ISSN:2594-6153

Aplicação da equação de Arrhenius na análise cinética da produção de hidrogênio por corrosão alcalina da liga Al-3Mg-0,5Fe

Marcelo Yamaguti[1], Wallace Alfredo Travassos Junior[2], Felipe Bertelli[1,3]

[1]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos - SP, Brasil
[2]Engetal - Engenharia e Construções, São Paulo - SP, Brasil
[3]Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba-PR – Brasil

E-mail: my023845@alunos.unisanta.br

Resumo: Este trabalho avaliou a aplicação da equação de Arrhenius à produção de hidrogênio pela corrosão alcalina da liga Al-3Mg-0,5Fe em soluções de NaOH (1, 2 e 4 mol·L^{-1}) entre 30 e 50 °C. O aumento da temperatura e da concentração elevou a produção e a vazão de H_2, com máximo de aproximadamente 1.130 mL·g^{-1}·cm^{-2} e 15,0 mL·min^{-1} em 4 mol·L^{-1} e 50 °C. Os resultados indicam controle predominante por reação superficial nos estágios iniciais, seguido por crescente influência da transferência de massa e do acúmulo de produtos de corrosão.

Palavras-chave: Alumínio; Corrosão Alcalina; Hidrogênio; Cinética; Arrhenius.

Application of the Arrhenius Equation in the Kinetic Analysis of Hydrogen Production by Alkaline Corrosion of the Al-3Mg-0.5Fe Alloy.

Abstract: This study investigated the Arrhenius equation applied to hydrogen production through the alkaline corrosion of the Al-3Mg-0.5Fe alloy in NaOH solutions (1, 2, and 4 mol·L^{-1}) at temperatures between 30 and 50 °C. Increasing both temperature and NaOH concentration enhanced H_2 production and flow rate, reaching a maximum of approximately 1,130 mL·g^{-1}·cm^{-2} and 15.0 mL·min^{-1} at 4 mol·L^{-1} and 50 °C. The results indicate predominant surface reaction control during the initial stages, followed by an increasing influence of mass transfer limitations and corrosion product accumulation.

Keywords: Aluminium; Alkaline Corrosion; Hydrogen; Kinetics; Arrhenius.

Introdução

A produção de H_2 por reação de ligas de alumínio com água é limitada pela formação de uma camada passiva de óxidos e hidróxidos. Em meio alcalino, íons OH^- promovem sua dissolução, favorecendo a geração de H_2, cuja taxa depende da temperatura, da concentração de NaOH e das condições interfaciais [1-4].

Ligas do sistema ternário AlMgFe são particularmente relevantes para reciclagem porque são abundantes em aplicações de engenharia devido às propriedades mecânico/químicas. Na matriz rica em Al, o Mg modifica a atividade eletroquímica, enquanto

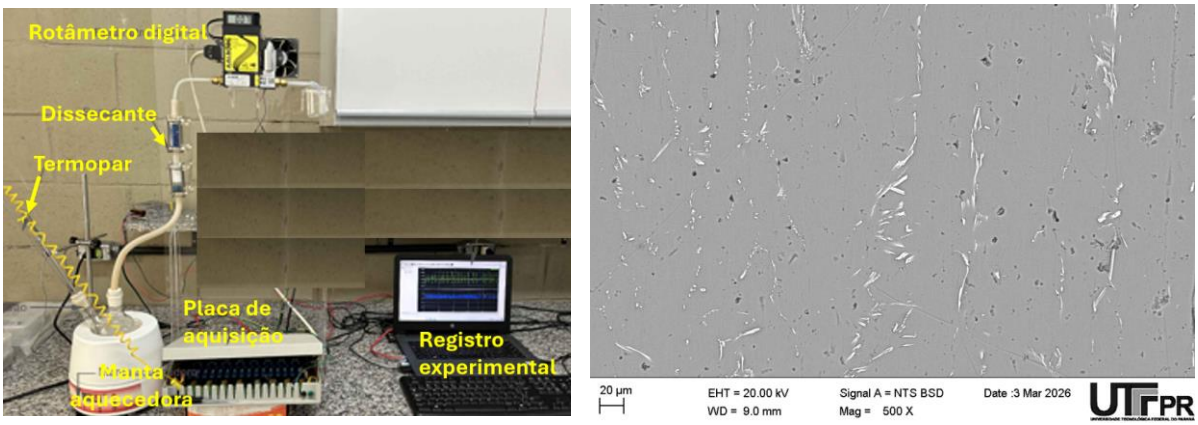
partículas enriquecidas em Fe podem atuar como regiões catódicas e formar micro pilhas galvânicas com a matriz α-Al. A distribuição dessas partículas é definida durante a solidificação e influencia a heterogeneidade do ataque e a geração de hidrogênio [5-7].

O objetivo deste trabalho é discutir a aplicação da equação de Arrhenius na correlação temperatura/concentração de NaOH com a taxa de geração de H2, identificando os regimes cinéticos compatíveis com as curvas experimentais e suas implicações para a operação de reatores de geração de H_2 sob demanda.

Materiais e métodos

Uma liga Al-3Mg-0,5Fe foi produzida por solidificação unidirecional e usinada em tarugos de 12mm de diâmetro, posteriormente seccionada em discos de 2 mm de espessura. Foi utilizada uma única região do lingote, com microestrutura dendrítica de espaçamento primário médio de 80 µm. O estudo concentrou-se na avaliação da determinação da energia de ativação pela equação de Arrhenius sem se ater aos efeitos da variação microestrutural proveniente da fundição [8].

Os ensaios foram realizados em soluções de NaOH (1, 2 e 4 $mol \cdot L^{-1}$), com monitoramento da vazão de H_2 e cálculo da produção acumulada normalizada pela massa e área exposta. A Figura 1 apresenta a bancada experimental (a) e a microestrutura típica da liga (b).



(a) (b)

Figura 1 - Bancada empregada nos ensaios de produção de hidrogênio e amostra representativa da liga Al-3Mg-0,5Fe.

A velocidade de geração de hidrogênio na reação entre alumínio e soluções alcalinas pode ser representada por uma expressão cinética que reúne a dependência da concentração de íons hidroxila e da temperatura. Combinando a lei de potência para reações heterogêneas

(Equação 1) proposta por Levenspiel 1999 [11] com o formalismo de Arrhenius (Equação 2) empregado por Porciúncula et al. 2012 [1], obtém-se a Equação (3).

$$r = kC^n \tag{1}$$

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{2}$$

$$r_{H_2} = Ae^{-E_a/RT} C_{OH^-}^n \tag{3}$$

em que $r_{\mathrm{H_2}}$ representa a velocidade de geração de hidrogênio, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação aparente, Ré a constante universal dos gases, Té a temperatura absoluta, $C_{\mathrm{OH^-}}$é a concentração alcalina e n é a ordem aparente da reação em relação aos íons $\mathrm{OH^-}$. A ordem aparente pode ser determinada, em uma temperatura constante, pela inclinação da relação entre o logaritmo da velocidade e o logaritmo da concentração:

$$n(T) = \left(\frac{\partial \ln r_{\mathrm{H_2}}}{\partial \ln C_{\mathrm{OH^-}}}\right)_T \tag{4}$$

Experimentalmente, considerando-se concentrações discretas, a Equação (4) pode ser aproximada por:

$$n(T) = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(C_2/C_1)} \tag{5}$$

A utilização do termo “ordem aparente” decorre do caráter heterogêneo do sistema. O parâmetro $\boldsymbol{n}$ não representa necessariamente a estequiometria de uma etapa elementar. Seu valor incorpora a dissolução da película passiva, a disponibilidade de sítios ativos, a transferência de carga, o transporte de $\mathrm{OH^-}$, a remoção das bolhas de hidrogênio e a formação de produtos de corrosão. Para cada temperatura, a ordem aparente deve ser calculada por regressão linear [9] de:

$$\ln r_{\mathrm{H_2}} = \ln k\,(T) + n(T) \ln C_{\mathrm{OH^-}} \tag{6}$$

As velocidades devem ser determinadas no mesmo intervalo de conversão, após o período de indução e antes da desaceleração associada à camada de produtos. Recomenda-se reportar $\boldsymbol{n}$, erro-padrão, intervalo de confiança, coeficiente de determinação e análise dos resíduos. Após a obtenção de $n(T)$, a dependência térmica pode ser avaliada pela Equação (7):

$$\ln\left[\frac{r_{\mathrm{H_2}}}{C_{\mathrm{OH^-}}^{n(T)}}\right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

Essa sequência evita atribuir à energia de ativação efeitos decorrentes da alteração da concentração alcalina. Também permite verificar se $\boldsymbol{n}$ permanece estatisticamente constante entre 30 °C, 40 °C e 50 °C ou se ocorre mudança do mecanismo controlador.

Resultados

Os resultados indicaram comportamento próximo de primeira ordem entre 1 e 2 mol·L^{-1} de NaOH, com menor sensibilidade em concentrações mais elevadas. Em 1 mol·L^{-1}, o aumento da temperatura de 30 para 50 °C elevou a produção acumulada de ~190 para ~490 mL·g^{-1}·cm^{-2} e a vazão máxima de 2,5 para 11,0 mL·min^{-1}, evidenciando forte efeito térmico. Esse comportamento é compatível com a equação de Arrhenius, sendo a energia de ativação um parâmetro aparente associado aos fenômenos interfaciais [8,9].

A 30 °C, o aumento da concentração de NaOH de 1 para 4 mol·L^{-1} elevou a produção acumulada de ~190 para ~310 mL·g^{-1}·cm^{-2} e a vazão máxima de 2,5 para 4,3 mL·min^{-1}, indicando efeito da alcalinidade inferior ao da temperatura na faixa estudada.

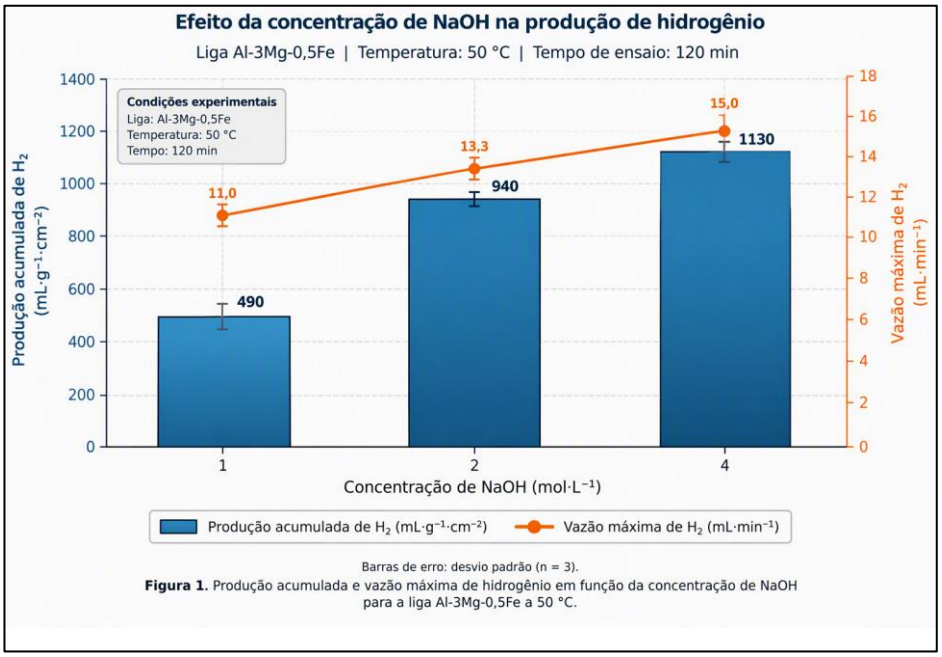


Figura 2 - Produção acumulada após 120 min a 50 °C em função da concentração de NaOH (1, 2 e 4M).

Conforme Figura 2, a 50 °C a produção acumulada atingiu aproximadamente 490, 940 e 1.130 mL·g^{-1}·cm^{-2} para 1, 2 e 4 mol·L^{-1} de NaOH, com vazões máximas de 11,0, 13,3 e 15,0 mL·min^{-1}. Embora 4 mol·L^{-1} tenha apresentado o melhor desempenho, o ganho entre 2 e 4 mol·L^{-1} foi menor que entre 1 e 2 mol·L^{-1}, indicando redução do efeito da alcalinidade.

Após o pico, as vazões diminuíram devido à redução da área ativa e ao acúmulo de bolhas e produtos de corrosão, embora na condição mais severa ainda permanecessem próximas de 8,7 mL·min^{-1} após 120 min.

De modo geral, a produção de H_2 aumentou com a temperatura e a concentração de NaOH, porém com sensibilidade decrescente em concentrações elevadas. Para comparação entre as condições, foi utilizado o expoente global de produção (Equação 8), tratado apenas como um indicador empírico da dependência da produção em relação à concentração de NaOH.

$$n_V(T) = \frac{\Delta \ln V_{H_2}}{\Delta \ln C_{NaOH}} \quad (8)$$

A aplicação da expressão aos valores de produção acumulada fornece os valores de $n_V = 0{,}37$ a 30 °C e $n_V = 0{,}60$ a 50 °C, considerando as concentrações de 1, 2 e 4 mol·L^{-1}. A 50 °C, a comparação entre 1 e 2 mol·L^{-1} resulta em $n_V \approx 0{,}94$, enquanto o intervalo entre 2 e 4 mol·L^{-1} fornece $n_V \approx 0{,}27$.

Os resultados mostram que, entre 1 e 2 mol·L^{-1}, a produção apresenta resposta aproximadamente proporcional ao aumento da concentração de NaOH. Entre 2 e 4 mol·L^{-1}, observa-se redução dessa sensibilidade.

Discussão

Os perfis experimentais apresentaram três estágios: indução, aceleração e desaceleração. Na indução ocorre a dissolução da película passiva; na aceleração, o aumento da área ativa e a ação de partículas ricas em Fe favorecem a evolução de H_2; e, na desaceleração, a transferência de massa passa a ser limitada pela camada de produtos de corrosão. A reação global pode ser representada pela Equação (9):

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2 \quad (9)$$

A presença de constituintes ricos em Fe aumenta os sítios catódicos, enquanto o Mg eleva a atividade da matriz, explicando a elevada reatividade inicial e a posterior influência da camada de produtos [6, 7]. A redução da taxa após o pico sugere diminuição da área ativa e maior contribuição da transferência de massa, tornando útil a aplicação da análise de Arrhenius em diferentes trechos da reação para distinguir regimes controlados por reação superficial e por difusão [10,11]. A menor sensibilidade da produção entre 2 e 4 mol·L^{-1} de NaOH indica saturação parcial do efeito da alcalinidade e maior influência de fenômenos interfaciais. Por isso, resultados baseados na produção acumulada devem ser interpretados apenas como indicadores globais, enquanto a determinação rigorosa da ordem aparente requer velocidades obtidas em um mesmo intervalo de conversão.

Como apenas três temperaturas foram avaliadas, recomenda-se interpretar os ajustes de Arrhenius com cautela, reportando parâmetros estatísticos e mantendo constantes as condições

experimentais. Valores de $E_{a,ap}$ entre 30 e 71 kJ·mol^{-1} são relatados para sistemas Al/água alcalina, mas comparações diretas exigem condições equivalentes [1, 11].

Conclusões

A temperatura foi o principal fator de aumento da produção de H_2. Em NaOH 1 mol·L^{-1}, a produção acumulada passou de ~190 para ~495 mL·g^{-1}·cm^{-2} e a vazão máxima de 2,5 para 11,0 mL·min^{-1} entre 30 e 50 °C. Já o aumento da concentração de NaOH favoreceu a remoção da camada passiva. A 50 °C, a produção atingiu aproximadamente 490, 940 e 1.130 mL·g^{-1}·cm^{-2} para 1, 2 e 4 mol·L^{-1}. Para a condição de 50 °C e 4 mol·L^{-1} apresentou o melhor desempenho, com vazão máxima de ~15,0 mL·min^{-1}. O menor ganho entre 2 e 4 mol·L^{-1} indica redução da influência da alcalinidade em condições de rápida ativação. Os resultados sugerem controle por reação superficial nos estágios iniciais e crescente influência da transferência de massa ao longo da reação, sendo que a equação de Arrhenius mostrou-se adequada para comparação e análise do processo, desde que os parâmetros sejam tratados como aparentes e dependentes das condições experimentais e microestruturais.

Referências

1. Porciúncula, C. B.; Marcilio, N. R.; Tessaro, I. C.; Gerchmann, M. Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2012.
2. Wang, H. Z.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Ni, M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008.
3. Testa, V. *et al.* Hydrogen production from aluminum reaction with NaOH/H_2O solution: experiments and insight into reaction kinetics. International Journal of Hydrogen Energy, 2024.
4. Soler, L. *et al.* In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate. Journal of Power Sources, 2008.
5. Eom, W.; Kwon, J. Y.; Kim, M. J.; Kwon, H. S. Design of Al-Fe alloys for fast on-board hydrogen production from hydrolysis. Journal of Materials Chemistry, 2011.
6. Gao, J. *et al.* Exploring the effect of magnesium content on the electrochemical performance of aluminum anodes in alkaline batteries. Electrochimica Acta, 2020.
7. Zhu, Y.; Sun, K.; Frankel, G. S. Intermetallic phases in aluminum alloys and their roles in localized corrosion. Journal of The Electrochemical Society, 2018.
8. Travassos Junior, W.A., et. Al. Effects of Solidification Microstructures and Alkaline Solution Temperatures on Hydrogen Production from an Iron-Contaminated Al–5wt%Zn Alloy. Energy Technol., 13: 2500285, 2025.
9. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. 3. ed. New York: Wiley, 1999.
10. Mezulis, A. *et al.* Studies on water-aluminum scrap reaction kinetics in two steps and the efficiency of green hydrogen production. Energies, v. 16, p. 5554, 2023.
11. Rosenband, V.; Gany, A. Application of activated aluminum powder for generation of hydrogen from water. International Journal of Hydrogen Energy, 2010.