, à pequena concentração do mesmo, já que este é solúvel em água.

Figura 26 Difratoograma das limalhas de magnésio após reagirem com água do mar simulada (3,5 em massa de NaCl) por 36 horas.



Fonte: elaborado pela autora (2023)

5.2.2 Influência da concentração do NaCl

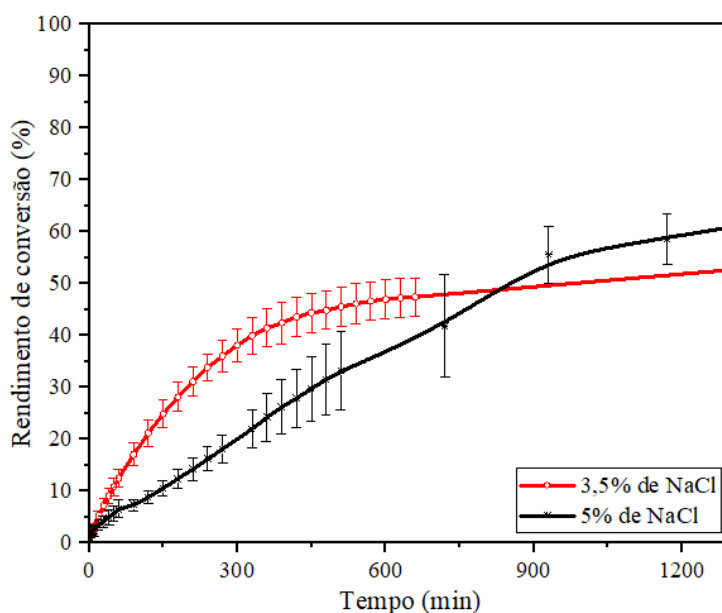
O desenvolvimento de estratégias destinadas a amenizar a formação da camada de passivação representam áreas de destacada importância no contexto da otimização do processo de produção de hidrogênio a partir de limalhas de magnésio. Nesse contexto, uma investigação foi conduzida para avaliar o potencial aprimoramento da cinética da reação mediante o aumento da concentração de NaCl. Para tal propósito, procedeu-se à elevação da concentração de NaCl de 3,5% para 5,0% em massa.

Considerando as vantagens do uso de NaCl na hidrólise, esperava-se uma notável melhoria na cinética da reação e, por conseguinte, um aumento significativo no rendimento da produção de hidrogênio, como demonstrado por Wang et al (2014). No entanto, como evidenciado na figura 27, no qual o gráfico representa o rendimento de conversão de hidrogênio por tempo da reação com soluções de 3,5 e 5,0% em massa de NaCl, o aumento na concentração do NaCl causou um impacto negativo na cinética da reação.

Pode-se observar na figura 27 que nos primeiros 300 minutos de reação, houve uma redução de cerca de 50% no rendimento em comparação com a utilização de 3,5% em massa de NaCl. Além da alteração na cinética, observou-se uma significativa variação nos resultados da replicação, gerando uma margem de erro considerável em relação às medições com 3,5% em massa. Após um período aproximado de 900 minutos, observa-se que a concentração mais elevada de íons na solução começa a exercer um efeito positivo sobre a produção de hidrogênio. No entanto, ao completar um período de 1200 minutos, levando em consideração a margem de erro associada ao experimento, não se verificou uma variação significativa na produção de hidrogênio com o aumento da concentração de NaCl.

É notável uma irregularidade na curva da cinética com o uso da concentração em 5% em massa de NaCl, reduzindo a cinética possivelmente devido à mudança nos mecanismo da reação, além da redução da solubilidade do hidróxido de magnésio formado durante a hidrólise, aumentando a adsorção de produtos na superfície do metal, causando uma deposição física irregular, resultando em menor área para hidrólise, além de uma possível mudança de mecanismo de corrosão. Esse resultado não justifica a adição de NaCl na água do mar, uma vez que houve uma piora na cinética da reação.

Figura 27 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparadas por lima enxada, com 100 mL de solução de NaCl, variando a concentração em 3,5% e 5,0% em massa



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Na figura 28 é possível ver cristais brancos na superfície das lamelas, e como mostrado na figura 25, essas partículas são hidróxido de magnésio que formaram a camada de passivação na superfície das limalhas de magnésio após a reação na solução contendo 5,0% em massa de NaCl por cerca de 36 horas.

Figura 28 - Imagem das limalhas de magnésio após reagirem com solução de 5,0% em massa de NaCl por 36 horas obtida por microscopia óptica



Fonte: elaborado pela autora (2023)

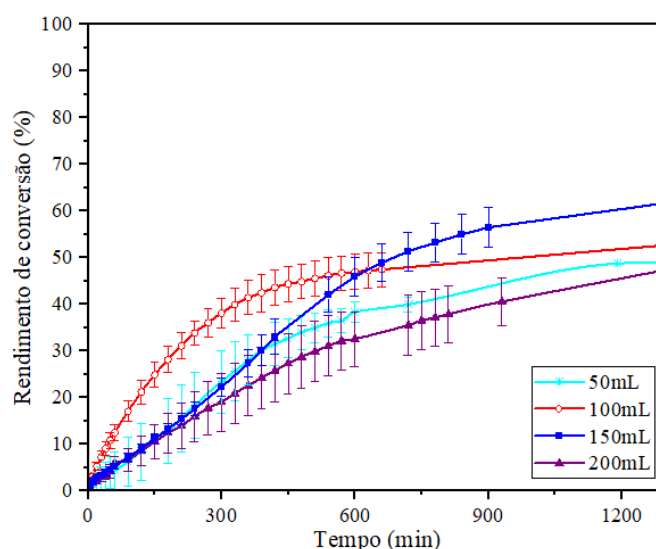
A redução da concentração de NaCl não encontra justificativa, uma vez que essa ação demandaria a utilização de água potável para diluição da água do mar, o que contrapõe o objetivo estabelecido.

5.2.3 Influência do volume da solução

Mesmo ao considerar a utilização de um recurso praticamente inesgotável, como a água do mar, é importante minimizar o consumo da solução, diminuindo assim também o aparato necessário e evitando o desperdício. A variação do volume da solução tem influência direta na cinética da reação de hidrólise, tendo pontos positivos tanto com o aumento como com a redução do volume da solução. Sun et al. (2015) observou que o maior volume de solução resulta em aumento da taxa de solubilização do hidróxido de magnésio, o que contribui para a intensificação da reação. Por outro lado, com a redução do volume da solução há elevação da temperatura durante a reação devido à sua exotermicidade, o que promove a aceleração do processo reacional.

Na figura 29, pode-se observar que com o uso de 100mL, a solução apresenta melhor cinética até aproximadamente 600 minutos quando comparada com os volumes de 50, 150 e 200mL, onde possivelmente houve um equilíbrio entre dissolução de hidróxido de magnésio e aproveitamento da variação da temperatura da solução devido ao caráter exotérmico da reação. Após isso existe uma tendência de estabilidade mantendo os valores aproximadamente iguais para todas as condições.

Figura 29 Gráfico de rendimento de conversão de hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio com 50, 100 e 200mL de solução de água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

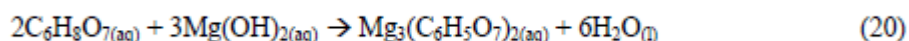
5.3 Hidrólise das limalhas de magnésio com ácido cítrico

Com o propósito de ampliar o rendimento e aprimorar a cinética da reação de hidrólise envolvendo limalhas de magnésio, implementou-se o uso de soluções ácidas. Essa abordagem tem demonstrado resultados promissores. Contudo, a necessidade de utilizar ácidos orgânicos e não tóxicos é indispensáveis com o intuito de promover a produção de hidrogênio limpo (Liu *et al.*, 2023).

Para investigar a viabilidade da produção de hidrogênio através das limalhas de magnésio com ácido, foram examinadas as variações relacionadas ao ácido cítrico, incluindo a concentração do ácido, o tipo de lima utilizado na preparação das limalhas de magnésio e o uso de água do mar simulada e destilada.

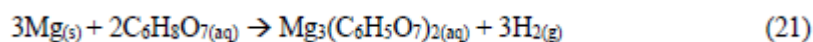
5.3.1 Influência do ácido cítrico na solução

Devido ao desafio associado à formação da camada de hidróxido na superfície do metal durante a hidrólise, a utilização de ácidos se apresenta como uma justificativa adequada. Isso se dá pelo fato de que o ácido cítrico reage com o hidróxido em uma reação ácido-base, conforme equação 20, resultando na exposição do magnésio metálico previamente coberto, tornando-o disponível para reagir com a água, além de ter subprodutos não tóxicos, como relatado por Berezovets *et al.* (2022).



Além disso o ácido cítrico pode reagir diretamente com o magnésio metálico, produzindo diretamente o gás hidrogênio e o sal conforme equação 21:

Além disso o ácido cítrico pode reagir diretamente com o magnésio metálico, produzindo diretamente o gás hidrogênio e o sal conforme equação 21:



É importante notar que as razões estequiométricas para a reação de hidrólise do magnésio e da reação direta do magnésio com o ácido é a mesma, sendo 1:1, além da estequiometria do ácido em relação a quantidade do magnésio também ser a mesma, sendo 2:3.

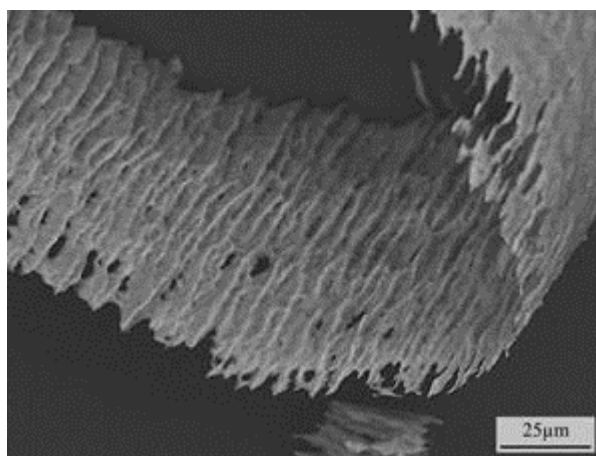
A aplicação de ácido cítrico com o objetivo de aprimorar a cinética da reação de hidrólise do magnésio tem sido objeto de investigação (Yu; Uan; Hsu, 2012). No entanto, tal abordagem não foi previamente

explorada da maneira em que foi conduzida no presente trabalho, onde o magnésio foi empregado na forma de limalhas.

Com o intuito de aprofundar a análise, foi conduzida uma análise por MEV utilizando limalhas de magnésio que haviam reagido por um período de 25 segundos com a solução contendo 3,8% em massa de ácido cítrico. O tempo de exposição foi determinado devido à observação feita durante as interações das limalhas de magnésio com o ácido cítrico, revelando que, em um curto intervalo de tempo, não se detecta mais a presença de sólidos na solução.

A figura 30 permite observar que a degradação das limalhas de magnésio ocorre pelo mecanismo de corrosão uniforme e sua degradação ocorre a partir das regiões mais finas em direção às mais espessas, prosseguindo até que se alcance a completa degradação das limalhas, o que normalmente acontece da borda para o centro. Também é possível identificar, de modo geral, áreas mais delgadas entre as lamelas, as quais sofrem degradação, levando à formação de cavidades na limalha.

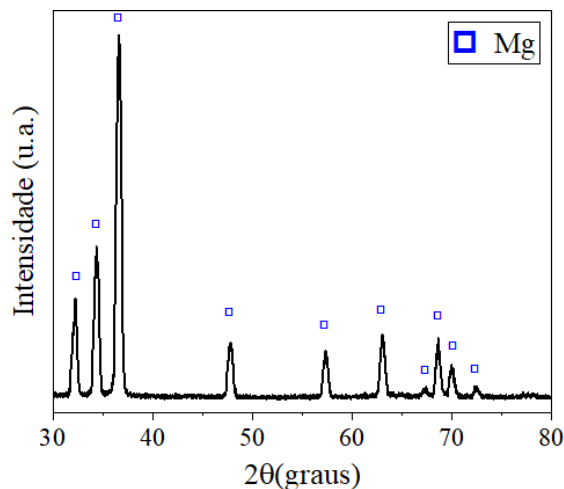
Figura 30 Imagem da limalha de magnésio, preparada pela lima enxada, após reagir com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico, obtida por MEV no modo BSE.



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Pela análise por DRX da superfície das limalhas que reagiram com ácido cítrico, mostrado na figura 31, observou-se que não houve a formação de produtos sólidos na superfície, uma vez que apenas o magnésio foi identificado.

Figura 31 Difrátograma das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada, após reagirem com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico



Fonte: elaborado pela autora (2023)

5.3.2 Influência da concentração do ácido cítrico

Com o intuito de determinar a concentração ideal de ácido cítrico para otimizar a reação de hidrólise das limalhas de magnésio, foram realizadas variações nas concentrações do ácido. Os experimentos foram conduzidos utilizando água simulada do mar, mantendo a justificativa de evitar a utilização de água potável.

A determinação da concentração de 2,5% em massa de ácido cítrico foi realizada com base em cálculos estequiométricos provenientes da reação ácido-base entre o hidróxido de magnésio e o ácido cítrico, conforme representado na equação 20.

Tomando em consideração a quantidade de magnésio empregada em cada ensaio, equivalente a 0,5 g, correspondente a 0,0206 mol de magnésio ($MM_{(Mg)} = 24,305 \text{ g/mol}$), e considerando a produção de 0,0206 mol de hidróxido de magnésio de acordo com a equação 14, para assegurar que todo o hidróxido formado reaja por completo, é exigida a presença de 0,0137 mol de ácido cítrico, considerando que os três hidrogênios do ácido sejam ionizados em conformidade com a equação 20. Isso equivale a aproximadamente 2,5 g de ácido ($MM_{(Hcit)} = 192,124 \text{ g/mol}$). Como a massa de água destilada utilizada para cada experimento foi de 100 g, obteve-se a concentração de 2,5% em massa.

Como a razão estequiométrica para a reação do magnésio metálico direta com o ácido cítrico é de 3Mg para 2HCit conforme a equação 21, para 0,0206 mol de magnésio é necessário 0,0137 mol de ácido

cítrico, sendo a mesma concentração necessária de ácido para reagir com todo o magnésio, resultando na concentração de 2,5% me massa.

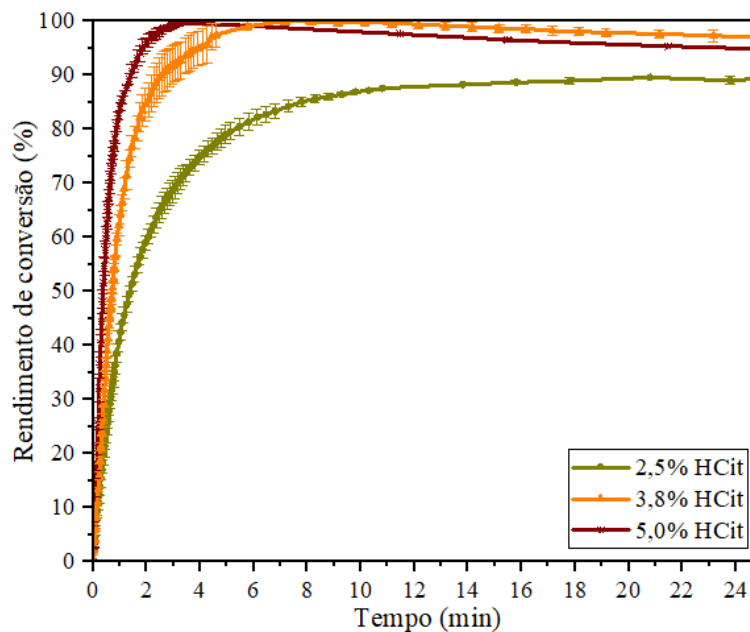
Os resultados apresentados no gráfico do rendimento da conversão ao longo do tempo da figura 32, revelam que o emprego de 2,5% de ácido cítrico, impulsionou significativamente a cinética da reação em comparação com a solução contendo apenas NaCl, que foi mostrado na figura 23. O rendimento de conversão em hidrogênio atingiu aproximadamente 80% em 5 minutos, elevando-se para cerca de 85% em mais cinco minutos.

Buscando aprimorar ainda mais o processo, foram avaliadas concentrações considerando apenas a ionização de dois, dos três, hidrogênios presentes no ácido cítrico, justificado pelo elevado valor de pK_a do terceiro hidrogênio ionizável do ácido cítrico ($pK_{a3} = 6,40$), indicando a dificuldade de sua ionização, como estudado por Yu, Uan, Hsu (2012). Sendo então necessário 0,0206 mol de ácido cítrico, que equivale a aproximadamente 3,9 g. Como a massa de água utilizada para preparo da solução foi de 100g, obteve-se a concentração de 3,8% em massa, para 0,5 g de magnésio.

O aumento na concentração de ácido cítrico, representado na figura 32, resultou em uma maior aceleração da cinética e do rendimento da reação, alcançando uma conversão de 100% em cerca de 5 minutos. Vale destacar que as variações de temperatura se tornaram mais pronunciadas, influenciando a formação de vapores de água durante a reação, característica de um processo exotérmico. A redução da temperatura do sistema ao longo do tempo levou à condensação dos vapores de água formados, como evidenciado pela diminuição do rendimento de conversão após os 10 minutos, estabilizando-se em torno de 95% de rendimento após o retorno da temperatura do sistema ao valor inicial.

Para avaliar a possibilidade de aprimorar ainda mais a cinética e o rendimento da reação, procedeu-se à utilização de ácido cítrico em excesso, selecionando uma concentração de 5% em massa de ácido cítrico em 100 mL de uma solução de água simulada do mar. Ao reagir com os 0,5 g de limalhas de magnésio, o que pôde ser observado na figura 32, é que o excesso de ácido cítrico torna mais evidente a variação de temperatura durante a reação. Essa condição supostamente favorece a cinética da reação, porém, resulta em uma maior formação de vapores de água. Dessa forma, não é possível afirmar que a cinética da reação foi realmente aprimorada ou se houve apenas uma maior produção de vapores de água.

Figura 32 - Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada, com diferentes concentrações de ácido cítrico (2,5, 3,8 e 5,0% em massa) preparada com solução de água do mar simulada

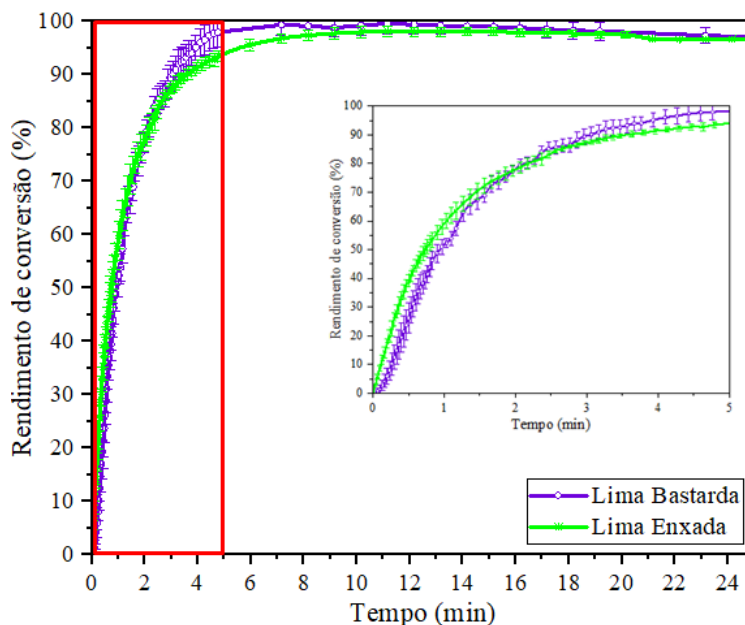


Fonte: elaborado pela autora (2023)

5.3.3 Influência do tipo de lima

Para avaliar a influência da lima na cinética da formação de hidrogênio, foram conduzidos testes comparativos utilizando limalhas preparadas por ambas às limas em contato com uma solução de 3,8% em massa de ácido cítrico. Na figura 33, representando o gráfico do rendimento da conversão de hidrogênio em função do tempo, é evidenciado que, dentro do contexto das incertezas experimentais, a discrepância entre os resultados não são estatisticamente significativos. Isso provavelmente se da devido ao tamanho de grão próximo, como discutido em refinamento de Rietveld e devido à região lamelar semelhante, como discutido na figura 20.

Figura 33 - Gráfico de rendimento de conversão de hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada e lima bastarda, com solução de 3,8% de ácido cítrico preparada com água destilada



Fonte: elaborado pela autora (2023)

5.3.4 Influência do NaCl na hidrólise com ácido cítrico

A fim de confirmar os benefícios do NaCl na hidrólise com ácido cítrico, e a possível produção com água sem sal, procedeu-se à hidrólise do ácido cítrico preparado a partir de água destilada.

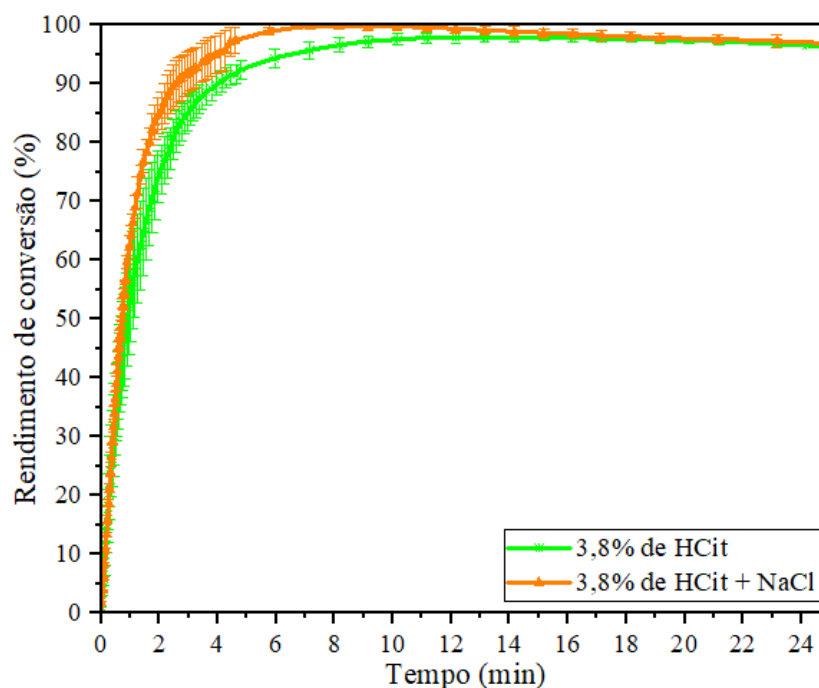
Os resultados, representados na figura 34, indicam que a presença de NaCl na solução não influencia significativamente a cinética durante o primeiro minuto da reação. No entanto, entre 2 e 5 minutos de reação, observa-se que na presença de NaCl há uma maior variabilidade nos resultados triplicados, juntamente com uma variação no rendimento de conversão em relação à ausência de NaCl. Com a presença do NaCl, em 4 minutos, atingiu-se aproximadamente 97% de rendimento de conversão, enquanto na ausência de NaCl, em 4 minutos, o rendimento de conversão atingiu cerca de 91%.

Entre 5 e 10 minutos, o rendimento da reação com NaCl aumenta nos primeiros minutos, mas depois apresenta uma diminuição, enquanto na reação sem NaCl, o rendimento continua a aumentar até que, em cerca de 15 minutos, os rendimentos se iguam e se estabilizam. Isso sugere que a reação das limalhas de magnésio com ácido cítrico na presença de NaCl possui uma maior variabilidade em relação à temperatura, uma vez que a reação é exotérmica, levando à formação de vapores de água durante o processo. Esses vapores condensam-se com o resfriamento do sistema, o que é evidenciado pela

diminuição do rendimento de conversão após o resfriamento do mesmo. Por outro lado, na ausência de NaCl, não é observada uma formação significativa de vapores de água.

No estudo conduzido por Yu et al (2012), foi demonstrado que o processo de hidrólise utilizando sucata com baixo teor de magnésio (85,7% em peso de Mg) refundida em soluções de ácido cítrico foi significativamente influenciada pela presença de NaCl, um efeito que não foi observado no contexto das limalhas de magnésio metálico. Figen e Filiz (2015) concluiu que o aumento da condutividade da solução através do NaCl favorece a reação do ácido com o hidróxido, favorecendo a reação de hidrólise.

Figura 34 - Gráfico do rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada, com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparadas com água destilada (representado por 3,8% de HCit) e com água do mar simulada (representado por 3,8% de Hcit + NaCl)

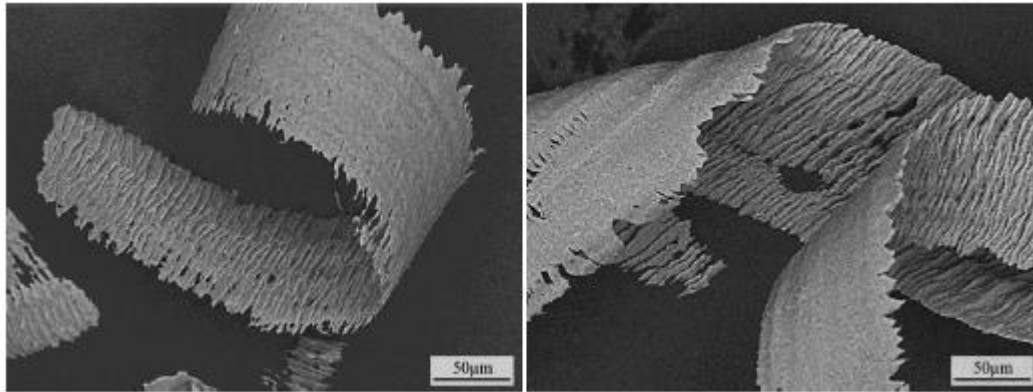


Fonte: elaborado pela autora (2023)

Para investigar o potencial efeito da presença de NaCl no processo de propagação da degradação das limalhas de magnésio, foi realizado um estudo por MEV das limalhas de magnésio após 25 segundos de reação com uma solução de 3,8% de ácido cítrico preparada a partir de água destilada e outro para solução de ácido preparada com água do mar simulada, para uma análise da morfologia da superfície. Como observado na figura 35, não houve variações significativas no que diz respeito à degradação das limalhas quando comparadas com as limalhas que reagiram com ácido cítrico preparado a partir de água do mar simulada. Em ambos os casos, figuras 35 a) e 35 b), o mecanismo de corrosão foi uniforme

e a degradação ocorreu a partir das regiões mais finas em direção às mais espessas, resultando na degradação completa.

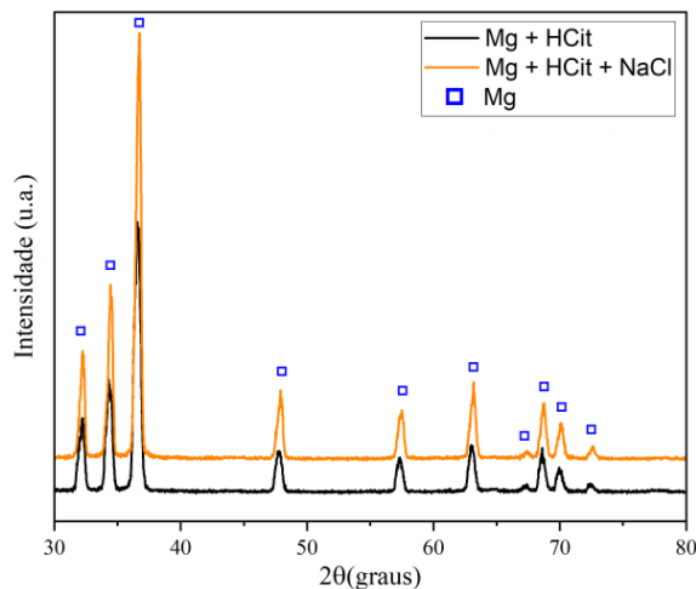
Figura 35 - Imagens das limalhas preparados pela lima enxada após hidrólise com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico obtidas por MEV no modo BSE. Em a) limalha após hidrólise em solução de ácido cítrico preparada com água destilada e em b) limalhas após hidrólise em solução de ácido cítrico preparada em água do mar simulada



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Foi realizado análise por DRX, figura 36, para as limalhas após reagirem com a solução de ácido cítrico preparada com solução de água do mar simulada e não foi identificado a presença de hidróxido de magnésio, assim como no DRX das limalhas após reagirem com ácido cítrico preparada com água destilada, onde só foi identificado Mg para ambos os casos.

Figura 36 Difratoograma das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada, após hidrólise com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada e com água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl)



Fonte: elaborado pela autora (2023)

5.4 Hidrólise das limalhas de magnésio com ácido acético

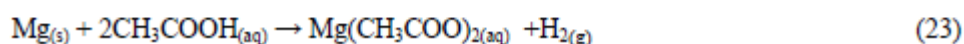
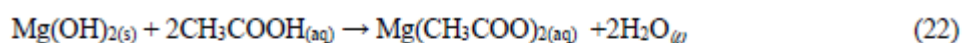
Investigou-se a produção de hidrogênio através da hidrólise das limalhas de magnésio com soluções de ácido acético, preparadas a partir do vinagre de uso doméstico. Foram examinadas as influências do ácido na solução e variações de concentração, buscando a variável que resulte na melhor cinética e rendimento da reação, que estão detalhadas em tópicos.

5.4.1 Influência do ácido acético na solução

Há estudos que fizeram o uso do ácido acético para aprimorar a reação de hidrólise do magnésio e suas ligas, onde o ácido acético tem se mostrado eficiente, além de ser menos tóxico e mais ecológico (Öz; Filiz; Figen, 2017). Tal abordagem não foi previamente explorada da maneira em que foi conduzida no presente trabalho, onde o magnésio foi empregado na forma de limalhas.

Assim como o ácido cítrico, o ácido acético reage com o hidróxido de magnésio em uma reação ácido-base, conforme equação 22, resultando na exposição do magnésio metálico previamente coberto, tornando-o disponível para reagir com a água (Akbarzadeh et al., 2020) ou também reage diretamente com o magnésio metálico, produzindo o hidrogênio, conforme equação 23.

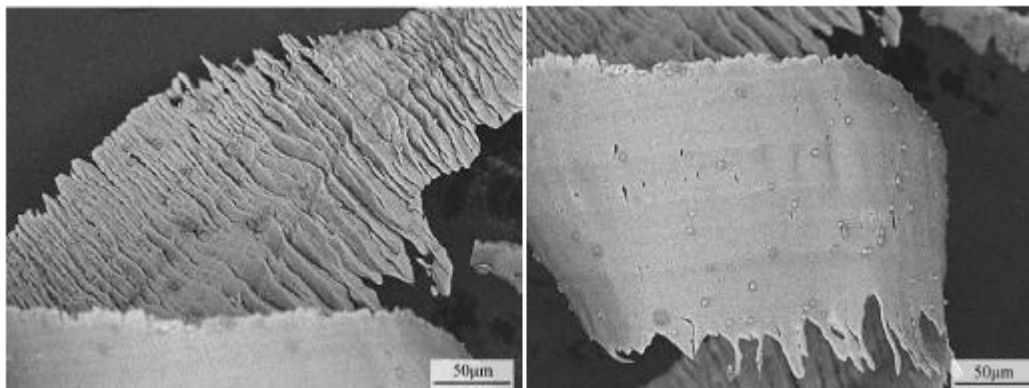
Figura 36 Difrátograma das limalhas de magnésio, preparadas pela lima enxada, após hidrólise com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada e com água do mar simulada (3,5% em massa de NaCl



Com o intuito de aprofundar a análise da progressão da degradação das limalhas na hidrólise com ácido acético, foi conduzida uma análise por MEV utilizando limalhas de magnésio que haviam reagido por um período de 25 segundos com a solução contendo 2,5% em massa de ácido acético preparada com água destilada. Esse período de reação foi definido visto que as amostras degradam rapidamente. A figura 37 permite observar que a degradação das limalhas de magnésio, que reagiram com ácido acético, provavelmente ocorre por um mecanismo de corrosão uniforme com possível ocorrência empolamento por hidrogênio, pois é possível observar a presença de pequenas protuberâncias na superfície de toda limalha, tanto do lado rugoso, na figura 37 a), quanto do lado liso, na figura 37 b), sugerindo serem bolhas induzidas por hidrogênio. De acordo com Saleh et al (2016) e Shiqi et al (2019),

a formação de bolhas por absorção de hidrogênio é fortemente dependente da microestrutura do aço, e as imagens se assemelham às obtidas.

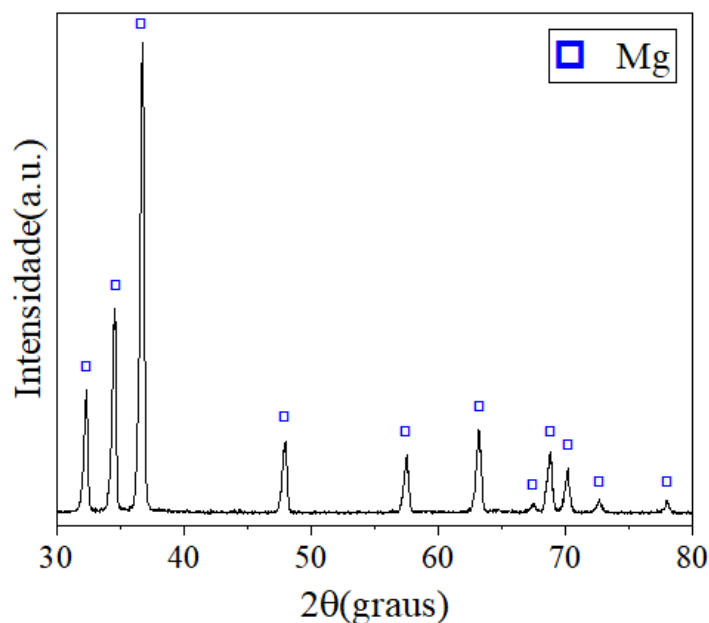
Figura 37 Imagens das limalhas de magnésio, após hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparado com água destilada, obtidas por MEV no modo BSE. Em a) lado rugoso e em b) lado liso



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Para confirmar a efetividade da ação do ácido na hidrólise, foi feita uma análise através do DRX da superfície das limalhas, observado na figura 38, onde só foi detectado a presença de magnésio, assim como nas limalhas que reagiram com ácido cítrico.

Figura 38 Difratoograma das limalhas de magnésio preparadas pela lima enxada após hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparada com água destilada

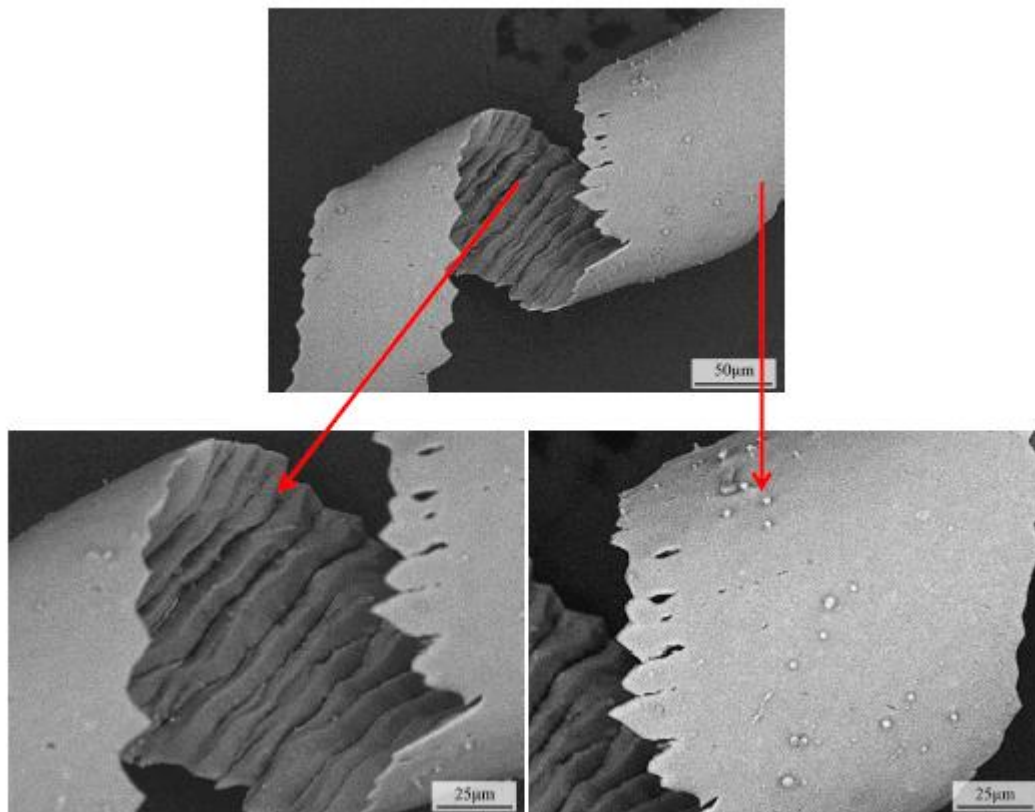


Fonte: elaborado pela autora (2024)

Também foram analisadas as limalhas após 25 segundos de hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparada com solução de água do mar simulada. É possível observar na figura 39,

que também existem pequenas protuberâncias na superfície das limalhas, ocorrendo possivelmente o mesmo mecanismo de corrosão com empolamento por hidrogênio. Na figura 39 a) é possível observar a limalha com protuberâncias tanto do lado rugoso, que são mais bem evidenciadas na figura 39 b) quanto do lado liso, melhor evidenciada na figura 39 c).

Figura 39 Imagens das limalhas de magnésio após hidrólise com solução de 2,5% em massa de ácido acético, preparada com água do mar simulada, obtidas por MEV no modo BSE. Em a) dois lados da limalha, em b) lado rugoso em destaque e em c) lado liso em destaque



Fonte: elaborado pela autora (2023)

5.4.2 Influência da concentração do ácido acético

Com o intuito de determinar a concentração ideal de ácido acético para aperfeiçoar a reação de hidrólise das limalhas de magnésio, foram realizadas variações nas concentrações do ácido. Os experimentos foram conduzidos utilizando água simulada do mar.

A determinação da concentração de ácido acético, a qual se estabelece em 2,5% em massa, foi realizada com base em cálculos estequiométricos provenientes da reação ácido-base entre o hidróxido de magnésio e o ácido acético, conforme representado na equação 20.

Tomando em consideração a quantidade de magnésio empregada em cada ensaio, equivalente a 0,5 g, correspondente a 0,0206 mol de magnésio ($MM_{(Mg)} = 24,305 \text{ g/mol}$), e considerando a produção de 0,0206 mol de hidróxido de magnésio de acordo com a equação 14, para assegurar que todo o hidróxido formado reaja por completo, é exigida a presença de 0,0412 mol de ácido acético, em conformidade com a equação 20. Isso equivale a 2,5 g de ácido ($MM_{(HAc)} = 60,052 \text{ g/mol}$).

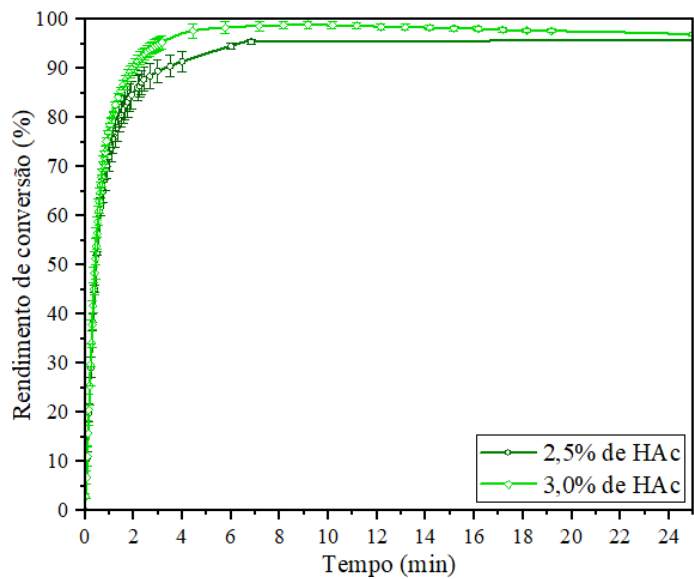
A determinação da concentração também pode ser baseada na reação do magnésio metálico com o ácido, conforme equação 21, resultando na concentração 2,5% em massa.

É possível observar, na figura 41, que o uso do ácido acético melhorou a cinética em relação à hidrólise apenas com água do mar simulada, obtendo um rendimento de conversão em hidrogênio em torno de 95% em cerca de 7 minutos, com o uso de 2,5% em massa do ácido.

A fim de verificar se era possível melhorar a cinética e rendimento, considerando que o ácido acético é fraco e pode não ocorrer total ionização dos seus hidrogênios, também foi feito o uso de excesso do ácido. Como é possível observar no gráfico da figura 40, a cinética da reação não é favorecida com a adição de ácido acético nos primeiros dois minutos, mas depois há uma diferença de rendimento, que fica menos evidente após cerca de vinte minutos.

Também pode ser observado no gráfico 40 que essa variação de rendimento com a adição de ácido acético esta relacionada à formação de vapores de água durante a hidrólise com 3,0% em massa de ácido acético, pois a partir de dez minutos há uma queda no rendimento da hidrólise, indicando a condensação dos vapores de água. Portanto não pode ser afirmado que é realmente uma variação da cinética ou se é apenas a formação dos vapores, estando de acordo com Öz, Filiz e Figer (2017) que concluíram que a hidrólise só é favorecida com o aumento da concentração até 2,4% em massa, possuindo a mesma cinética para concentrações superiores.

Figura 40 Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio preparadas pela lima enxada com 2,4% em massa e 3,0% em massa de ácido acético preparados com solução de água do mar simulada



Fonte: elaborado pela autora (2024)

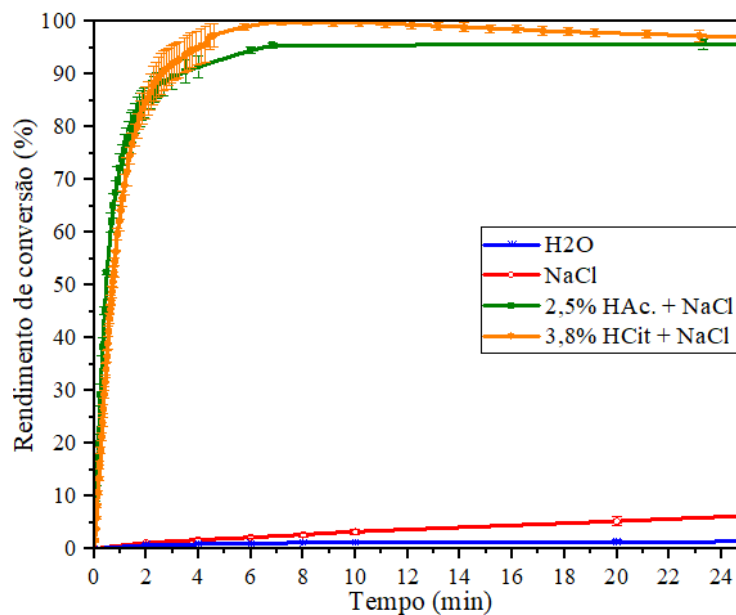
Ao se comparar a produção de hidrogênio com e sem o uso do ácido, foi possível observar grande variação na cinética e no rendimento da hidrólise, como demonstrado no gráfico representado na tabela 5 e figura 41.

Tabela 5 Rendimento de conversão em hidrogênio e tempo de hidrólise para diferentes tipos de soluções

Solução	Rendimento de conversão (%)	Tempo (min)
Água destilada	3,6 (± 1,4)	330
Água do mar simulada	47,4 (± 3,6)	660
3,8% HCit	95,6 (± 2,5)	14
3,8% HCit em água do mar simulada	94,4 (± 1,1)	7
2,5% HAc com água do mar simulada	95,5 (± 0,5)	8

Fonte: elaborada pela autora (2024)

Figura 41 – Gráfico da comparação do rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise das limalhas de magnésio, preparados pela lima enxada, de quatro soluções: água destilada, água do mar simulada, acético (Hac) com 2,5% em massa e de NaCl em 3,5% em massa, e ácido cítrico com 3,8% em massa com NaCl em 3,5% em massa.



5.5 Hidrólise das limalhas de ZK60

Na reação de hidrólise da liga ZK60, o magnésio reage com a água de acordo com a equação 14, e para fim de análises será considerada apenas a hidrólise do magnésio presente na liga. As condições que apresentaram melhores rendimentos e cinética para o magnésio puro, apresentadas anteriormente, foram usadas para a liga ZK60.

5.5.1 Limalhas de ZK60

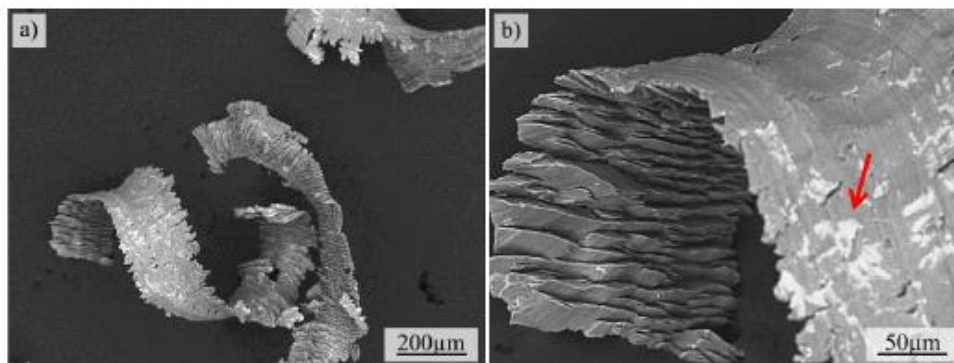
Para o aumento da razão área superficial/volume, foram produzidas limalhas da liga ZK60 através do processo de limagem utilizando a lima chata bastarda, que de acordo com o discutido em 5.3.3, é a mais apropriada, já que o tempo de preparação das limalhas é reduzida e a cinética e rendimento da reação não são alterados.

As limalhas foram então caracterizadas por MEV, como visto na figura 42 a), em que foi possível observar que possuem tamanhos e formas diferentes, semelhantes às limalhas de ZK60 com adição de mischmetal caracterizados por Silva *et al* (2023). A morfologia das limalhas da liga ZK60 é semelhante às limalhas de magnésio, em que de um lado é liso, devido ao contato com o vinco de corte da lima, e

o outro com lamelas micrométricas, geradas devido ao acúmulo de tensões, visto na figura 42 b). Fonte: elaborada pela autora (2024)

Também foi possível observar a presença dos intermetálicos, destacado pela seta vermelha na figura 42 b). Segundo Silva *et al* (2018a), essa é uma característica da liga ZK60, que possui a presença de intermetálicos intermitentes na liga fundida, localizados nos limites de grãos. Esses intermetálicos estão agrupados em algumas regiões, não sendo distribuídos uniformemente, como demonstrado por Silva *et al* (2023).

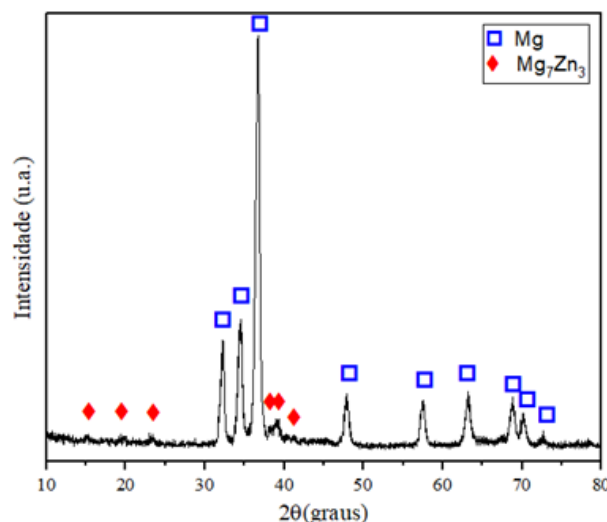
Figura 42 – Imagens das limalhas da liga ZK60 obtidas por MEV no modo BSE. Em a) visão geral, em b) visão do lado liso e rugoso da limalha, com destaque nos intermetálicos



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Uma análise de DRX foi realizada, conforme figura 43 e foi identificado picos correspondentes a Mg e Mg_7Zn_3 , estando de acordo com a mesma liga caracterizada por Silva *et al* (2018a).

Figura 43 Difratoograma das limalhas da liga ZK60 preparadas pela lima chata bastarda



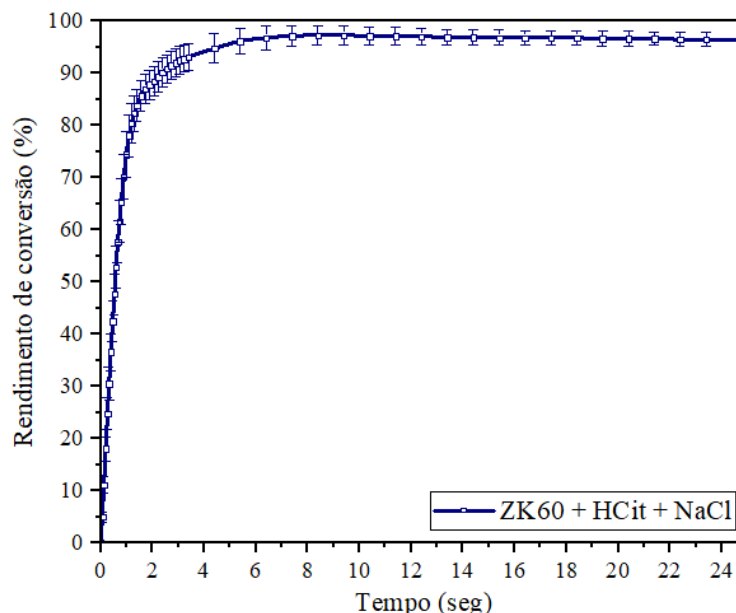
Fonte: elaborada pela autora (2024)

5.5.2 Hidrólise das limalhas de ZK60 com ácido cítrico

Com o intuito de produzir hidrogênio com uma boa cinética e rendimento através da liga ZK60, principalmente em um processo de reciclagem do metal, foi testado o ácido cítrico, visto que para o magnésio puro se mostrou eficiente. A concentração definida para início de testes foi a de 3,8% em massa, pois esta se mostrou a melhor concentração para o magnésio puro, como visto no item 5.4.2, a solução foi preparada com água do mar simulada e as limalhas foram preparadas com a lima chata bastarda.

Os resultados obtidos podem ser vistos na figura 44. Em 5 minutos o rendimento de conversão em hidrogênio atingiu cerca de 95%, chegando na concentração máxima em torno de dez minutos, com poucas variações, e estabilizando em cerca de 95% após o retorno da temperatura do sistema ao valor inicial. A cinética e rendimento da hidrólise das limalhas de ZK60 foram próximos ao obtido pela hidrólise com o magnésio puro nas mesmas condições de reação, considerando o erro, pode-se dizer que foram os mesmos. Assim como para o magnésio puro nessas condições, não ficou evidente a formação de vapores de água durante a hidrólise e os resultados foram muito próximos ao obtido com o uso do Mg puro.

Figura 44 Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise da liga ZK60 com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada

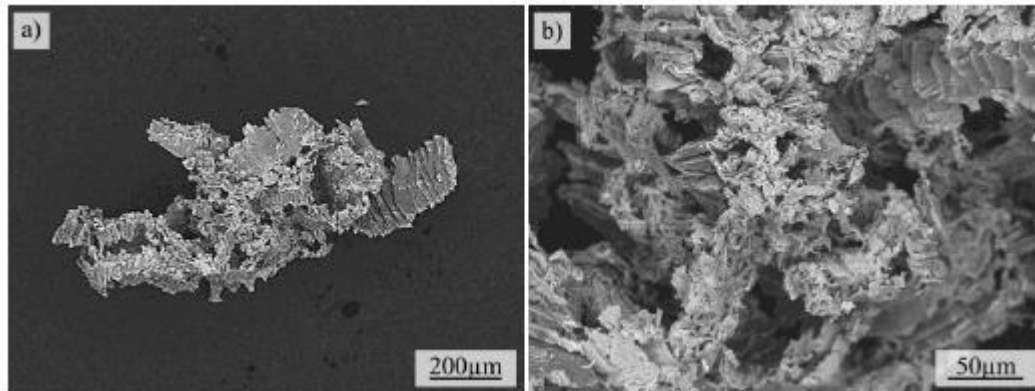


Fonte: elaborado pela autora (2023)

Com o intuito de aprofundar a análise da progressão da degradação das limalhas de ZK60 na hidrólise com ácido cítrico, foi conduzida uma análise por MEV, visto na figura 45 a), utilizando limalhas que

havam reagido por um período de 25 segundos com a solução contendo 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água do mar simulada. Na imagem 45 b) é possível ver a presença de intermetálicos em maior proporção comparado à limalha antes da hidrólise com ácido, o que pode ser explicado pela maior reatividade do magnésio em relação ao zinco e zircônio.

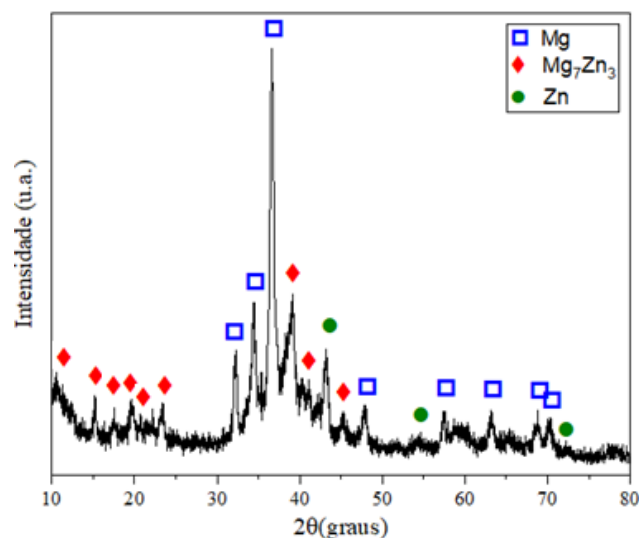
Figura 45 Imagem das limalhas da liga ZK60, após 25 segundos de hidrólise com 3,8% de ácido cítrico preparada com água do mar simulada, obtidas por MEV no modo BSE.



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Foi realizada análise de DRX, figura 46, das limalhas após 25 segundos de reação de hidrólise com ácido cítrico e foi identificado picos de Mg e Mg_7Zn_3 como antes da hidrólise, e picos correspondentes ao Zn, o que é justificado pela hidrólise do Mg e não hidrólise do Zn, o que fez com que o Zn ficasse em maior concentração após esse tempo de hidrólise, o que também foi possível ver nas imagens de MEV anteriormente.

Figura 46 Difratograma das limalhas da liga ZK60 preparadas pela lima chata bastarda após 25 segundo de hidrólise com solução de ácido cítrico preparada com água do mar simulada



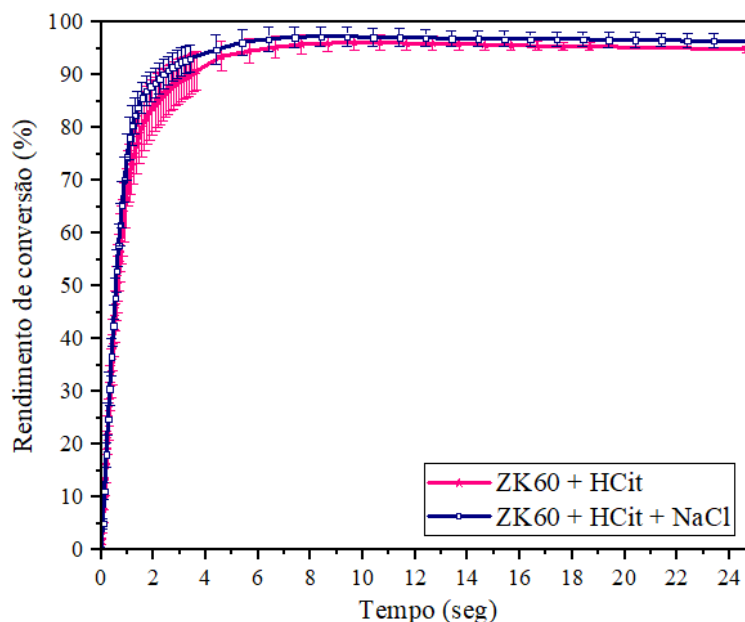
Fonte: elaborado pela autora (2024)

5.5.3 Influência do NaCl na hidrólise do ZK60 com ácido cítrico

O NaCl não interferiu na hidrólise do Mg quando usado ácido cítrico, para verificar a influência do NaCl na hidrólise do ZK60 com ácido cítrico foi realizado também os experimentos com a solução de ácido cítrico preparada com água destilada.

O que pode ser observado no gráfico na figura 47 é que o NaCl não interferiu na cinética ou rendimento da reação de hidrólise da liga ZK60 e novamente o uso de cavacos para a hidrólise não está de acordo com o estudo feito por Yu *et al* (2012) e nem de Figen e Filiz (2015), pois ambos concluíram que a presença de NaCl favorece a reação de hidrólise na presença de ácido.

Figura 47 Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise da liga ZK60 com solução de 3,8% em massa de ácido cítrico preparada com água destilada e água do mar simulada



Fonte: elaborado pela autora (2024)

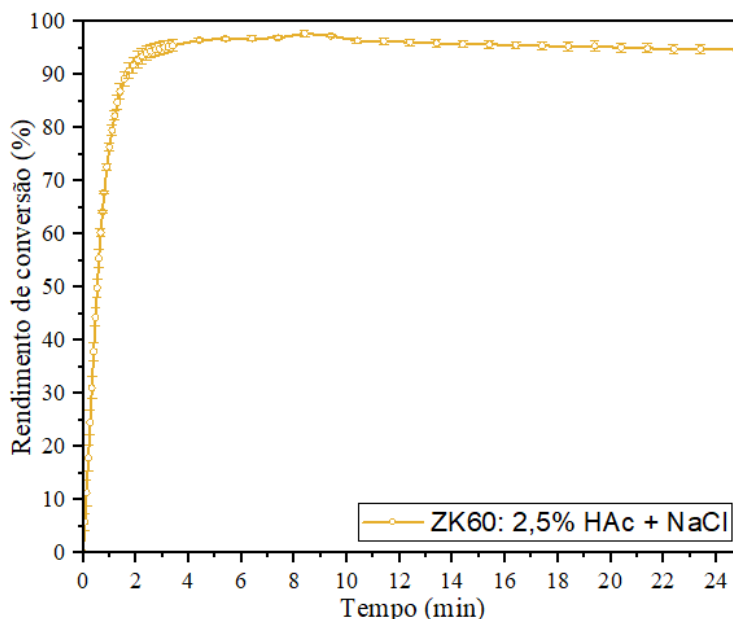
5.5.4 Hidrólise das limalhas de ZK60 com ácido acético

Visto que o ácido acético também se mostrou eficiente para geração de hidrogênio através da hidrólise do Mg, foi realizado o teste para a liga ZK60.

De acordo com o gráfico 48, em aproximadamente 8 minutos de reação se atinge o máximo de rendimento de conversão em hidrogênio, estabilizando com o resfriamento do sistema em torno de 94,8% de conversão de hidrogênio, valor muito próximo do Mg puro com a mesma solução, mostrando ser um ácido orgânico possível para o uso da hidrólise da liga ZK60.

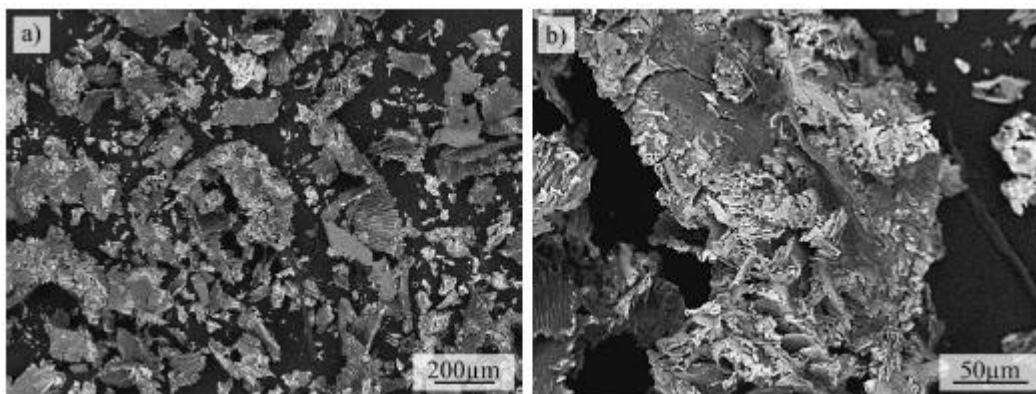
Na figura 49 é possível verificar através da análise por MEV, que a progressão da degradação das limalhas de ZK60 após 25 segundos de hidrólise com ácido acético (2,5% em massa) é semelhante com as limalhas após hidrólise com ácido cítrico, sendo possível ver que a presença de intermetálicos está em maior proporção comparado à limalha antes da hidrólise com ácido.

Figura 48 Gráfico de rendimento de conversão em hidrogênio por tempo da hidrólise da liga ZK60 com solução de 2,5% em massa de ácido acético preparada com água do mar simulada



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Figura 49 Imagem das limalhas da liga ZK60, após 25 segundos de hidrólise com 2,5% de ácido acético preparada com água do mar simulada, obtidas por MEV no modo BSE.

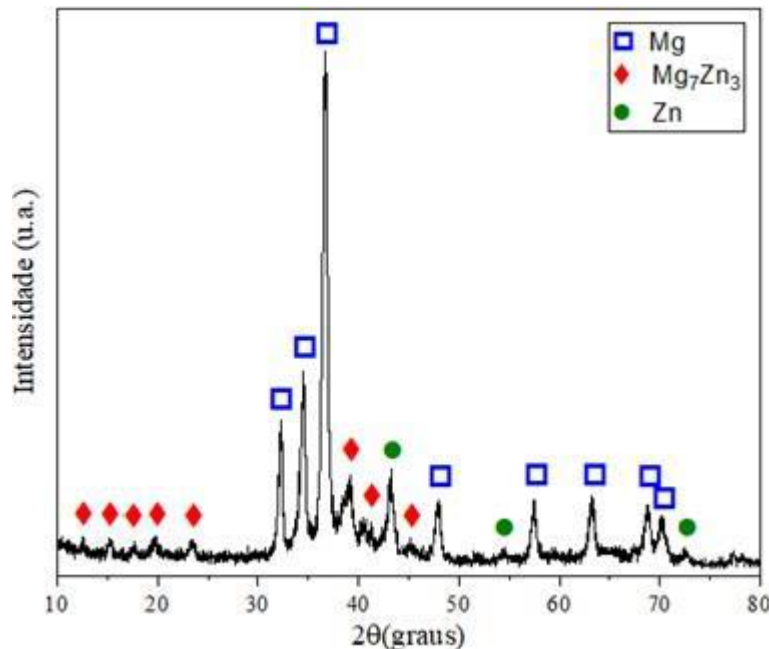


Fonte: elaborado pela autora (2024)

Na figura 50 está a análise de DRX das limalhas após 25 segundos de reação de hidrólise com ácido acético, e é possível identificar picos de Mg e Mg_7Zn_3 como antes da hidrólise, e picos correspondentes

ao Zn, assim como para o ácido cítrico, que é justificado pela maior concentração após esse tempo de hidrólise, o que também foi possível ver nas imagens de MEV anteriormente

Figura 50 Difratoograma das limalhas da liga ZK60 preparadas pela lima chata bastarda após 25 segundo de hidrólise com solução de ácido acético preparada com água do mar simulada



Fonte: elaborada pela autora (2024)

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Recomenda-se a realização de estudos mais detalhados sobre o mecanismo de corrosão e mecanismo de reações que ocorrem durante a hidrólise de limalhas de magnésio em presença de 5% em massa de cloreto de sódio. Especificamente, sugere-se investigar os efeitos do NaCl sobre a superfície do magnésio, identificando as possíveis passivações ou alterações na camada de hidróxido que possam explicar a redução na cinética de hidrólise observada. Métodos avançados de caracterização, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), poderiam fornecer insights detalhados sobre as interações na interface sólido-líquido.
- A influência da agitação da solução durante a hidrólise é um aspecto relevante que merece maior investigação. A agitação pode afetar tanto a distribuição dos íons em solução quanto a remoção dos produtos de reação da superfície das limalhas, potencialmente alterando a cinética do processo. Estudos experimentais variando a intensidade da agitação, aliados à modelagem computacional, poderiam elucidar como esse parâmetro influencia a taxa de reação e o rendimento global do processo de hidrólise.
- Expandir o estudo para incluir outras ligas de magnésio, especialmente aquelas com baixo teor de magnésio, seria valioso para determinar a viabilidade dessas ligas em aplicações que envolvam a produção de hidrogênio

via hidrólise via reciclagem por hidrólise das limalhas. O desempenho dessas ligas pode variar significativamente devido à presença de elementos de liga que alteram as propriedades eletroquímicas do magnésio. Testes comparativos de rendimento e cinética, juntamente com análises da microestrutura e composição das ligas, são recomendados para avaliar seu potencial prático.

7 CONCLUSÕES

A produção de hidrogênio de forma simples, econômica e ecológica foi possível utilizando limalhas de magnésio preparadas por limagem manual, e o setup projetado para a medição da produção de hidrogênio ao longo do tempo demonstrou eficiência, apresentando poucos erros.

As condições que favorecem a reação de hidrólise incluem o aumento da área superficial, alcançado pelas limalhas, o incremento da condutividade, obtido pela adição de NaCl, e a redução do pH por meio de ácidos orgânicos não tóxicos, como o ácido cítrico e o ácido acético. Observou-se que a utilização de água do mar simulada, sem a adição de ácidos, foi mais eficiente do que o uso de água destilada.

Para a hidrólise com limalhas de magnésio, a concentração ideal de ácido cítrico foi de 3,8% em massa, resultando em um rendimento de conversão em hidrogênio de aproximadamente 94,4% em cerca de sete minutos de reação. No caso do ácido acético, a concentração ideal foi de 2,5% em massa, obtendo-se um rendimento de cerca de 95,5% em aproximadamente oito minutos. A presença de NaCl na hidrólise com ácido não interferiu na cinética da reação.

Entre as limas testadas, a lima chata bastarda mostrou-se a mais adequada, reduzindo em cerca de 50% o tempo de preparação das limalhas em comparação com a lima enxada, sem apresentar variações significativas nas características das limalhas obtidas.

Foi possível produzir hidrogênio com alto rendimento e boa cinética utilizando limalhas da liga ZK60 em soluções preparadas com água do mar simulada e 3,8% de ácido cítrico ou 2,5% de ácido acético. Os rendimentos e a cinética da hidrólise foram muito próximos aos obtidos com magnésio puro, indicando que esta é uma forma eficaz de reciclar resíduos da liga.

REFERÊNCIAS

- ABDIN Z. et al. Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 120, n.109620, 2020.
- AJANOVIC A., SAYER M. HAAS R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 47, ed. 57, p. 24136-24154, 2022.
- AKBARZADEH, R. et al. Simultaneous brewery wastewater treatment and hydrogen generation via hydrolysis using Mg waste scraps. *Journal of Cleaner Production*, v. 276, 10 dez. 2020.
- AL BACHA, S. 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, p.20883-20893, 2020a.
- AL BACHA, S. et al. Hydrogen generation from ball milled Mg alloy waste by hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, v. 479, 2020b.
- ALGARNI S. et al. Contribution of renewable energy sources to the environmental impacts and economic benefits for sustainable development. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 56, p. 103098, 2023.
- ALPTEKIN F.M., CELIKTAS M.S. Review on Catalytic Biomass Gasification for Hydrogen Production as a Sustainable Energy Form and Social, Technological, Economic, Environmental, and Political Analysis of Catalysts. *ACS Omega*, v.7, ed,29, .24918-24941, 2022.
- ASSELLI, A.A.C., SANTOS, S.F, HUOT, J. Hydrogen storage in filed magnesium. *Journal of alloys and compounds*, v. 687, p. 586-594, 2016.
- AWAD, A. S. et al. Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb2O5 and V2O5) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell. *Energy*, v. 95, p. 175–186, 2016.
- BEHERA B. C., MISHRA R.; MOHAPATRA S. Microbial citric acid: Production, properties, application, and future perspectives. *Food Frontiers*, v.2, p. 62-76, 2021.
- BEREZOVETS V.V. et al. Generation of Hydrogen by the Hydrolysis of Mixtures of Magnesium Hydride with Citric Acid. *Materials Science*, Vol. 58, No. 3. 2022.
- BRAGA L.B. et al. Hydrogen production by biogas steam reforming: Atechnical, economic and ecological analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 166-1733, 2013
- BOLAR G. et al. Assessment of ignition risk in dry helical hole milling of AZ31 magnesium alloy considering the machining temperature and chip morphology. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 77, o. 260-271, 2022.
- CAI, S. et al. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, n. 8, p. 2570–2577, 2012.

CHENG W. LEE S. How Green Are the National Hydrogen Strategies?; Sustainability, v. 14, ed. 3, p. 1930, 2022.

CHERUBINI F., RAUGEI M., ULGIATI S. LCA of magnesium production: Technological overview and worldwide estimation of environmental burdens. Resources, Conservation and Recycling, v. 52, ed. 8-9, p. 1093-1100, 2008.

CORONEL-GARCÍA, M. A. et al. Hydrogen production by aluminum corrosion in aqueous hydrochloric acid solution promoted by sodium molybdate dihydrate. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 26, p. 13693–13701, 2020.

ĆOSIĆ B.; KRAJACIĆ G.; DUIĆ N. A 100% renewable energy system in the year 2050: The case of Macedonia. Energy, v. 48, p. 80-87. 2012.

CZERWINSKI F. Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications. Corrosion Science, v. 86, p. 1-16, 2014.

EL-SHAFIE M., KAMBARA S., HAYAKAWA Y. Hydrogen Production Technologies Overview. Journal of Power and Energy Engineering, v. 7, n. 1, 2019.

EPE. Balanço Energético Nacional 2020: Ano base 2019. Rio de Janeiro : EPE, p. 7–295, 2020.

ESMAILY M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. Progress in Materials Science, v. 89, p 92-193, 2017.

FAYAZ, H et al. An overview of hydrogen as a vehicle fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, ed.8, pag. 5511-5528. 2012.

FIGEN, A.K., COSKUNER B., PISKIN S. Hydrogen generation from waste Mg based material in various saline solutions (NiCl₂, CoCl₂, CuCl₂, FeCl₃, MnCl₂). . International Journal of Hydrogen Energy, v.40, p.7483-7489, 2015.

FIGEN, A.K., FILIZ, B.C. Hydrogen production by the hydrolysis of milled waste magnesium scraps in nickel chloride solutions and nickel chloride added in Marmara Sea and Aegean Sea Water. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 46, p. 16169-16177, 2015.

GAO W. et al. One-step pyrolysis-catalytic hydrogen production by the oleaginous microalga Chromochloris zofingiensis. Energy, v. 286, p.129675, 2024.

GOPAKUMAR A. et al. Lignin-Supported heterogeneous photocatalyst fot the direct generation of H₂O₂ from Sewater. Journal of the American Chemical Societ. V. 144, n. 6, p. 2397-2826, 2022.

GRAY, J. E., LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys - A critical review. Journal of Alloys and Compounds, 2002

HOLECHEK, J. L. et al. A Global Assessment: Can Renewable Energy Re place Fossil Fuels by 2050? Sustainability (Switzerland), v. 14, n. 8, 2022.

- HOU X. et al. Anions regulation strategy in simulated seawater: A sustainable and efficient approach for on-site hydrolysis hydrogen generation from Mg alloy waste. *Journal of Power Sources*, v.612, n. 234782, 2024.
- JAVOID A. et al. Literature review on magnesium recycling. *Magnesium technology*, p. 7-12, 2006
- KOTHARI R., TYAGI V.V., PATHAKB A. Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, ed. 9, p. 3164-3170, 2010.
- KUSHCH S.D. et al. Hydrogen-generating compositions based on magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p.1321-1325, 2011.
- LIU, M., et al. Issues and opportunities facing hydrolytic hydrogen production materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 461. P. 141918. 2023.
- LIU M. et al. Optimized Process for Melt Pyrolysis of Methane to Produce Hydrogen and Carbon Black over Ni Foam/NaCl-KCl Catalyst. *Process*, v. 11, p. 360, 2023.
- LI Y. et al. Neural network modeling of biomass gasification for hydrogen production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v.41(11), p.1336–1343, 2018.
- NEČAS, D. et al. Advanced Zinc–Magnesium Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Materials*, v. 15, n. 15, 2022.
- ORECCHINI F. The era of energy vectors. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.31, p. 1951-1954, 2006.
- OSMAN, A. I. et al. Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review. *Environmental Chemistry Letters* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2022.
- ÖZ, Ç.; COŞKUNER FILİZ, B.; KANTÜRK FIGEN, A. The effect of vinegar–acetic acid solution on the hydrogen generation performance of mechanochemically modified Magnesium (Mg) granules. *Energy*, v. 127, p. 328–334, 2017.
- PANIC I.; CUCULIĆ A. ĆELIĆ J. Color-Coded Hydrogen: Production and Storage in Maritime Sector. *Jornal of Marine Science and Engineering*, v. 10, ed. 12, 2022.
- PARTHASARATHU, P.; NARAYANAN, K.S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. *Renewable Energy*, v. 66, p.570-579, 2014.
- 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, 2022.
- RODRÍGUEZ, M. et al. Effective hydrogen production by hydrolysis of Mg wastes reprocessed by mechanical milling with iron and graphite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 946, 2023.

- SAYED, E. T et al. A critical review on environmental impacts of renewable energy systems and mitigation strategies: Wind, hydro, biomass and geothermal. *Science of The Total Environment*, v. 766 p. 144505, 2021.
- SALEH, A.A. et al. Investigation of the effect of electrolytic hydrogen charging of X70 steel: II. Microstructural and crystallographic analyses of the formation of hydrogen induced cracks and blisters. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p 12424-12435. 2016.
- SATYA PRASAD S.V. et al. The role and significance of Magnesium in modern day research-A review. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 10, pag. 1-61, 2022.
- SEBESTYÉN V. Renewable and Sustainable Energy Reviews: Environmental impact networks of renewable energy power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 151, p. 111626. 2021.
- SHADIDI, B; NAJAFI, G; YUSAF, T. A Review of Hydrogen as a Fuel in Internal Combustion Engines. *Energies*. V. 14(19), p. 6209. 2021.
- SHER, F; CURNICK, O; AZIZAN, M. T. Sustainable Conversion of Renewable Energy Sources. *Sustainable Conversion of Renewable Energy Sources*. v. 13(5), p. 2940, 2021.
- 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 water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 48, p. 25890–25899, 2020.
- SHIQI, Z. et al. Understanding the effect of niobium on hydrogen-induced blistering in pipeline steel: A combined experimental and theoretical study. *Corrosion Science*, 159, 108142. 2019.
- SHIH, T.S.; LIU, J.B.; WEI, P.S. Oxide films on magnesium and magnesium alloys. *Materials Chemistry and Physics*, v. 104, p. 497-504. 2007.
- SILVA, E. P. et al. Impact of Ce-base mischmetal on the microstructure and mechanical behavior of ZK60 magnesium casting alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 723, p. 306-313. 2018a.
- SILVA, E. P. et al. Effects of friction stir processing on hydrogen storage of ZK60 alloy. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 24, p. 11085–11091, 2018b.
- SILVA, E. P. 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.
- SILVA, E.P. et al. Effect of the addition of 1.5 wt.% of mischmetal in the ZK60 alloy processed by Friction Stir Process (FSP) followed by filing on the H-absorption/desorption kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
- SINGLA, M.K., NIJHAWAN, P., OBEROI, A.S. Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. V. 28, pag. 15607-15626. 2021.
- SULEMAN, F; DINCER, I; ANGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 50, ed. 21, n.8, p. 6976-6987. 2015.

- SUN, M. et al. Recent Advances in the Grain Refinement Effects of Zr on Mg Alloys: A Review. *Metals*, v.12, 2022.
- SUN, Q. et al. A study of hydrogen generation by reaction of an activated Mg-CoCl₂ (magnesium-cobalt chloride) composite with pure water for portable applications. *Energy*, v. 79, n. C, p. 310–314, 2015.
- TAN J., RAMAKRISHN S. Applications of Magnesium and Its Alloys: A Review. *Applied Sciences*, v.11, ed.15 p. 6861, 2021.
- TIANCAI X. et al. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 7, ed. 3, p. 536-544, 2019.
- UAN, J. Y. et al. Evolution of hydrogen from magnesium alloy scraps in citric acid-added seawater without catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 15, p. 6137–6142, 2009.
- VIDRA A., NÉMETH Á. Bio-produced Acetic Acid: A Review. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, v. 63, cap.3, p.245-256, 2018.
- XIAO F., WU T., YANG Y. Research progress in hydrogen production by hydrolysis of magnesium-based materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 49, p. 696-718, 2024.
- WANG, C. et al. Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium-aluminum-iron material in aqueous solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 21, p.10843–10852, 2014.
- WU C. et al. Hydrolysis enhancing mechanisms of Mg-based alloys/hydrides from perspectives: Electrochemical corrosion, active sites, mass transfer, and kinetics. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 163, p. 1-16, 2023.
- YUE W. et al. CaMoO₄-enhanced Ni-CaO bifunctional catalyst for biomass pyrolysis to produce hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, v. 250, p.107900, 2023.
- ZENG, Z. et al. Recent progress and perspectives in additive manufacturing of magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 10, p. 1511–1541, 2022.
- ZHU S. et al. Hydrogen production from low-rank coal by a two-step method combined subcritical depolymerization with supercritical gasification. *Fuel*, v.333, p.126319, 2023.

Natália Cortez Maciel
Amós Magalhães de Souza
Erenilton Pereira da Silva

 conhecimentolivre.org/home
 contato@conhecimentolivre.org
 [editoraconhecimentolivre](https://www.instagram.com/editoraconhecimentolivre)

ROTA ALTERNATIVA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO LIMPO