

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE PELA HIDRÓLISE DE UMA LIGA AL+NB PRODUZIDA POR METALURGIA DO PÓ

Luzayamo V. A. Jorge¹ (IC), Mirian de Lourdes. N. M. Melo (PQ)¹

¹Universidade federal de Itajubá.- UNIFEI

Palavras-chave: Alumínio, Hidrogênio verde, Sustentabilidade, Metalurgia do pó, Nióbio

Introdução

As atividades humanas vêm provocando inequivocamente o aquecimento global, principalmente por meio de emissões de gases de efeito estufa (IPCC, 2023). O hidrogênio verde tem se consolidado como um vetor energético promissor na transição para uma matriz energética de baixo carbono, devido ao seu elevado poder calorífico e à ausência de emissões de CO₂ durante a combustão (Gao et al., 2023).

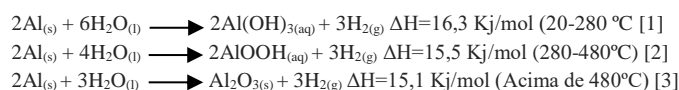
Entre outros métodos de produção, a hidrólise de ligas metálicas tem recebido destaque. Investigou-se a reatividade de uma ampla gama de elementos metálicos disponíveis na litosfera com a água, foi constatado que o magnésio e o alumínio são os metais mais promissores pela alta capacidade de geração de hidrogênio por grama de metal reagido, cerca de 0,082 g H₂/g e 0,111 g H₂/g respectivamente (Bergthorson, 2018). Uma vez que o alumínio é o segundo metal mais abundante da crosta terrestre com 8,1% e apresenta grande reciclabilidade. Apesar dessas vantagens, a formação de uma camada de óxido de alumínio limita a reação de hidrólise (Xiao; Yang; Liu, 2021).

O mecanismo de reação acontece em três etapas como mostra a figura 1. Na primeira ocorre inicialmente a difusão dos íons hidróxido, seguida da sua hidratação, a partir de uma película de gel de hidróxido que reveste também o óxido de alumínio formado durante a reação. Na segunda etapa ocorre a reação do hidróxido com o núcleo de alumínio não reagido para gerar hidrogênio e alumina, que é então hidratado. Na terceira registra-se o menor valor de entalpia evidenciando o fim da reação devido à impermeabilização da camada de óxido/hidróxido (Bergthorson, 2018; Xiao et al., 2021; Gao et. al, 2023). Conforme reação abaixo:

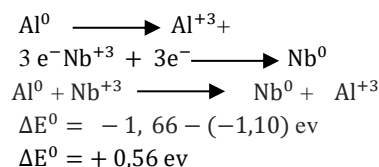
Figura 1: Mecanismo de reação do Al + H₂O.



Fonte: (Bergthorson, 2018).



A adição de sais ou elementos de liga durante a moagem são utilizados visando romper a camada passiva e acelerar a cinética da reação (Alinejad; mahmoodi, 2009). Para melhorar a reatividade do alumínio à água, estudos de Reboul, Gimenez e Rameau (1984) já indicavam que elementos de liga podem ativar o alumínio por meio de mecanismos galvânicos que rompem localmente a camada de óxido. Avaliando a diferença de potencial de redução alumínio-nióbio mostrada nas equações a baixo e pelo baixo número de estudos para essa aplicação optou-se pelo nióbio como metal de ativação.



A Moagem de alta energia foi utilizada para homogeneizar, reduzir o tamanho das partículas e ligar o alumínio ao nióbio através da metalurgia do pó. Durante o processo de moagem, a soldagem ocorrerá entre as partículas de alumínio devido à sua inerente ductilidade. Enquanto isso, a ação das esferas de moagem induz deformações nas partículas de alumínio. Deste modo, o processo de moagem causa muitos defeitos, deslocamentos e rachaduras, aumentando assim a área de

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

superfície específica das partículas destruindo o filme de alumina denso original. A eficiência da reação é dimensionada com a área superficial do material, de modo que tamanhos menores de partículas têm maiores taxas de produção por unidade de massa (H. Nie et al., 2012).

O objetivo deste trabalho foi investigar a inclusão do nióbio como aditivo de moagem, avaliar a sua influência no rendimento da reação e na geração de hidrogênio verde.

Metodologia

Pós de alumínio (pureza > 99%) e nióbio foram pesados nas proporções conforme tabela 1, submetidos à moagem de alta energia em um moinho planetário modelo NOAH NQM-2, seguindo metodologia similar à descrita por Peng, Suryanarayana e Froes (1994). O processo foi conduzido em atmosfera de argônio para evitar oxidação prematura, empregando-se diferentes relações massa-bolas e tempos de moagem de 15h e 21h.

Foram utilizadas diferentes proporções da mistura de pós de alumínio-nióbio (80%, 90%, 95% massa de Al) em um moinho planetário de alta energia com tempo de moagem variado (15h e 21h), em meio alcalino 0,05 mol de NaOH.

Tabela 1: Relação de massas usadas na preparação das ligas para 15h e 21h de moagem.

Tempo de moagem				15H	
Ligas Al-Nb	m _{Al} (g)	m _{Nb} (g)	m _{Al-Nb} (g)	m _{Desmoldante} (g)	m _{Bolas de moagem} (g)
80-20	8,0116	2,0042	10,0158	0,16664	308,53
90-10	9,0005	1,0061	10,0066	0,15244	
95-5	9,5042	0,4996	10,0038	0,16227	
Tempo de moagem				21H	
Ligas Al-Nb	m _{Al} (g)	m _{Nb} (g)	m _{Al-Nb} (g)	m _{Desmoldante} (g)	m _{Bolas de moagem} (g)
80-20	4,4123	1,1031	5,5154	0,0526	305,02
90-10	4,6010	0,5112	5,1122	0,0514	
95-5	5,0655	0,2666	5,3321	0,0519	

Fonte: (Autor 2025).

Os ensaios de hidrólise foram realizados em um dispositivo, montado utilizando suporte universal, garras, béquer de 500 ml, balão de fundo redondo, proveta volumétrica, mangueira de silicone e banho maria digital.

Para inicializar a reação é adicionada por volta de 20 a 35 ml de solução de NaOH em béquer de 50 ml e colocado sobre aquecimento no banho maria por volta 30 a 40 °C. A seguir foi pesada uma massa da liga Al-Nb conforme tabela 2. A seguir foi transferida para o balão de fundo, após isso foi adicionada a solução de NaOH pré-aquecido no balão, com o auxílio de uma borracha de vedação presa a mangueira de silicone por onde o hidrogênio produzido transita até a proveta.

Tabela 2: Relação de massas usadas durante a hidrólise.

Tempo de moagem -15 H			
Ligas Al-Nb (%)	m _{Al} (g)	m _{Nb} (g)	m _{Al-Nb} (g)
80-20	0,1508	0,0377	0,1885
90-10	0,1471	0,0163	0,1634
95-5	0,1511	0,0079	0,1590
Tempo de moagem - 21 H			
Ligas Al-Nb (%)	m _{Al} (g)	m _{Nb} (g)	m _{Al-Nb} (g)
80-20	0,1468	0,0367	0,1835
90-10	0,1211	0,0135	0,1346
95-5	0,1366	0,0072	0,1438

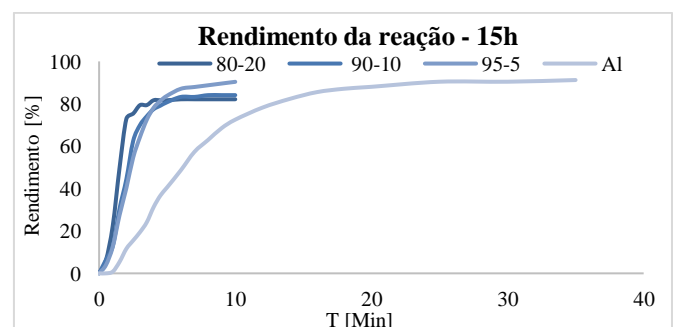
Fonte: (Autores, 2025).

O volume de H₂ produzido foi medido pelo deslocamento de água na proveta invertida, em simultâneo esse deslocamento é cronometrado em intervalos de tempos de 0,5 min até o fim da reação.

Resultados e discussão

A Figura 2 e 3 apresenta os rendimentos da geração de hidrogênio verde para o alumínio puro e para as ligas Al-Nb nas proporções 80Al20Nb, 90Al10Nb e 95Al5Nb, moídas por 15h e 21h.

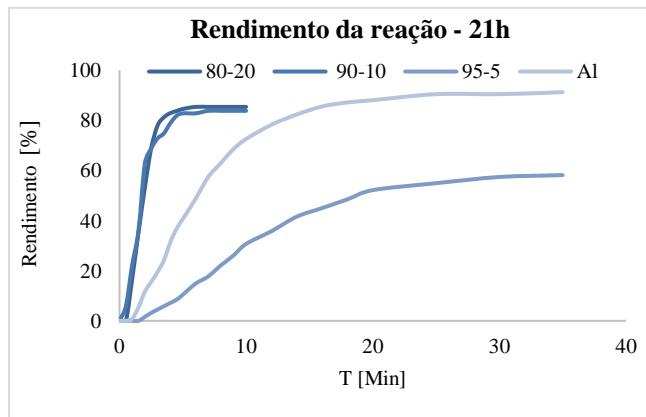
Figura 2: Rendimento da reação durante a hidrólise com o tempo de moagem 15h.



Fonte: (Autor 2025).

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”

Figura 3: Rendimento da reação durante a hidrólise com o tempo de moagem 21h.



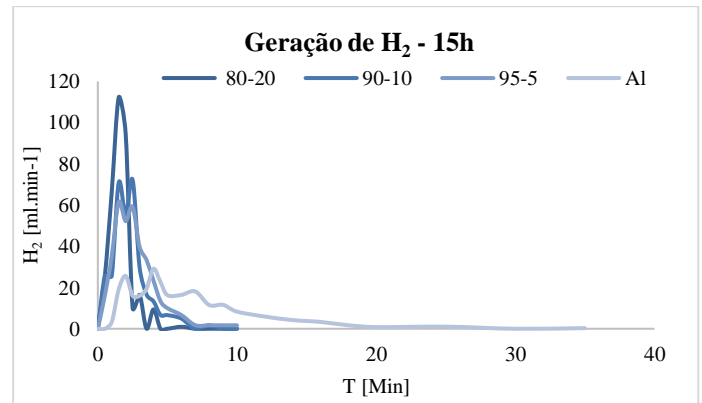
Fonte: (Autor 2025).

Observa-se que o alumínio puro apresenta o menor desempenho nos primeiros 10 minutos da reação comparado as ligas (80-20, 90-10 e 95-5) produzidas com 15h e 21h de moagem mecânica. Esse resultado pode estar relacionado a uma soma de fatores, como à presença da camada passiva de Al_2O_3 que inibe a reação direta entre o metal e o meio mesmo quando há redução do tamanho de partícula, a ausência dos processos eletroquímicos de ativação que ocorrem nas ligas Al-Nb.

A adição de Nb mostrou-se determinante para a ativação da matriz de alumínio. O Nb atua como sítio catódico, promovendo a ativação anódica do Al dificultando a formação do oxido de alumínio acelera a reação de hidrólise. Entre as composições estudadas, a liga 90Al10Nb apresentou o melhor desempenho, indicando um equilíbrio entre a quantidade de alumínio livre para reagir e a ação catalítica do Nb.

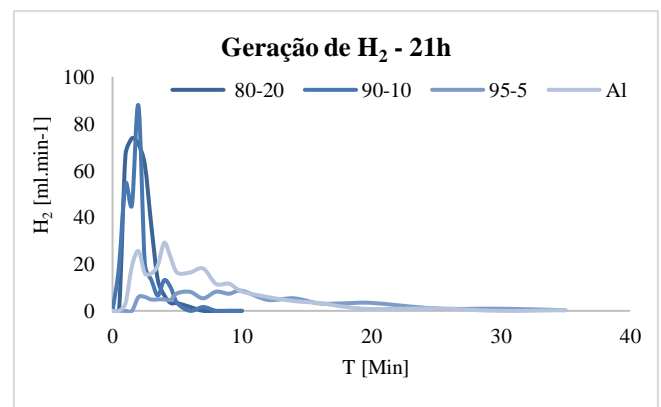
Para a liga 95Al5Nb, o efeito de ativação foi menos pronunciado devido a menor superfície de contato entre Al e o Nb de Nb na composição da liga, resultando em menor taxa inicial de geração de H_2 em relação as ligas. Já na liga 80Al20Nb, o excesso de Nb pode favorecer a formação de aglomerados, impedindo uma distribuição mais homogênea do metal de ativação na matriz de alumínio, reduzindo o rendimento global da reação como mostra a figura 4 e 5.

Figura 4: Produção de H_2 das ligas com o tempo de moagem de 15h.



Fonte: (Autor 2025).

Figura 5: Produção de H_2 das ligas com o tempo de moagem de 21h.



Fonte: (Autor 2025).

Quanto ao tempo de moagem, verifica-se que o aumento de 15 h para 21 h intensificou a produção de H_2 em todas as amostras. Esse comportamento decorre do maior refinamento microestrutural, associado à maior densidade de discordâncias e defeitos cristalinos induzidos pela moagem mecânica, os quais aumentam a energia armazenada no material e facilitam a ruptura da camada passiva de Al_2O_3 . Além disso, a redução do tamanho médio de grão promove maior área superficial específica, aumentando a taxa de reação.

De forma geral, a combinação entre maior tempo de moagem (21h) e adição intermediária de Nb (10%) resultou no desempenho mais eficiente em termos de rendimento e cinética da reação de hidrólise. Esses resultados estão em consonância com a literatura, que destaca a importância da adição de elementos de liga e da introdução de defeitos estruturais no alumínio para superar a barreira imposta pela camada passiva.

“Do conhecimento acadêmico à transformação sustentável: inovação com validação científica”**Conclusões**

Conclui-se que o alumínio puro apresentou baixo rendimento na geração de H₂ devido a camada passivadora de Al₂O₃. A adição de nióbio mostrou-se eficaz em aumentar a reatividade, sendo que a liga 90Al10Nb apresentou o melhor desempenho por equilibrar a disponibilidade de Al com o efeito ativador do Nb. Esse comportamento está em consonância com estudos de Reboul, na qual indicam que elementos de liga podem ativar o alumínio por meio de mecanismos galvânicos. Além disso, a extensão do tempo de moagem de 15 h para 21 h intensificou a fragmentação dos grãos e elevou a densidade de defeitos cristalinos, acelerando a cinética da reação. Dessa forma, a condição mais favorável para a produção de hidrogênio verde foi obtida com 21 h de moagem e 10% de Nb, assegurando maior eficiência da hidrólise.

Agradecimentos

Agradeço ao pai celestial DEUS todo poderoso pelo sopro de vida, por me sustentar, capacitar e conceder sabedoria ao longo da realização e finalização desse trabalho. Agradeço os meus pais pelo amor, força, suporte. Agradeço aos meus amigos da Republica Xumingo, pelo suporte e tornar essa jornada mais leve e única. Agradeço a minha orientadora Professora Dr. Mirian Mota Melo, aos Doutorando e Mestrando Raphael e Leonardo pela orientação, compreensão e voto de confiança depositado a minha pessoa. Agradeço à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo ambiente e a concessão de recursos para a realização deste trabalho através do PIBIC-UNIFEI. Por fim agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Referências

ALINEJAD, B.; MAHMOODI, K. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 17, p. 7934-7938, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.028>.
BERGTHORSON, J. M. Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 68, p. 169-196, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.05.001>.
GAO, X.; WANG, C.; BAI, W.; HOU, Y.; CHE, D. Aluminum-based fuels as energy carriers for controllable power and hydrogen generation—A review. *Energies*, v. 16, n. 436, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16010436>.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. In: LEE, H.; ROMERO, J. (eds.). Core Writing Team. Geneva: IPCC, 2023. p. 35-115. DOI: <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>.
KRAVCHENKO, O. V.; SEMENENKO, K. N.; BULYCHEV, B. M.; KALMYKOV, K. B. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, n. 1-2, p. 58-62, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.11.065>.
LAYACHI, F.; DEBILI, M. Y.; BEDBOUDI, H. Structure and corrosion behaviour of Al-Nb alloys. *Physics of Metals and Metallography*, v. 122, n. 12, p. 1317-1326, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X21120061>.
NIE, Honggi; SCHOENITZ, Mirko; DREIZIN, Edward L. Investigação calorimétrica da reação alumínio-água. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 15, p. 11035-11045, ago. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.012>.
PENG, Z.; SURYANARAYANA, C.; FROES, F. H. S. Mechanical alloying of Nb-Al powders. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, n. 1, p. 41-50, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02649782>.
REBOUL, M. C.; GIMENEZ, P.; RAMEAU, J. J. A proposed activation mechanism for Al anodes. *Corrosion*, v. 40, n. 6, p. 366-373, 1984. DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3581996>.
ROSENBAND, V.; GANY, A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 20, p. 10898-10904, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.019>.
XIAO, F.; YANG, R.; LIU, Z. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 1, p. 365-386, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.241>.