



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**NIÓBIO COMO ADITIVO METÁLICO NA HIDRÓLISE DE LIGAS DE ALUMÍNIO
PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE**

Leonardo Ribeiro Domingues

Itajubá, setembro de 2025

Itajubá, setembro de 2025

DEDICATÓRIA

A minha mãe e a minha vó

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha orientadora, a Profa. Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo por todo apoio, ensinamentos e confiança durante toda esta jornada

Aos colegas da pós-graduação, em especial, Carol e Raphael pela disponibilidade em ajudar em ensaios e dúvidas que surgiram ao longo do estudo.

Aos funcionários do CEMPROCAM, Marcos, Maria Fernanda e Robson pela disponibilidade e ajuda prestada . Ao Glauber, dos Laboratórios de Química.

À minha família em especial à minha mãe Deise e minha avó Iolanda cujo apoio emocional e financeiro foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram neste trabalho.

RESUMO

A rota de hidrólise de ligas de alumínio vêm ganhando destaque por produzir hidrogênio verde de forma limpa, simples e *in loco*, reduzindo custo com transporte e armazenamento. Porém esta rota ainda necessita de pesquisas com objetivo de melhorar o rendimento da reação, neste contexto a adição de diversos aditivos metálicos ao alumínio através da moagem de alta energia vem sendo estudada. Embora possua potencial teórico, o uso do nióbio como aditivo não apresenta vasta literatura neste tópico. Com foco em entender o papel deste aditivo, este estudo fabricou amostras Al-Nb com composição de 80, 85, 90 e 95% de alumínio respectivamente. O uso do nióbio como aditivo em conjunto com o bismuto também foi avaliado, dado o vasto uso do bismuto na literatura e para efeito comparativo o alumínio puro moído no tempo de 7 horas também foi avaliado. Com exceção do alumínio puro as amostras foram moídas nos tempos de moagem de 15 e 21 horas a 300 rpm com uma proporção massa-bola de 1:30. A morfologia das amostras assim como a distribuição dos aditivos foi caracterizadas por Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e granulometria. A reação de hidrólise foi conduzida em meio aquoso contendo $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH a 30°C . A incorporação do nióbio ao alumínio promoveu aumento no rendimento da reação, a mistura 95 wt.% Al-5 wt.% Nb atingiu 90% de rendimento na reação de produção de hidrogênio. Este efeito foi atribuído a defeitos estruturais introduzidos nas partículas de alumínio durante a moagem em conjunto com o aditivo. A taxa de produção de hidrogênio também foi avaliada atingindo valor máximo de 116,8 ml/min na amostra contendo bismuto. Este resultado foi influenciado pelo tamanho da partícula assim como pelo efeito de ativação anódica causado pela diferença de potencial de redução dos aditivos em relação ao alumínio. O estudo mostrou o potencial do nióbio, e de seu uso em conjunto com o bismuto fornecendo dados iniciais para estudos mais aprofundados sobre o tema.

Palavras chave: Hidrogênio verde, Metalurgia do pó, Nióbio, Corrosão, Hidrólise.

ABSTRACT

The hydrolysis route of aluminum alloys has been gaining prominence for producing green hydrogen in a clean, simple, and in situ manner, reducing costs associated with transportation and storage. However, this route still requires research aimed at improving the reaction yield. In this context, the addition of various metallic additives to aluminum through high-energy milling has been studied. Although it has theoretical potential, the use of niobium as an additive does not have extensive literature on this topic. With a focus on understanding the role of this additive, this study produced Al-Nb samples with compositions of 80, 85, 90, and 95% aluminum, respectively. The use of niobium as an additive in combination with bismuth was also evaluated, given the widespread use of bismuth in the literature, and for comparative purposes, pure aluminum milled for 7 hours was also assessed. With the exception of pure aluminum, the samples were milled for 15 and 21 hours at 300 rpm with a ball-to-powder mass ratio of 1:30. The morphology of the samples, as well as the distribution of the additives, were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and particle size analysis. The hydrolysis reaction was conducted in an aqueous medium containing $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH at 30°C . The incorporation of niobium into aluminum promoted an increase in the reaction yield, with the 95 wt.% Al-5 wt.% Nb mixture achieving 90% yield in the hydrogen production reaction. This effect was attributed to structural defects introduced into the aluminum particles during milling, along with the additive. The hydrogen production rate was also evaluated, reaching a maximum value of 116.8 ml/min in the sample containing bismuth. This result was influenced by particle size, as well as by the anodic activation effect caused by the difference in reduction potential of the additives relative to aluminum. The study demonstrated the potential of niobium and its combined use with bismuth, providing initial data for further research on the topic.

Keywords : Green Hydrogen, Powder Metallurgy, Niobium, Corrosion, Hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquemas de produção hidrogênio verde mais comuns.....	13
Figura 2: Acidentes históricos com aeronaves movidas a hidrogênio. a) Dirigível Hindenburg durante o incêndio, b) Destruição do LZ-10 em Dusseldorf, c) Avião em Roma após ignição.....	18
Figura 3: Ciclo combustíveis metálicos.....	21
Figura 4: Combustíveis metálicos: passo a passo aplicações e produtos obtidos para a reação com ar e com água.....	23
Figura 5: Esquema da reação alumínio-água em baixas temperaturas.....	25
Figura 6 : Efeito do aumento da temperatura na reação de hidrólise para diferentes metais para os seguintes parâmetros (A) a produção por unidade de massa em (B) a produção por volume e em (C) o rendimento da reação.....	26
Figura 7: Efeito de várias proporções molares de NaCl junto com alumínio em pó na produção de hidrogênio sendo a)0,1 b)0,2 c)0,5 d)1 e)1,5 mol.....	28
Figura 8: Representação da ação do NaCl na matriz de alumínio durante a moagem em diferentes quantidades de sal, para quantidade $a < b < c$	29
Figura 9: Influência do grafite na reação de hidrólise de pó de alumínio (15h moagem reação a 45 °C).....	30
Figura 10: Esquema hidrólise do sistema alumínio/grafite proposta por Huang <i>et al</i> [80].....	31
Figura 11: Influência do gálio na produção de H ₂ pelo processo de amalgamação segundo Takaede <i>et al</i>	32
Figura 12: Estrutura laminar do sistema Ag-Cu durante a moagem encontrado no trabalho de Kuhrt <i>et al</i> [87].....	36
Figura 13: Pós de alumínio após a moagem de alta energia para diferentes tempos [a]: 0,25h, [b]: 0.5h, [c]: 1h, [d]: 2h, [e]: 4h, [f]: 7h, [g] 9h, [h]: 11h e [i]: 19h.....	37
Figura 14: Seção transversal para amostras moída nos tempos de [a]: 1h [b]: 4h,[c]: 7h,[d]: 11h,[e]: 19h	38
Figura 15: Produção de H ₂ Al puro em diferentes tempos de moagem de alta energia	39
Figura 16: Esquema do mecanismo proposto por Rebouls para a ativação anódica[19].....	42
Figura 17: Diagrama de fase sistema alumínio-nióbio.....	49

Figura 18: Taxa de corrosão para diferentes porcentagem de Nb na liga Al-Nb com e sem tratamento térmico.....	52
Figura 19: Diagrama esquemático pós reagindo com água destilada à 30 C°.....	54
Figura 20 : Diagrama métodos utilizados neste estudo.....	56
Figura 21: Aparato utilizados nas reações de hidrólise.....	62
Figura 22: Fluxograma do método utilizado no trabalho.....	64
Figura 23: Partículas pó de alumínio como recebido.....	66
Figura 24: Partículas pó de nióbio como recebido.....	68
Figura 25: Partículas pó de bismuto como recebido.....	69
Figura 26: Difrátograma para as amostras de alumínio-nióbio.....	70
Figura 27: Difrátograma para as amostras alumínio-nióbio-bismuto para os tempos de 15h e 21h de moagem.....	72
Figura 28: Efeito do aumento de tempo de moagem para: A) 85AlNb(15H), B) 85AlNb(21H), C) 90AlNb(15H), D) 90AlNb(21H), E) 95AlNb(15H), F) 90AlNb(21H).....	75
Figura 29: Distribuição do nióbio nas partículas: A) 80AlNb(21H), B) 85AlNb(21H), C) 90AlNb(21H), D) 95AlNb(21H).....	77
Figura 30: Tamanho, formato de partículas, e segregação de aditivos para amostras contendo Bi A) 90AlNbBi(15H) e B) 90AlNbBi(21H).....	78
Figura 31: Rendimento médio reação de hidrólise misturas Al-Nb 15 horas de moagem.....	79
Figura 32: Velocidade instantânea reação de hidrólise misturas Al-Nb 15 horas de moagem.....	81
Figura 33: Rendimento médio reação de hidrólise misturas Al-Nb 21 horas de moagem.....	83
Figura 34: Velocidade instantânea reação de hidrólise misturas Al-Nb 21 horas de moagem.....	85
Figura 35: Rendimento médio reação de hidrólise misturas Al-Nb-Bi.....	86
Figura 36: Velocidade instantânea reação de hidrólise misturas Al-Nb-Bi.....	89
Figura 37: Formato de partículas e distribuição de aditivos A) 95AlNb(21H) e B) 95AlNb(15H).....	93

Figura 38: Estrutura das partículas para A)95AlNb(15H) e B)80 AlNb(15H).....	95
Figura 39: Partículas para amostras contendo nióbio e bismuto A) 15 horas B) 21 horas.....	98
Figura 40: Distribuição de para cada um dos elementos na mistura 95AlNb(15H)..	99
Figura 41: Distribuição de para cada um dos elementos na mistura 95AlNb(21H)..	99
Figura 42: Misturas estudadas despejadas em água A)85AlNb(15H) e B) 85AlNb(21H).....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais Padrão de redução de alguns metais de interesse.....	41
Tabela 2: Resultado de diversas pesquisas envolvendo ligas de alumínio com aditivos metálicos para a produção de hidrogênio.....	44-45
Tabela 3: Limites de solubilidade atingidos pela Moagem para o sistema Al-Nb.....	50
Tabela 4: Estruturas formadas ao fim de 5h de moagem e após tratamento térmico para diferentes proporções atômicas de alumínio.....	51
Tabela 5 : Composição das amostras avaliadas no estudo.....	59
Tabela 6: Composição química pó de alumínio utilizado.....	65
Tabela 7: Granulometria pó de alumínio como recebido.....	58
Tabela 8: Granulometria pó de nióbio como recebido.....	67
Tabela 9: Granulometria pó de bismuto como recebido.....	69
Tabela 10: Granulometria volumétrica das amostras.....	73
Tabela 11: Rendimento médio e granulometria amostras Al-Nb 15h e amostras de comparação com devido erro amostral.....	80
Tabela 12: Velocidade máxima amostras Al-Nb 15 horas de moagem e amostras de comparação.....	82
Tabela 13: Rendimento médio e granulometria amostras Al-Nb 21h e amostras de comparação com devido erro amostral.....	84
Tabela 14: Comparação velocidade máxima amostras Al-Nb diferentes tempos de moagem.....	85
Tabela 15: Rendimento de todas as amostras do estudo.....	87
Tabela 16 : Velocidade máxima das amostras analisadas no estudo.....	90
Tabela 17: Granulometria média (D50) e velocidades máximas atingidas para as amostras Al-Nb.....	92
Tabela 18: Quantidade de Nb e velocidade máxima das amostras.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

cm	Centímetro
DRX	Difratograma de Raios X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
g	Grama
G20	Grupo dos Vinte
h	Horas
IEA	Agência Internacional de Energia
IRENA	Agência Internacional de Energia Renovável
kg	Quilograma
kW	Kilowatt
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
m	Metro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minutos
ml	Mililitro
MPa	Megapascal
Mt	Megatonelada
Nm	Newton metro
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
Unifei	Universidade Federal de Itajubá
USD	Dólar americano
V	Volt
wt%	Porcentagem em massa

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de Alumínio
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Tetrahidroxialuminato
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
$\text{AlO}(\text{OH})$	Óxido de Hidróxido de Alumínio
BaCl_2	Cloreto de Bário
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Cálcio
CoCl_2	Cloreto de Cobalto(II)
E_0	Potencial Padrão de Redução
INCO	Companhia Internacional de Níquel
KCl	Cloreto de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
M	Metal de Ativação
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Nb_3Al	Alumineto de Nióbio
NiCl_2	Cloreto de Níquel(II)
(OF)-Bi	Organo-Bismuto
OH^-	Hidroxila

SUMÁRIO

1.Introdução	13
2. Objetivos	16
2.1 Objetivos geral	16
3.Revisão Bibliográfica	17
3.1 Hidrogênio cinza e hidrogênio verde histórico e perspectiva	17
3.1.1 O hidrogênio verde	18
3.2 Combustíveis metálicos e conversão energética	21
3.2.1 Hidrólise do alumínio na geração de hidrogênio	24
3.3 Hidrólise de ligas de alumínio: técnicas de aumento de eficiência	26
3.3.1 Influência da temperatura e meio na reação	26
3.3.2 Uso de sais e compostos à base de carbono como aditivos	28
3.3.3 Amalgamação com metais de baixo ponto de fusão	31
3.3.4 Moagem de alta energia e seu impacto na hidrólise	33
3.4 Aditivos metálicos: corrosão galvânica e ativação anódica do alumínio	40
3.5 Ligas metálicas para a produção de hidrogênio verde	43
3.6 Sistema alumínio-nióbio	48
3.6.1 Ligas Al-Nb obtidas via metalurgia do pó	49
3.6.2 Análise eletroquímica ligas Al-Nb	52
3.7 Papel do bismuto como aditivo na reação de hidrólise	53
4. Materiais e método	55
4.1 Moagem de alta energia	56
4.1.1 Escolha dos parâmetros de moagem	57
4.1.2 Escolha das composições da liga Al-Nb	58
4.1.3 Escolha das composições da liga Al-Nb-Bi	58
4.1.4 Catalogação das amostras	58
4.2 Técnicas de Caracterização utilizadas nas misturas	59
4.2.1 Difração de Raios X	59
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura/Eds	60
4.2.3 Análise granulométrica	60
4.3 Hidrólise das ligas de alumínio	60
4.3.1 Preparação da solução NaOH	60
4.3.2 Hidrólise das misturas	60
Figura 21: Aparato utilizados nas reações de hidrólise	62
Fonte: Autor	62
4.3.3 Cálculo do hidrogênio produzido e devidas correções	62
4.3.4 Cálculo dos parâmetros utilizados no estudo	63
4.3.4.1 Rendimento da reação de hidrólise	63
4.3.4.2 Velocidade instantânea da reação	63
5. Resultados e discussão	65
5.1 Caracterização dos pós base	65
5.2 Detecção de fases por difração de raios X	70
5.2.1 Mistura Al-Nb	70

5.2.2 Mistura Al-Nb-Bi	71
5.3 Caracterização estrutural das misturas	73
5.4 Propriedades da reação de hidrólise	79
5.4.1 Amostras Al-Nb 15 horas	79
5.4.1.1 Rendimento	79
5.4.1.2 Velocidade das amostras	80
5.4.2 Amostras Al-Nb 21 horas de processamento	82
5.4.2.1 Rendimento das misturas	82
5.4.2.2 Velocidade máxima para as misturas Al-Nb 21 horas de processamento	84
5.4.3 Amostras Al-Nb-Bi	86
5.4.3.1 Rendimento para as misturas Al-Nb-Bi	86
5.4.3.2 Velocidade instântane para as misturas Al-Nb-Bi	88
5.5 Fatores que influenciam na reação de hidrólise	91
5.5.1 Amostras Al-Nb	91
5.5.1.1 Fatores determinantes na cinética da reação de hidrólise	91
5.5.1.2 Fatores determinantes no rendimento da reação de hidrólise	94
5.5.1.2.1 Efeito mecânico e sua influência no rendimento da reação	95
5.5.1.2.2 Efeito Eletroquímico e sua influência no rendimento da reação	96
5.5.2 Misturas Al-Nb-Bi	96
5.5.3 Mistura 85AlNb(21H)	100
6.Conclusões	102
7. Propostas para trabalhos futuros	103
8. Referências	104

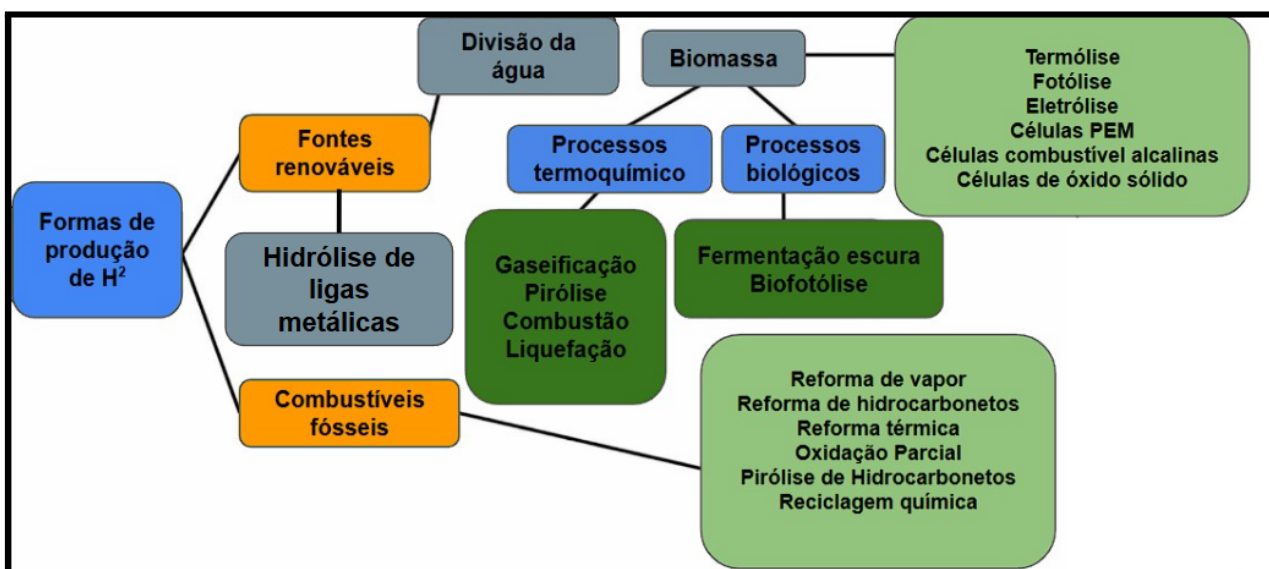
1.Introdução

Diante das recentes crises ambientais, a transição para uma matriz energética descarbonizada emergiu como um imperativo para as principais potências mundiais [1-2]. Segundo dados da Agência Internacional de Energia (IEA), em 2022, 80% da energia global ainda era proveniente de combustíveis fósseis, o que evidencia a magnitude do desafio a ser superado na transição para fontes mais limpas [3].

Nesse contexto, o uso do hidrogênio conquistou grande relevância nas últimas décadas. Este combustível apresenta enorme poder calorífico sendo, em termos energéticos, 2,7 vezes superior ao da gasolina [4]. Outra característica importante é que, durante sua combustão, o hidrogênio não produz compostos poluentes [5].

Apesar de possuir diversas vantagens o uso do hidrogênio encontra empecilhos técnicos na sua utilização em grande escala, principalmente no nas áreas de transporte e armazenamento [6-7]. Outro ponto relevante na adoção do hidrogênio é a rota utilizada em sua produção, podendo ser dividida em dois grandes grupos, o H_2 produzido através de combustíveis fósseis e o hidrogênio produzido através de fontes renováveis conhecido como hidrogênio verde (Anexo 1 [8-10]). A figura 1 sumariza as técnicas mais utilizadas.

Figura 1: Esquemas rotas de produção hidrogênio verde mais comuns



Fonte: Adaptado de [11]

Em 2023 ,segundo o IEA, menos de 1% do hidrogênio produzido foi de fontes de baixa emissão,o que representa cerca de 0,9 Mt de um total de 97 Mt produzidos ao todo [3]. Um valor distante das 23 Mt estipuladas como meta de produção de hidrogênio verde até o ano de 2030 pela cúpula do do G20 [12]. Esta baixa participação do hidrogênio verde se deve a fatores econômicos segundo o IRENA (Agência internacional de energia renovável) em média o hidrogênio verde custa de 2 a 3 vezes mais que o hidrogênio derivado de combustíveis fósseis [10]. Por esta razão, nos últimos anos, visando atenuar esta disparidade diversos esforços vêm sendo empregados para desenvolver e aprimorar as tecnologias para a produção de hidrogênio verde. Dentre estas novas tecnologias vêm se destacando a produção de hidrogênio através da hidrólise de ligas de alumínio , rota que começou a ser estudada nos últimos 20 anos [6].

Este método de produção de hidrogênio, é fundamentado na teoria de corrosão de metais de sacrifício, apresenta como principal vantagem a redução de custos associados ao transporte e ao armazenamento do gás. O que confere maior segurança à cadeia produtiva, uma vez que o hidrogênio é gerado *in loco*. Adicionalmente, trata-se de uma reação simples, que utiliza como matéria-prima o alumínio, um metal abundante na crosta terrestre [13-14].

Ao se tratar da produção de hidrogênio, resultados quantitativos e qualitativos de laboratório, em conjunto com dados da Associação Brasileira do Alumínio, uma lata de alumínio com massa média de 14,5 g é capaz de gerar aproximadamente 22,72 litros de H₂. Com seis latas seria o suficiente para encher o tanque de um veículo modelo Hyundai Tucson [15]. A viabilidade técnica desta rota foi atestada por um estudo da Marinha dos Estados Unidos, que mostrou seu potencial para geração em pequena escala ou em locais remotos e com infraestrutura limitada [16].

Apesar de inúmeros benefícios, o principal obstáculo enfrentado pela rota é a formação da camada de alumina que impede o contato do alumínio com água cessando a reação,e conseqüentemente reduzindo a taxa de produção de hidrogênio [14]. Visando mitigar este efeito, diversas técnicas têm sido utilizadas para aumentar a velocidade e a eficiência da reação, sendo as principais o uso de meios alcalinos, aditivos ligados ao alumínio, como o uso de compostos inorgânicos como sais e compostos de carbono [17-18]. Aditivos metálicos também são avaliados, seja através da hidrólise de ligas comerciais ou pela adição de pós metálicos ao alumínio através do processo de moagem. Estes aditivos dificultam o

crescimento da camada de óxido devido à criação de micro pilhas galvânicas, que favorecem a reação de oxidação [19].

Diversos trabalhos adicionaram metais à matriz de alumínio e obtiveram resultados promissores. Wang *et al*, estudaram em seu trabalho o efeito da adição do sistema metálico Co-Fe-B na reação de hidrólise notando aumento significativo na velocidade da reação [20]. Jin *et al*, trabalhando com a adição de níquel ao alumínio obteve um aumento de produção de 720 ml por grama para 1170 ml por grama ao se alterar a proporção Al/Ni [21]. Luo *et al* criou um composto Al-13 wt%Ce obtendo como resultado uma geração de 1134 ml por grama com um rendimento de 92,4% [22]. Estes estudos indicam como adição de metais que possuam diferenças significantes de potencial de redução comparados ao do alumínio podem promover melhorias na reação de hidrólise.

Embora diversos materiais tenham sido investigados visando a produção de hidrogênio verde, os mecanismos de interação de alguns metais com a hidrólise do alumínio ainda não foram devidamente compreendidos, mesmo em metais que possuem características propícias para promover o efeito galvânico. Deste grupo, destaca-se o nióbio, que carece de estudos significativos sobre seu papel na reação. Um dos fatores causadores da sua falta de estudo é que mais de 90% das reservas de minério de nióbio conhecidas estão no Brasil o que facilita seu estudo no país [23].

2. Objetivos

2.1 Objetivos geral

Avaliação do papel do nióbio e do nióbio em conjunto o bismuto como aditivos metálicos na mistura com o alumínio obtidas pela rota de moagem de alta energia para a produção de hidrogênio verde por hidrólise.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Avaliar a influência dos parâmetros de moagem (composição e tempo de moagem) nas misturas formadas e na produção de hidrogênio.
- 2) Mensurar e quantificar a taxa de hidrogênio verde produzida pelas misturas Al/Nb e com adição de bismuto à mistura.
- 3) Analisar a influência das mudanças estruturais promovidas durante o processo de moagem na reação de hidrólise.
- 4) Quantificar a influência da ativação anódica na produção de hidrogênio verde.

3.Revisão Bibliográfica

3.1 Hidrogênio cinza e hidrogênio verde : histórico e perspectiva

O hidrogênio é o elemento mais abundante e simples na atmosfera terrestre sendo formado por apenas um elétron, possui poder calorífico de 120 MJ kg^{-1} , sendo aproximadamente 3 vezes maior que o do diesel e da gasolina que possuem 45.5 e 45.8 MJ kg^{-1} , respectivamente além de não gerar gases poluentes em sua queima [24].

Devido a tais propriedades o gás hidrogênio apresenta um grande potencial na transição energética em curso. Atualmente este gás tem como uma de suas principais aplicações o uso na fabricação de fertilizantes a base de amônia além de seu uso no refinamento de petróleo e metais como zinco ,cobre e tungstênio [25-26]. Além das aplicações tradicionais este composto tem potencial de substituir os combustíveis fósseis em diversas aplicações industriais, além da área de transportes e mobilidade urbana [27].

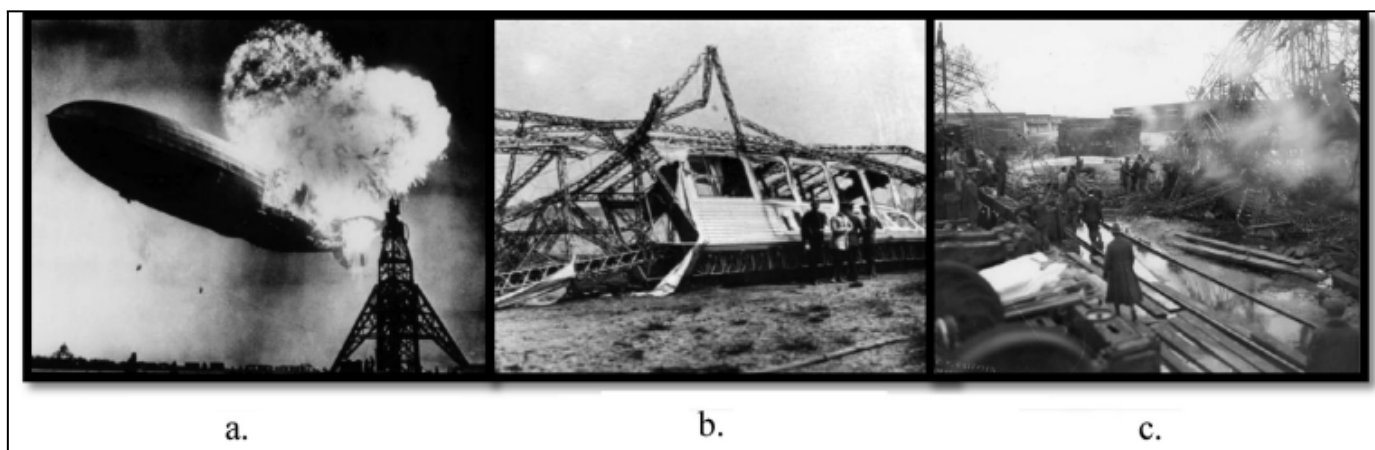
Mesmo possuindo características muito atraentes a adoção do hidrogênio como grande vetor energético passa por alguns empecilhos, sendo possível separar tais problemas em três áreas: produção, transporte e armazenamento [28].

No que diz respeito à produção embora seja possível produzir em grande escala, atualmente cerca de 90% do hidrogênio utilizado globalmente é do tipo cinza (Anexo 1), que emite poluentes em sua fabricação [28]. Embora existam técnicas para reduzir este efeito,o hidrogênio cinza tem como desvantagem a produção de gás carbônico em sua fabricação contrariando as metas de descarbonização globais [28]. O uso massivo do hidrogênio cinza se deve principalmente ao custo de produção sendo que um kg de hidrogênio cinza pode ser até 5 vezes mais barato que a mesma quantidade de hidrogênio verde [29].

Se tratando de transporte e armazenamento os principais desafios advêm das características peculiares deste gás. O hidrogênio é um combustível bem leve ($2,016 \text{ g/mol}$) com uma baixa energia interna ($10,8 \text{ MJ/Nm}^3$), possuindo um limite baixo de inflamabilidade no ar (cerca de 4%) e uma alta velocidade de chama ($1,7 \text{ m/s}$) [30]. Todas estas características tornam seu uso perigoso, demandando cautela em sua operação para se evitar problemas com vazamentos e explosões [30]. Vários exemplos envolvendo acidentes com uso incorreto deste gás como combustível podem ser encontrados na história. Como aconteceu em maio de 1937 no histórico acidente

de Hindenburg no qual 35 dos 97 passageiros morreram devido a um incêndio em um dirigível, este evento em conjunto com outras tragédias no século 20 trouxe à tona diversas reflexões sobre segurança na utilização deste gás [8]. A figura 2 apresenta imagens de alguns acidentes marcantes envolvendo o hidrogênio, além da explosão do dirigível Hindenburg, são mostrados a destruição do LZ-10 em Dusseldorf e ignição avião em Roma.

Figura 2: Acidentes históricos com aeronaves movidas a hidrogênio. a) Dirigível Hindenburg durante o incêndio, b) Destruição do LZ-10 em Dusseldorf, c) Avião em Roma após ignição



Fonte: [30]

Outra preocupação no uso do gás hidrogênio além de sua inflamabilidade é a capacidade deste gás poder penetrar em selos de tanques, turbinas, e compressores, o que pode levar a explosões ao se atingir o limite de inflamabilidade [30]. Este conjunto de empecilhos demanda que materiais e técnicas exclusivas devam ser estudadas para se utilizar este combustível de forma segura.

3.1.1 O hidrogênio verde

Como foi mostrado no anexo 1 o hidrogênio verde é considerado o gás hidrogênio produzido sem emissões de gás carbônico, atualmente diversas rotas vêm sendo exploradas, variando desde tecnologias mais avançadas até métodos ainda em estado inicial de desenvolvimento. Tais métodos de produção podem ser

divididos em dois grandes grupos tendo como base a fonte de origem do hidrogênio sendo eles o hidrogênio advindo de matéria orgânica e advindo da água [31].

Agora serão destacadas as principais rotas de fabricação de H_2 utilizando matéria orgânica, podendo-se utilizar desde resíduos agrícolas até rejeitos municipais [32].

Célula de eletrólise microbiana: São utilizadas bactérias ativas eletroquimicamente para oxidar matéria orgânica gerando prótons e elétrons. Este produto é utilizado em células eletrolíticas promovendo as reações de redução-oxidação da água [32]. Apesar de promissor, este método ainda apresenta baixa produção de H_2 além altos custos e dificuldades de operação e instalação dos sistemas [33].

Produção de hidrogênio através de algas: Microalgas podem produzir hidrogênio através de fotossíntese na presença de gás oxigênio [34]. A água é então separada em oxigênio, elétrons e prótons contando com a ação de enzimas, os prótons e elétrons se recombinaem produzindo gás hidrogênio tendo como fonte de energia os raios solares [35]. Esta rota tem como desafios a serem vencidos eficiência na captura da energia solar, eficiência das enzimas além da escalabilidade do processo [31].

Pirólise/Gaseificação: Processo no qual energia térmica de forma controlada seja na forma de vapor ou de oxigênio é empregada na produção de hidrogênio e outros subprodutos [36-37]. A temperatura utilizada na gaseificação está entre $500-900\text{ }^{\circ}\text{C}$, esta faixa propicia maior rendimento do processo e menor ocorrência de subprodutos indesejáveis [38]. Esta rota tem como pontos negativos o alto custo do equipamento, além da eficiência de catalisadores utilizados [31].

Além da matéria orgânica diversos métodos partem da divisão das moléculas de água para a obtenção de hidrogênio puro, a seguir os métodos mais comuns serão brevemente elucidados

Eletrólise com fontes de energia renovável: A eletrólise é a rota mais comum para a produção de H_2 verde possuindo uma boa maturidade tecnológica e aplicação comercial. Neste método a separação das moléculas de água em moléculas de hidrogênio e oxigênio se dá através do uso de energia elétrica que é cedida ao eletrodo promovendo as reações de redução. Para se obter hidrogênio

verde a energia elétrica que alimenta a célula deve ser limpa [31]. Atualmente com os avanços nessa tecnologia o rendimento nesta rota é em média de 50% e o custo do produto final embora ainda seja maior se comparado ao hidrogênio cinza vêm caindo nas últimas décadas [39].

Fotólise da água: A separação do hidrogênio e do oxigênio ocorre com o auxílio de fótons na maioria dos casos advindos de energia solar. Neste processo, fotocatalisadores são usados para converter a energia dos fótons em pares elétrons que por sua vez auxiliam na reação de evolução do hidrogênio. Enquanto a reação do oxigênio ocorre na presença de lacunas na banda de valência do fotocatalisador [40]. Esta rota tem como desafios a sua aplicação em grande escala além da eficiência do processo [31].

Separação fotoeletroquímica da água: Semelhante ao método anterior, apresentando disparidades no mecanismo utilizado. Enquanto na fotólise se utiliza fotocatalisadores nesta rota há o uso de um fotoeletrodo e contra eletrodo em uma solução eletrolítica. Embora seja amplamente estudado, esta rota ainda enfrenta desafios no que tange a elaboração de materiais adequados a este processo [31].

Termólise: A separação da água ocorre com o uso de energia térmica e para se aumentar o rendimento da reação conjuntamente são utilizados produtos químicos. Como fonte de energia térmica pode se utilizar da recuperação de calor residual de reatores nucleares além da concentração de raios solares por meio de heliostatos e discos parabólicos. Essa rota tem como principal desafio o desenvolvimento de materiais adequados para o uso em alta temperatura com boa adequação ao processo [31].

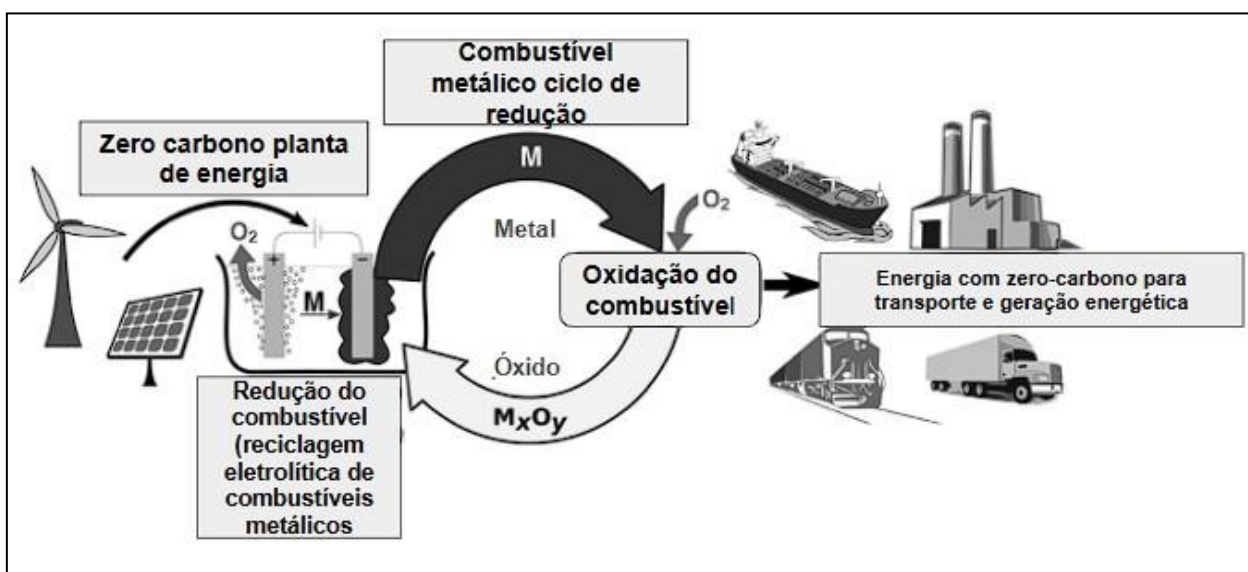
Hidrólise de ligas metálicas: O hidrogênio é produzido através da reação de um metal (geralmente alumínio ou magnésio) que é oxidado em meio aquoso ocorrendo a produção do gás hidrogênio em conjunto com um óxido metálico. Esta rota é de simples execução possuindo bons rendimentos (superiores a 80%) porém altos custos de produção além de baixa maturidade tecnológica [6]. Este método de produção de hidrogênio é foco deste trabalho sendo melhor elucidado ao longo do texto.

3.2 Combustíveis metálicos e conversão energética

Em um contexto no qual a descarbonização da matriz energética global está no centro das discussões ambientais, os combustíveis de origem metálica aparecem como uma alternativa promissora podendo reagir tanto em água quanto no ar atmosférico [41-42]. Os metais possuem características desejáveis em seu uso como vetores energéticos possuindo baixos níveis de carbono em seu ciclo de vida, grandes reservas com possibilidade de reciclagem de matéria prima, segurança e facilidade no transporte e armazenamento, além de possuir alta densidade energética [43-46].

A figura 3 mostra o papel dos combustíveis metálicos na economia circular com reciclagem dos óxidos metálicos gerados. Como aplicações tem-se a possibilidade do uso destes combustíveis em diversas áreas como propelentes para foguetes [47], explosivos [48], motores ramjet que utilizam ar atmosférico [49], sistemas de propulsão para torpedos e veículos subaquáticos [50], produção de hidrogênio [51] entre outras aplicações.

Figura 3: Ciclo combustíveis metálicos



Fonte: Adaptado de [42]

Todos os metais das colunas 1-14 da tabela periódica tem propriedades interessantes para o uso como combustível metálico [51]. Porém destes metais o alumínio se destaca por características como: [46,51-53]

- Grande abundância na crosta terrestre (3º elemento mais presente).
- Alta densidade energética.

- Baixo custo de matéria prima.
- Subprodutos podem ser reciclados ou reutilizados.

O alumínio pode reagir com água, oxigênio e dióxido de carbono sendo este último tendo testes apenas realizados no espaço [26]. O uso do alumínio como combustível pode ser separado em reações alumínio-ar e alumínio-água [51].

Reação alumínio-ar: Nesta reação pó de alumínio entra em combustão diretamente no ar tendo como principal produto calor, utilizado em células combustíveis e motores [54].

Reação alumínio-água: Neste processo a reação do metal com a água gera hidrogênio e calor podendo ser utilizado em células combustíveis e motores térmicos [53].

Na reação de oxidação envolvendo alumínio-ar o calor gerado é o produto principal sendo o hidrogênio produzido geralmente é liberado ou redirecionado para outros processos de forma que não há o aproveitamento total da energia química disponível [55]. Esta reação possui duas rotas possíveis, envolvendo baixa ou alta temperatura.

Na reação de baixa temperatura se destacam as baterias alumínio-ar esse tipo de célula utiliza de reações eletroquímicas para a produção de energia elétrica. Neste mecanismo o anodo é o alumínio e o ar o eletrodo, as baterias alumínio-ar possuem como vantagens estabilidade, alta energia específica interna, baixa massa e pouca emissão de ruído [56-57]. Tendo como desafios a ser superado baixa eficiência eletroquímica, pouca armazenagem total de energia e altos custos para a aplicação em grande escala [58].

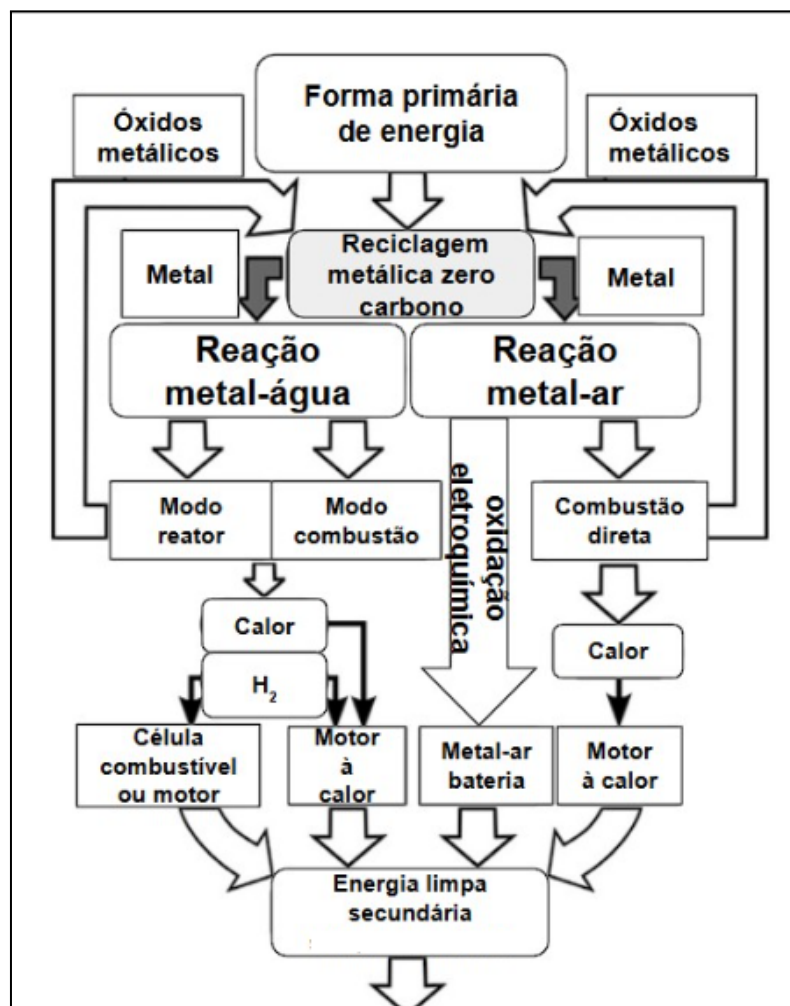
Em altas temperaturas a energia é conseguida através da combustão do alumínio em pó apresentando uma alta densidade energética muito superior às baterias metálicas. O uso de alumínio como combustível vem sendo estudado em diversas áreas como aeroespacial, motores a combustão interna, motores para a geração de energia e sistemas de arrefecimento. Porém esta tecnologia ainda demanda estudo para a adaptação dos sistemas atuais para a mudança de combustível [51].

A reação alumínio-água por sua vez pode ocorrer em baixa ou em altas temperaturas, porém ao contrário do sistema anterior o hidrogênio é o produto desejado, nas reações em baixa temperatura o calor gerado é totalmente desperdiçado [16]. A reação de alumínio-água em baixas temperaturas é o foco

deste trabalho e mais detalhes sobre este processo serão trabalhados ao longo do texto.

Ao se tratar de altas temperaturas a combustão do alumínio em presença de água é utilizada quando se necessita alta densidade energética podendo chegar a temperaturas de 3000 K, produzindo vapor composto de hidrogênio e resíduos de óxido metálico [59]. Esta reação pode chegar a rendimentos de até 95% com adição de água acima do limite estequiométrico tendo como aplicação o uso na propulsão de veículos subaquáticos e de foguetes [60]. O esquema presente na figura 4 sumariza as principais aplicações dos combustíveis metálicos atualmente.

Figura 4: Combustíveis metálicos: passo a passo aplicações e produtos obtidos para a reação com ar e com água

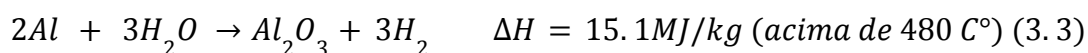


Fonte: Adaptado de [51]

3.2.1 Hidrólise do alumínio na geração de hidrogênio

Os primeiros estudos visando a produção de hidrogênio através de ligas de alumínio datam do começo dos anos 2000 quando em 2002 Uehara *et al*, estudaram a produção de hidrogênio ao se cortar ligas de alumínio submersas, constatando sua alta reatividade conseguindo produzir 3 mol de gás hidrogênio para cada 2 mols de alumínio verificando possibilidade da processo como possível fonte de hidrogênio [62]. Em 2007 Soler e seu grupo estudaram diversas ligas de alumínio comerciais reagindo em meio aquoso em três bases diferentes (NaOH e KOH e Ca(OH₂)) o estudo mostrou que as ligas contendo silício e cobalto apresentaram os melhores resultados além de verificar a possibilidade da rota para a produção de hidrogênio para células combustíveis [63]. Em 2008 um importante trabalho feito pelo departamento de energia dos Estados Unidos mostrou a inviabilidade técnica e econômica desta rota para a produção de hidrogênio com o objetivo de abastecimento de veículos de grande porte [64]. Em 2021 um novo artigo agora da marinha norte-americana buscou avaliar novamente a viabilidade desta técnica concluindo que para aplicações em lugares isolados e para equipamentos pequenos como drones e balões meteorológicos a hidrólise de ligas de alumínio possui grande potencial [16], sendo assim atualmente ainda existe incerteza sobre as melhores aplicações para esta rota de produção.

A reação de hidrólise do alumínio pode ser separada em 3 reações de acordo com a temperatura na qual ocorrem [65-66]



A reação 3.1 ocorre em temperatura ambiente sendo a mais comum utilizada para a produção do gás hidrogênio. Nela tem-se como subproduto o hidróxido de alumínio. Na segunda reação o vapor de água reage com o alumínio gerando oxi-hidróxido de alumínio ou boemita, a reação (2) tem como resíduo o óxido de alumínio conhecido como alumina. As faixas de temperatura podem variar ao depender das condições experimentais mas as equações das reações citadas servem como uma boa referência, embora existam diferenças estequiométricas o

volume de hidrogênio produzido é o mesmo para todas as temperaturas partindo da mesma quantidade de alumínio [67].

Mesmo apresentando potencial na geração de hidrogênio, a hidrólise de liga de alumínio tem como principal problema a formação da camada de óxido de alumínio que se forma espontaneamente ao contato do metal com o ar atmosférico. Tal camada cessa a reação reduzindo sua efetividade [68].

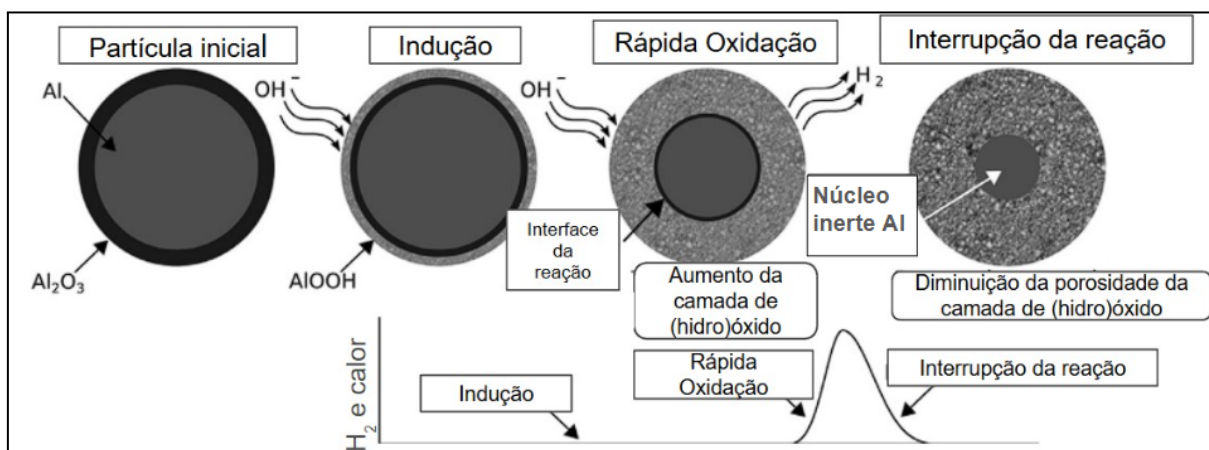
De acordo com alguns trabalhos como os de Bergthorson *et al* [55] e Deng *et al* [66] o processo de formação da camada de óxido, esquematizado na figura 5 pode ser sumarizada em 3 etapas [51,66]:

1- O pó de alumínio envolto por camada de óxido entra em contato com a água atrasando o começo da reação até que esta camada seja hidratada pelo meio e consequentemente rompida esta etapa é chamada de indução [66].

2- Com a camada externa rompida o alumínio entra em contato com o meio ocorrendo uma alta produção de hidrogênio e calor [66].

3- Com o prosseguimento da reação, o hidróxido produzido recobre o alumínio cessando a reação, devido a impossibilidade de quebra da camada o rendimento da reação é baixo podendo deixar núcleos de alumínio que não reagiram com o meio [66].

Figura 5: Esquema da reação alumínio-água em baixas temperaturas



Fonte: Adaptado de [51]

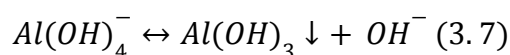
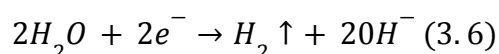
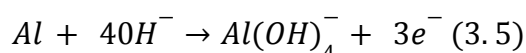
Visando atenuar o efeito da formação da camada de óxido diversos estudos vêm sendo feitos e diversas técnicas foram desenvolvidas. Tais técnicas atuam de diferentes formas, seja quebrando a camada de óxido, seja impedindo sua formação ou aumentando a reatividade do alumínio [51].

3.3 Hidrólise de ligas de alumínio: técnicas de aumento de eficiência

A formação da camada de óxido é um dos grandes empecilhos para a produção de hidrogênio de forma eficiente. Neste tópico serão discutidos os principais métodos para aumento da efetividade da reação. Atualmente as técnicas mais comuns são: mudanças no meio e temperatura, uso de aditivos (sais, compostos a base de carbono), a técnica de amalgamação utilizando metais de baixo ponto de fusão, fabricação de ligas e ativação anódica além da moagem de alta energia [51]. Estes métodos serão elucidados futuramente no texto com destaque para a moagem e a ativação anódica, focos deste estudo.

3.3.1 Influência da temperatura e meio na reação

O uso de soluções alcalinas em conjunto com pós metálicos tem sido estudada a mais de um século [69]. Embora o alumínio possa reagir tanto com meios básicos quanto com meio ácidos, os trabalhos com meio alcalino são mais comuns por apresentarem melhores resultados [55]. As equações de reações químicas a seguir mostram a interação de alumínio reagindo em uma solução alcalina tais reações destroem a camada de óxido presente no material além de dificultar sua reformulação [16,70].

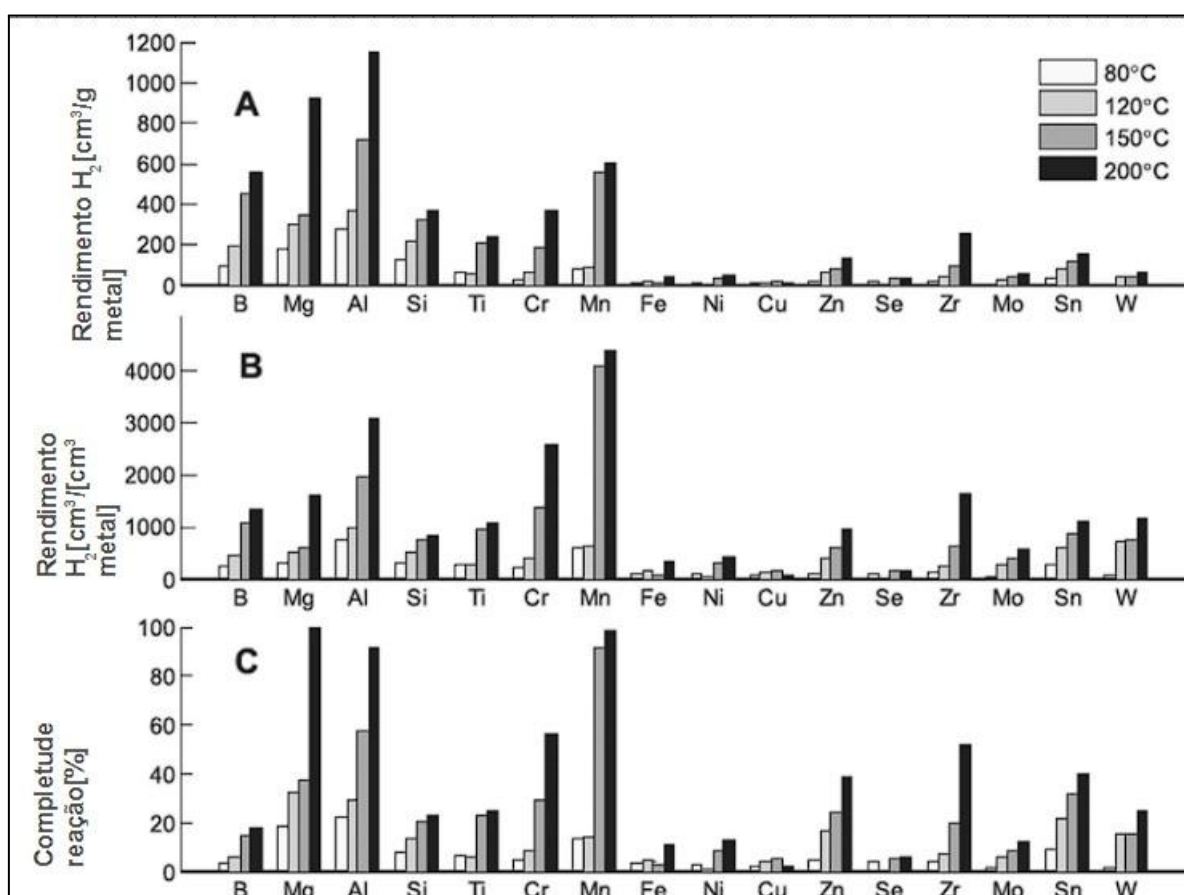


A reação 3.7 é reversível ocorrendo quando há excesso de $Al(OH)_4^-$ no meio, resultando na interrupção da reação [16]. Para se assegurar a manutenção da reação o meio necessita ser muito alcalino de forma que 10% da massa presente no meio seja alcalina [70]. Em termos gerais o uso de meios alcalinos pode ser visto como um catalisador que destrói a camada de óxido existente além de impedir a repassivação do alumínio, as bases mais usadas atualmente são NaOH, KOH, $Al(OH)_3$ e $Ca(OH)_2$ [71-72]. Embora propiciem aumento na produção de H_2 o uso de tais substâncias é

extremamente corrosivo demandando o uso de materiais especiais com alta resistência à corrosão o que acarreta aumento do custo do sistema [73].

Se tratando do aumento de temperaturas como foi mostrado nas reações acima de 280 °C, o subproduto formado na reação muda [65]. Além deste efeito mesmo em temperaturas mais baixas a ampliação da temperatura melhora a eficiência da reação aumentando a energia do sistema facilitando o rompimento da camada de óxido [74]. Yavor *et al*, compararam a produção de gás hidrogênio para diferentes metais em diferentes temperaturas focando em aspectos como produção total e eficiência. A figura 6 mostra tais resultados destacando o grande papel que o aumento de temperatura tem na reação [75].

Figura 6 : Efeito do aumento da temperatura na reação de hidrólise para diferentes metais para os seguintes parâmetros (A) a produção por unidade de massa em (B) a produção por volume e em (C) o rendimento da reação

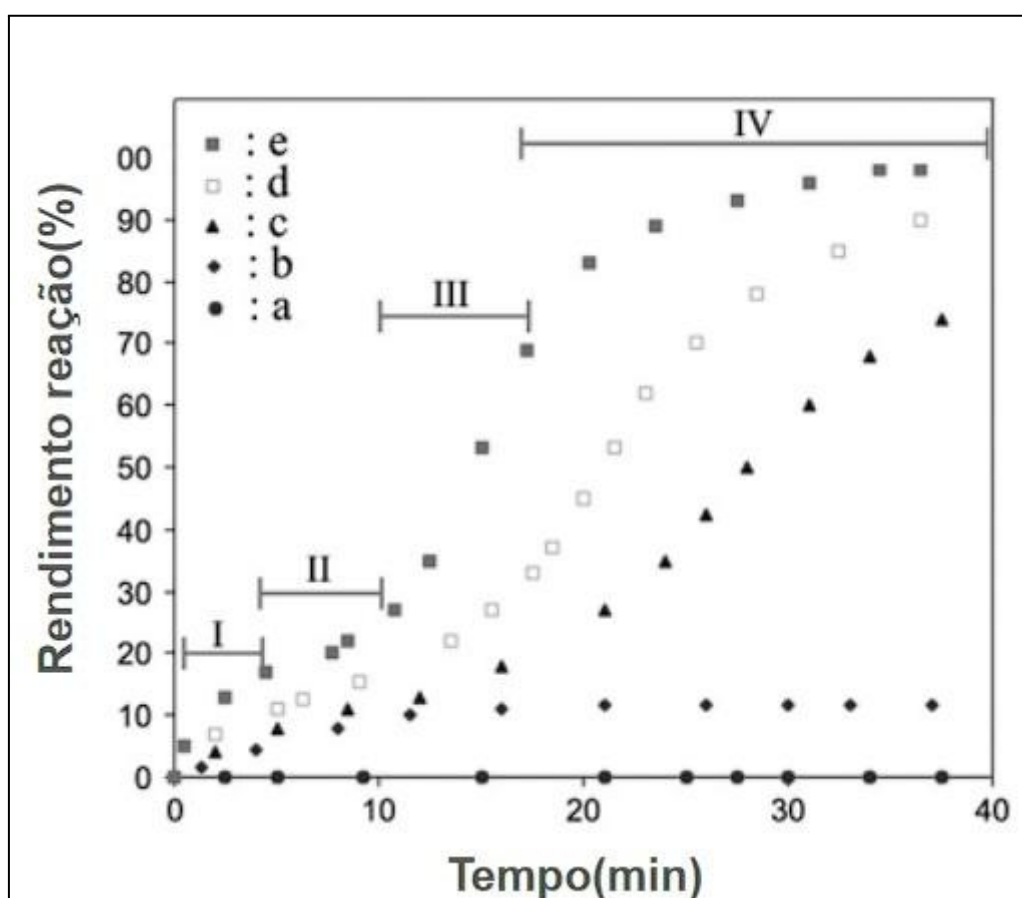


Fonte: Autor adaptado de (75)

3.3.2 Uso de sais e compostos à base de carbono como aditivos

Além da utilização de meios alcalinos, outra técnica utilizada principalmente em conjunto com a moagem de alta energia é a adição de sais à matriz do alumínio. Um dos primeiros estudos na área foi desenvolvido por Alinejad *et al* em 2009 [76]. Para seu estudo ele utilizou NaCl como aditivo moendo-o com alumínio em pó por 20 horas nas seguintes proporções molares sal-alumínio; 0,1; 0,2; 0,5; 1 e 1,5 [76]. Os resultados dos rendimentos obtidos nesta pesquisa são mostrados na figura 7.

Figura 7: Efeito de várias proporções molares de NaCl junto com alumínio em pó na produção de hidrogênio sendo a)0,1 b)0,2 c)0,5 d)1 e)1,5 mol

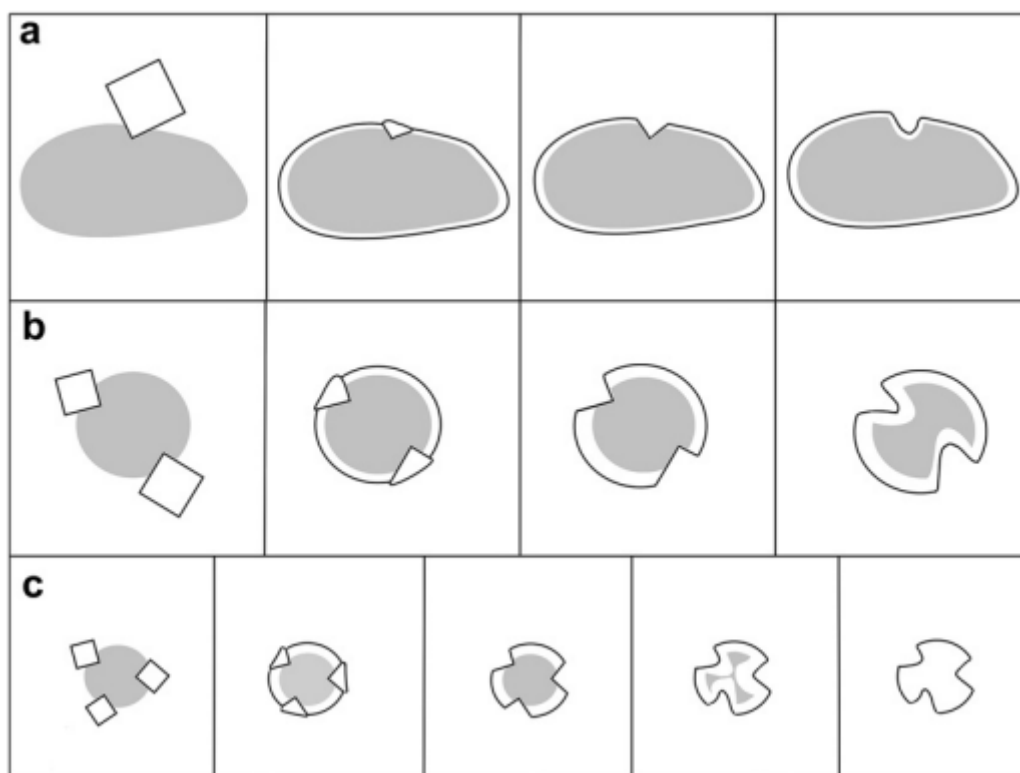


Fonte: Autor adaptado de [76]

Os resultados demonstram como o aumento da quantidade de sal colocado na moagem aumenta a eficiência da reação, chegando próximo aos 100% de rendimento ao se utilizar 1,5 mol de sal para 1 mol de pó metálico. O sal desempenha 3 funções na moagem que beneficiam a hidrólise. Diminuição das partículas de alumínio com consequente aumento de área superficial do sistema,

adição de incrustações na matriz metálica favorecendo contato alumínio água além de gerar defeitos na microestrutura contribuindo na quebra da camada de óxido [76]. O esquema presente na figura 8 desenvolvido por Alinejad *et al* [76] mostra como tais incrustações são formadas e como a quantidade de sal influencia no processo.

Figura 8: Representação da ação do NaCl na matriz de alumínio durante a moagem em diferentes quantidades de sal, para quantidade $a < b < c$.

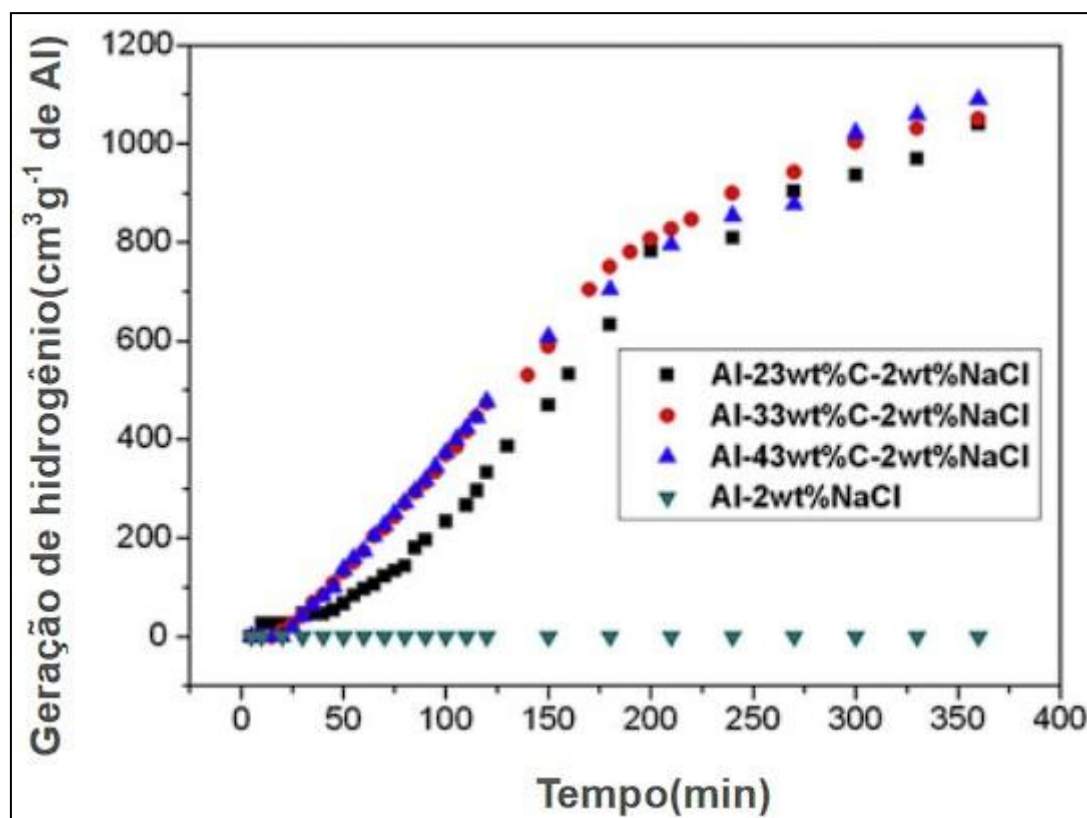


Fonte: [76]

Após os trabalhos de Alinejad *et al* [76] diversos estudos envolvendo o uso de sais foram produzidos. Em 2014 Chai *et al*, estudaram o efeito da adição de CoCl_2 e NiCl_2 na produção de hidrogênio verde, percebendo que adições até 2,5 mol na solução resultaram em ganhos tanto do rendimento quanto da velocidade da reação [77]. Em 2017 Sun *et al*, estudaram a adição de NaCl , Na_2CO_3 e $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ no meio de reação de forma Na_2CO_3 propiciou mudanças significativas no mecanismo da reação [78]. Em 2018 Irankhah *et al*, analisaram o efeito dos sais NaCl , KCl and BaCl_2 na reação de hidrólise do alumínio descobrindo que o BaCl_2 diminui significativamente o tempo de indução da reação se comparado com NaCl and KCl [79].

Para os aditivos envolvendo compostos à base de carbono, um dos primeiros estudos no tópico foi feito por Huang *et al* 2012 [80]. Neste trabalho, pó de alumínio, grafite em pó e NaCl foram moídos em um moinho planetário a 450 rpm com a proporção bola-massa de 10:1, diferentes porcentagem de grafite foram testadas enquanto os outros componentes permaneceram iguais. O composto foi moído em diferentes tempos e a hidrólise foi realizada em água destilada em diferentes temperaturas. A figura 9 resultado presente no trabalho de Huang *et al* 2012 [80] mostra a influência da adição do grafite para a produção de hidrogênio no sistema contendo alumínio e cloreto de sódio [80].

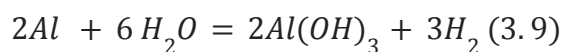
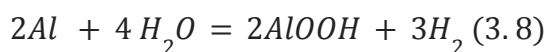
Figura 9: Influência do grafite na reação de hidrólise de pó de alumínio (15h moagem reação a 45 °C)



Fonte: Adaptado de [80]

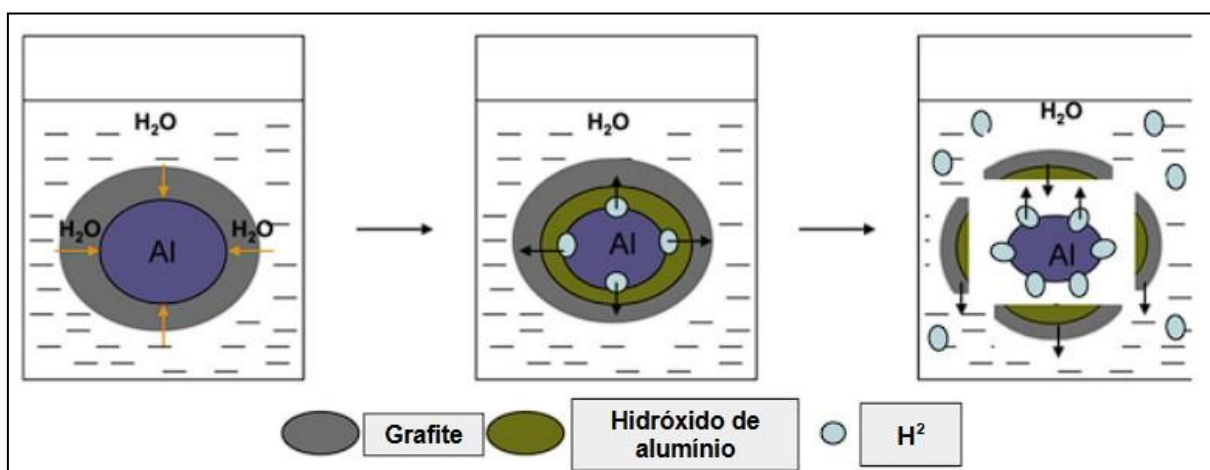
Como evidenciado, a adição de grafite na mistura promove um aumento na geração de H₂, porém aumentos na quantidade de grafite nos compostos interferem de forma relevante apenas na velocidade da reação. Huang *et al* [80] também propuseram um mecanismo para explicar a forma como carbono age na reação. Durante a moagem a camada inicial de óxido é quebrada fazendo com que o alumínio fique envolto por carbono. Na hidrólise o composto entra em contato com a

água ocorrendo as reações 3.8 e 3.9 referentes ao processo de oxidação do alumínio :



As reações ocorrem na interface entre o alumínio e o grafite, produzindo hidrogênio e calor. A camada que envolve a matriz de alumínio é predominantemente constituída por carbono, o que a torna mais frágil em comparação com uma camada formada exclusivamente por óxido. Essa fragilidade facilita a exposição do alumínio ao meio. Consequentemente, a reação de hidrólise é intensificada. A figura 10 ilustra o mecanismo anteriormente descrito.

Figura 10: Esquema hidrólise do sistema alumínio/grafite proposta por Huang *et al* [80]



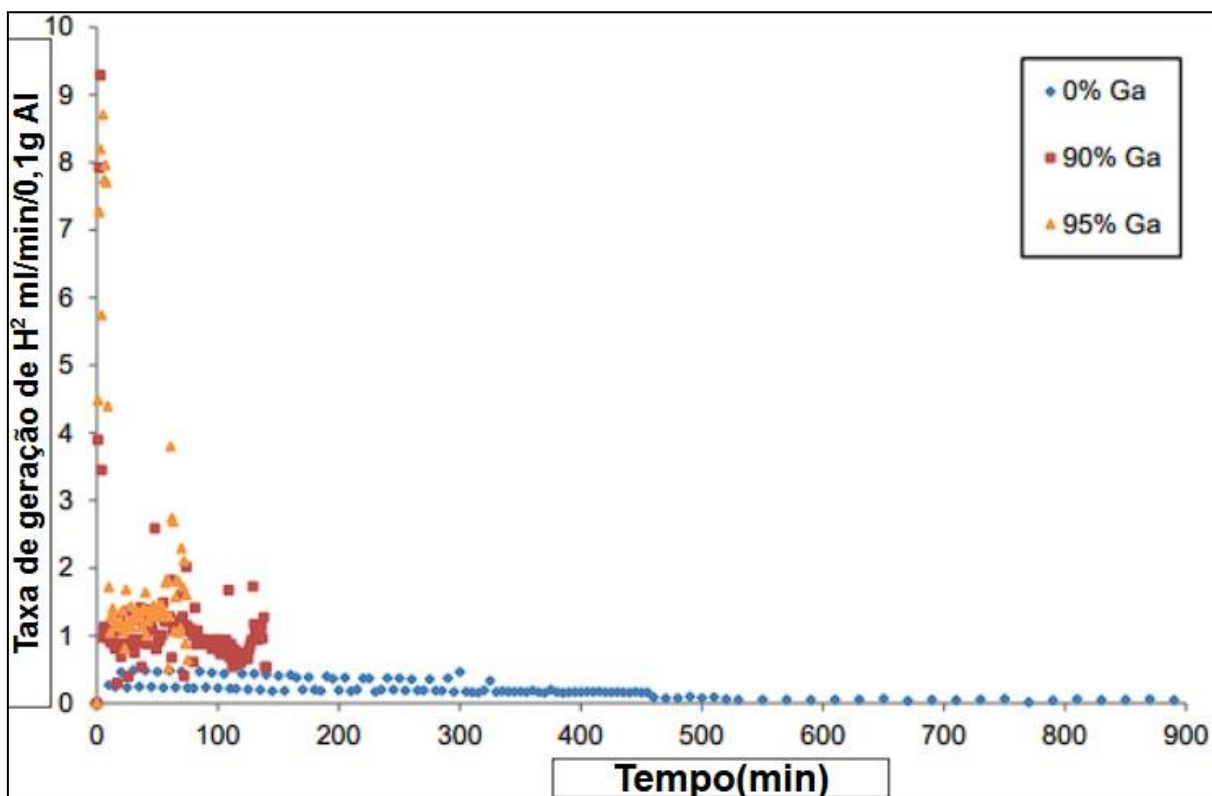
Fonte: Adaptado de [80]

Além de Huang outros pesquisadores estudaram a influência de compostos de carbono na reação de hidrólise, em 2019 Xiao *et al* [81], fez um composto de Al-organofluorado (OF)-Bi descobrindo que a adição de fluoreto orgânico aumenta significativamente a geração de hidrogênio [81]. Em 2020 Wang *et al*, sintetizaram uma mistura de $Al(OH_3)$ com grafite em nanopartículas verificando que a adição do grafite aumentou muito o rendimento da reação atingindo 100% em 20 minutos em temperatura ambiente [82].

3.3.3 Amalgamação com metais de baixo ponto de fusão

Na amalgamação metais de baixo ponto de fusão, principalmente o Ga, são usados como aditivos com objetivo de aumentar o rendimento da reação de hidrólise [83]. Nesta técnica a liga a ser hidrolisada é imersa em um banho composto pelo metal de baixo ponto de fusão, sendo posteriormente o meio em que a reação ocorrerá adicionado [83]. O mecanismo de ação do aditivo ocorre da seguinte forma, ao entrar em contato com o alumínio, o metal de baixo ponto de fusão envolve o alumínio, formando uma camada fina que atinge até os contornos de grãos, afetando sua microestrutura enfraquecendo o alumínio, conseqüentemente impedindo a formação da camada oxidante. Em 2020 Takaede *et al*, estudaram o processo de amalgamação variando a quantidade de gálio utilizado na hidrólise do alumínio, as reações ocorreram tendo KOH como meio na temperatura de 50 °C. A figura 11 traz os resultados da pesquisa de Takaede *et al* apresentando a produção de hidrogênio para diversas quantidades de gálio.

Figura 11: Influência do gálio na produção de H₂ pelo processo de amalgamação segundo Takaede *et al*



Fonte: Adaptado de [83]

A figura 11 mostra que o processo de amalgamação beneficia a reação de hidrólise para quantidades de gálio a partir de 90%, ou seja, a massa total da mistura Al + Ga ser composta de 90% de Ga. Para valores abaixo de 90% a amalgamação não apresenta efeito relevante e com 95% de presença deste aditivo a produção de hidrogênio aumenta quase 12 vezes se comparado à produção da liga sem o uso deste aditivo [84]. Embora o aditivo utilizado (gálio) seja caro, ele pode ser recuperado ao fim do processo, sendo reutilizado em outras hidrólises [84].

3.3.4 Moagem de alta energia e seu impacto na hidrólise

A história do processo de moagem de alta energia data de 1966 quando John Benjamin e seus colegas, trabalhando no laboratório Paul D. Merica da companhia internacional de níquel (INCO) desenvolveram a técnica para produzir uma superliga à base de níquel para aplicação em turbinas a gás, com o objetivo de unir características como alta resistência à corrosão e boa resistência mecânica [85].

Em 2001 C.Suryanarayana [85] publicou um artigo com os mais diversos aspectos técnicos do processo de moagem de alta energia, embora já tenham se passado mais de 20 anos este trabalho ainda configura como referências para o estudo dessa técnica de fabricação. Para se entender a moagem de alta energia C.Suryanarayana apresenta dois conceitos fundamentais: (1) *Mechanical Milling* e (2) *Mechanical Alloying*.

1. *Mechanical Milling* ou moagem mecânica: ocorre quando se utiliza um material já homogeneizado, como por exemplo, cavacos de um mesmo material, intermetálicos ou pós metálicos pré ligados nesse processo não há transferência de material e não são formados novos produtos, apenas tem-se em interesse em mudar a morfologia e microestrutura das partículas [85].
2. *Mechanical Alloying* ou ligação mecânica: são utilizados no mínimo dois pós metálicos diferentes com o objetivo de se formar um novo composto ou liga havendo transferência de material [85]. Embora diferentes conceitualmente ambos os processos utilizam os mesmos equipamentos e técnicas. Neste trabalho o processo utilizado e estudado foi *Mechanical Alloying*.

A moagem de alta energia é um processo complexo que envolve diversos parâmetros de moagem porém dentre eles se destacam [85]:

Tipo de moinho: Os modelos mais comuns são o moinho *Spex*, moinho planetário e moinho *Atritor*. O moinho utilizado neste estudo foi o planetário, este moinho de capacidade intermediária consegue produzir até 250 gramas de pó por jarro em seu modelo mais robusto, possuindo normalmente quatro jarros. O moinho planetário tem este nome pois os jarros contendo os pós metálicos giram em torno de um eixo central ao mesmo tempo em que giram em torno do próprio eixo. Em termos de velocidade de rotação típica deste moinho é de até 500 rpm o que o caracteriza como um moinho intermediário em no que diz respeito a energia transferida ao pó, ficando atrás do moinho do tipo *Spex* e a frente do moinho do tipo *Atritor* [85].

Velocidade de moagem: A velocidade na moagem é determinada por diversos fatores sendo primeiro o tipo de moinho a ser utilizado seguindo o que foi estabelecido no tópico anterior. Sendo que para velocidades muito altas as esferas giram coladas à parede do jarro sem colidir entre si e com o pó metálico, o que impede a moagem de ser efetiva [85]. Velocidade muito altas também podem gerar aquecimento nos jarros podendo gerar fases indesejáveis principalmente quando se utilizam diversos pós [86]. Outro ponto de atenção se refere ao maior risco de contaminação do conteúdo do jarro com as esferas e o próprio recipiente ao se utilizar altas velocidades [87].

Tempo de moagem: É o parâmetro mais importante e o último a ser escolhido. O tempo de moagem deve atingir uma fase estável da mistura na qual há um equilíbrio entre o processo de soldagem a frio e fratura dos pós [85]. A escolha do tempo também desempenha fundamental papel no controle de contaminantes e surgimento de fases intermetálicas indesejáveis, além disso uma boa escolha deste parâmetro propicia economia de energia elétrica [87].

Proporção bola-massa: Este parâmetro se refere à proporção mássica entre as esferas utilizadas e quantidade de material a ser moído. A proporção massa-bola é um fator extremamente importante, em moinhos menores como o *Spex* se utiliza normalmente 10:1, porém em moinhos grandes esse fator pode chegar até 100:1 [85]. Quanto maior a proporção utilizada menor tende a ser o tempo de moagem necessário para se atingir determinado resultado, isto ocorre pois com o aumento da massa das esferas há um aumento no número de colisões e consequente aumento na energia transferida para os pós o que acelera o processo de ligação [85].

Condições mais brandas de moagem (baixa velocidade ,baixa proporção bola-massa) geram fases metaestáveis enquanto condições mais pesadas tendem a gerar fases em equilíbrio [85].

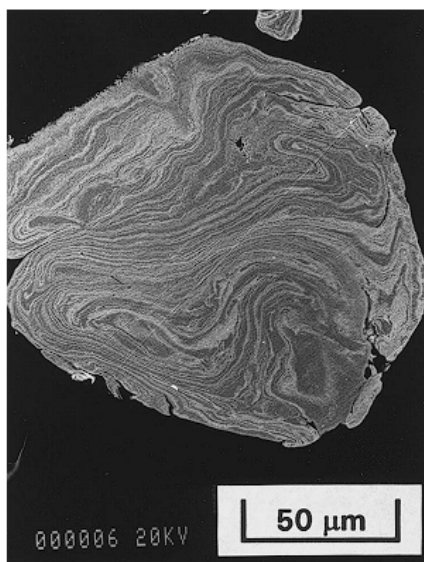
Atmosfera de moagem : O último dos parâmetros mais importantes a ser avaliado em no processo de moagem, a escolha da atmosfera ideal previne oxidação e possíveis contaminações dos pós metálicos. As atmosferas inertes mais comumente usadas são a de argônio e hélio. Além do uso de atmosferas inertes em alguns processos se utilizam atmosferas propositalmente reativas, para que o gás em conjunto com pó forme o produto desejado. Neste processo os gases mais utilizados são nitrogênio, para se formar nitretos, oxigênio para formar óxidos controlados e hidrogênio para se formar hidretos [85].

Um dos fatores determinantes na escolha dos parâmetros de moagem é o tipo de material com o qual se está trabalhando, dividido entre dúctil e frágil, cada conjunto de materiais apresenta mecanismos diferentes de moagem, principalmente se tratando do processo de ligação mecânica [85].

Se tratando do sistema alumínio-nióbio foco deste trabalho tem-se um sistema dúctil-dúctil, este sistema é a combinação ideal para a ligação mecânica dado que o processo se dá através da soldagem a frio que por sua vez só ocorre se ao menos 15% da mistura seja composta por metais dúcteis [88]. Para estes materiais o processo ocorre da seguinte forma [89-90], no início da moagem as partículas metálicas são achatadas ficando em forma de panqueca, uma parte do pó é soldado às superfícies das esferas o que diminui o desgaste das mesmas além de reduzir contaminações entre as esferas e o pós metálicos [89-90]. No próximo estágio estas partículas achatadas são soldadas a frio umas nas outras formando uma estrutura lamelar, aumentando o tamanho das partículas. Com a evolução do processo as partículas acabam endurecendo devido ao trabalho mecânico tornando-as mais frágeis e sendo fragmentadas formando estruturas equiaxiais. Continuando o processo de moagem as lamelas elementares da camada soldada tornam-se convolutas em vez de lineares. Isso ocorre devido à soldagem aleatória de partículas de pó equiaxiais que ocorrem sem preferência direcional. Com o passar do tempo de moagem, ocorre a ligação em nível atômico, resultando na formação de soluções sólidas, intermetálicos ou fases amorfas a depender dos pós elementares usado na mistura. Nesta etapa o espaçamento entre as camadas laminares torna-se tão fino podendo não ser mais visível sob um microscópio óptico [89-90]. A figura 12 retirada do estudo de Kuhrt e seu grupo [87], mostra o processo

de soldagem a frio entre dois materiais dúcteis, o cobre e a prata. No estágio em que a formação da estrutura achatada lamelar é formada.

Figura 12: Estrutura laminar do sistema Ag-Cu durante a moagem encontrado no trabalho de Kuhrt et al [87]



Fonte: [87]

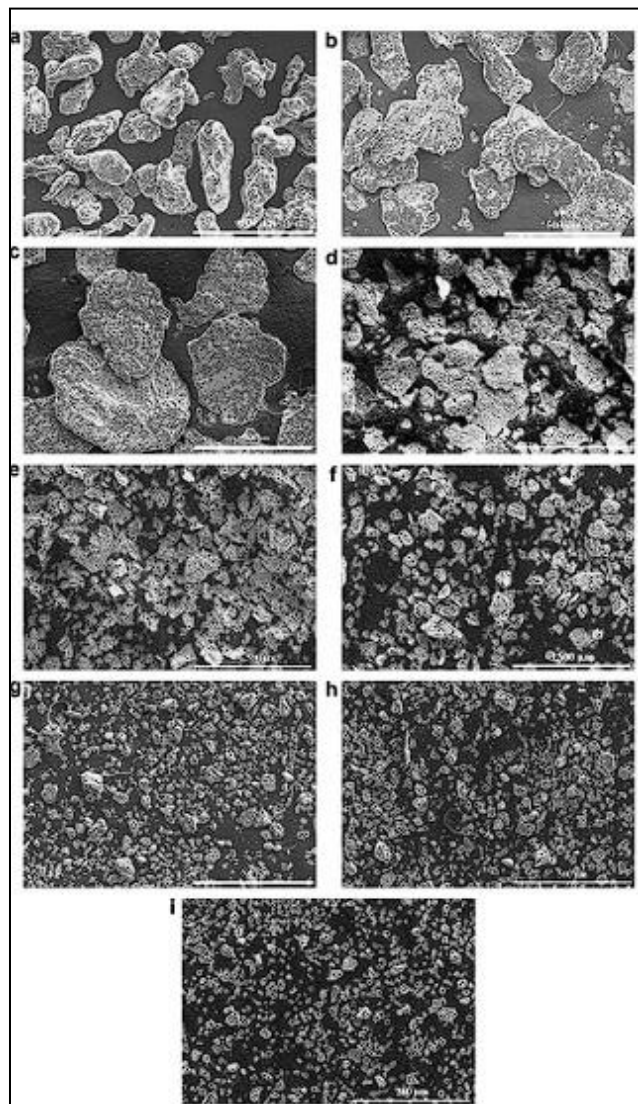
Se tratando da reação de hidrólise a moagem de alta energia causa diversas trincas e defeitos na matriz dos pós metálicos aumentando sua área superficial além de quebrar a camada de óxido previamente presente, todos estes efeitos aumentam a reatividade do material [91-92]. A moagem também beneficia o uso de aditivos como sais e metais que durante este processo se aderem facilmente tanto à superfície do alumínio quanto ao interior de suas partículas [93-94]. As partículas dos compósitos de alumínio preparados por moagem apresentam morfologia irregular, e sua superfície geralmente exibe várias ranhuras, formando uma superfície rugosa e irregular [95]. Todas estas características em conjunto aumentam a reatividade do alumínio e consequentemente melhoram a reação de hidrólise [96,97].

Em 2013 Razavi-Tousi e Szpunar conduziram um estudo com foco em analisar a influência do tempo de moagem na estrutura do pó de alumínio e na consequente produção de H_2 do material. A moagem foi feita em um moinho planetário com esferas de 18 e 16 mm na proporção massa bola de 1:30 com velocidade do moinho de 200 rpm todo processo foi feito em atmosfera controlada tendo ácido esteárico como p.c.a. A reação de hidrólise foi feita em água destilada a

80 °C com agitação de 120 rpm. As amostras foram moídas nos tempos de 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 7; 11 e 19 horas [97].

A figura 13 retirada do trabalho de Razavi-Tousi e Szpunar [97] mostra micrografias do processo de moagem do alumínio para diversos tempos. Na figura nota-se como ocorre o processo nos primeiros momentos, até 4h de moagem há um aumento do tamanho das partículas devido à soldagem a frio, porém com a continuação do processo a fragilidade do metal aumenta resultando numa diminuição da sua granulometria formada por partículas irregulares, a partir de 7 horas a microestrutura não se altera de forma relevante [97]. Ravazi e seu grupo também investigaram a o formato das partículas formadas:

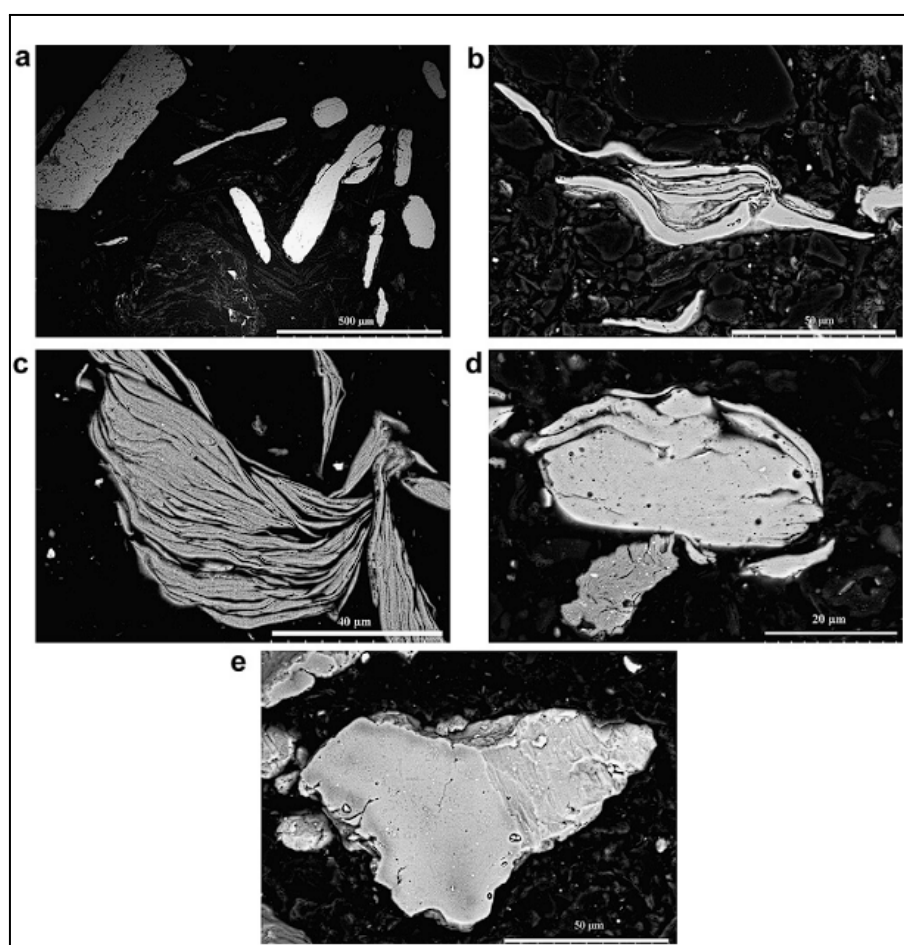
Figura 13: Pós de alumínio após a moagem de alta energia para os tempos [a]: 0,25h, [b]: 0.5h, [c]: 1h, [d]: 2h, [e]: 4h ,[f]: 7h, [g] 9h, [h]: 11h e [i]: 19h



Fonte : [97]

A figura 14 também retirada do estudo Razavi-Tousi e Szpunar, mostra a seção transversal do pó de alumínio moído para diferentes tempos , imagem c, correspondente ao tempo de 7h de moagem, apresenta uma área superficial maior que as outras figuras, devido às suas reentrâncias e estrutura interlamelar. Ao se juntar as informações da figura 13 e 14 fica evidente que tais características resultaram no melhor rendimento na reação de hidrólise devido a um maior contato entre o meio da reação e as partículas de alumínio

Figura 14: Seção transversal para amostras de pó de alumínio moído nos tempos de [a]: 1h [b]: 4h,[c]: 7h,[d]: 11h,[e]: 19h

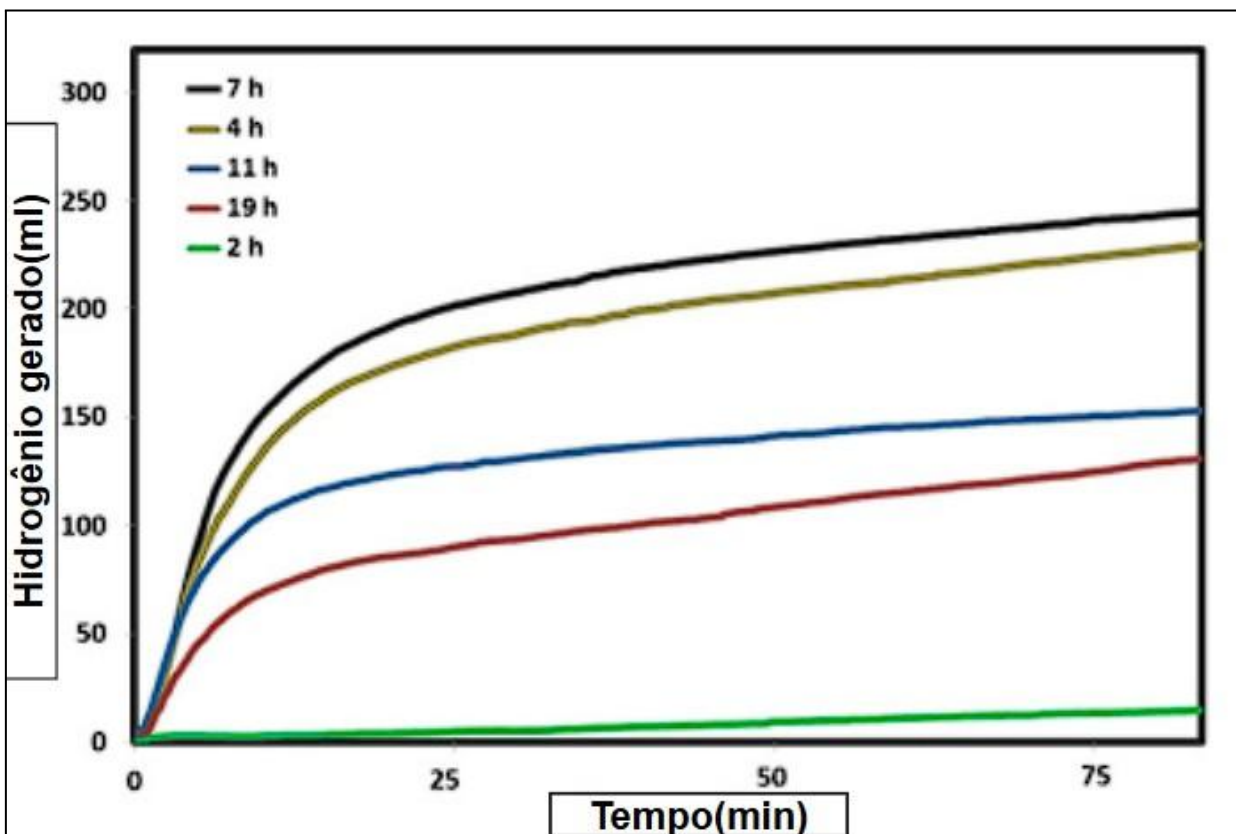


Fonte: [97]

A figura 15 mostra a geração de hidrogênio para as amostras da figura 14. Ao se analisar os dados da figura 15 em conjunto as micrografias de 4h (figura 14 .b)e 7h (figura 14 c), nota-se que as amostras que apresentaram reentrâncias produziram

uma maior quantidade de hidrogênio, mostrando o tempo ideal de moagem do alumínio para estas condições é de 7 horas [97].

Figura 15: Produção de H_2 Al puro em diferentes tempos de moagem de alta energia



Fonte: [97]

Além dos benefícios mostrados pelo processo de moagem, reduzir o tamanho de partículas também auxilia a reação de hidrólise de outra forma. Em 2012 Gai *et al* [66], conduziram um estudo com foco na descrição do processo de hidrólise do alumínio. Neste trabalho seu grupo verificou que a reação inicia através de mecanismos eletroquímicos nas superfícies das partículas com a formação da camada de óxido, em seguida a água por difusão infiltra em camadas internas das partículas formando bolhas de hidrogênio. Quando a pressão exercida por estas bolhas é maior que a suportada pela camada de óxido, esta se rompe permitindo que a reação prossiga [66].

Gai e seu grupo perceberam também que partículas maiores geram bolhas maiores e partículas pequenas geram menores bolhas. De forma que foi possível

hidrolisar partículas pequenas mais facilmente do que partículas grandes sendo que as camadas passivadoras formadas eram mais frágeis [66].

A moagem pode promover mudanças benéficas na microestrutura do alumínio, seja através de trincas e reentrâncias, seja destruindo a camada de óxido inicial [97]. Ao diminuir a granulometria média do pó a moagem também facilita a ruptura da camada de óxido formada durante a reação [66]. Outro efeito relevante desta técnica é a possibilidade de se adicionar metais ativadores ao alumínio formando compósitos que através do efeito de ativação anódica do alumínio dificultam o ressurgimento das camadas provenientes da oxidação [98].

3.4 Aditivos metálicos: corrosão galvânica e ativação anódica do alumínio

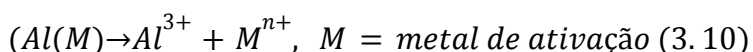
Para que ocorra a corrosão galvânica, dois ou mais metais devem ser colocados juntos tendo obrigatoriamente que possuir uma diferença de potencial de no mínimo 100 mV [98]. O metal mais eletronegativo age como o cátodo sendo oxidado e consequente corroído em meio aquoso, desta forma para a reação de hidrólise do alumínio devem ser escolhidos metais com potencial superior ao deste metal agindo assim como o catodo do sistema [99]. A taxa de corrosão aumenta conforme a diferença de potencial entre os metais do sistema, porém, a intensidade da corrosão não está ligada somente a diferença de potencial sendo influenciada também por outros fatores como possíveis fases intermetálicas e a distribuição do aditivos ao longo da matriz do alumínio [98]. A tabela 1 mostra o potencial de redução padrão de alguns metais de interesse Estes metais são os mais utilizados em pesquisas envolvendo aditivos metálicos para produção de hidrogênio verde pela reação de hidrólise, possuindo uma alta diferença de potencial de redução em relação ao alumínio de forma a servirem como pares para o processo de corrosão. Além destes metais amplamente abordados na literatura, a tabela 1 também mostra o diferencial de potencial de redução do nióbio foco deste estudo, como verificado na tabela o nióbio apresenta um diferencial superior a 100 Mv o que o qualifica para promover o efeito de ativação anódica do alumínio.

Tabela 1: Potenciais Padrão de redução de alguns metais de interesse

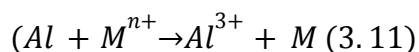
Metal	Reação Intermediária	Potencial Padrão de Redução (V)
Bi	$\text{Bi} \leftrightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^-$	0,308
Zn	$\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,762
Sn	$\text{Sn} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,130
Nb	$\text{Nb} \leftrightarrow \text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.099
Ga	$\text{Ga} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,530
Al	$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,662

Fonte: Adaptado de [100] e [101]

Um dos primeiros trabalhos envolvendo o estudo do mecanismo de ativação anódica do alumínio foi feito em 1984 por Reboul [19] e seu grupo sendo um dos trabalhos mais relevantes na área. No estudo foi proposto um mecanismo para a reação no qual o acoplamento galvânico entre o Al e os metais ativadores causou dissolução anódica, oxidando tanto o Al quanto os metais de ativação, de acordo com a equação da reação 3.10 [19].



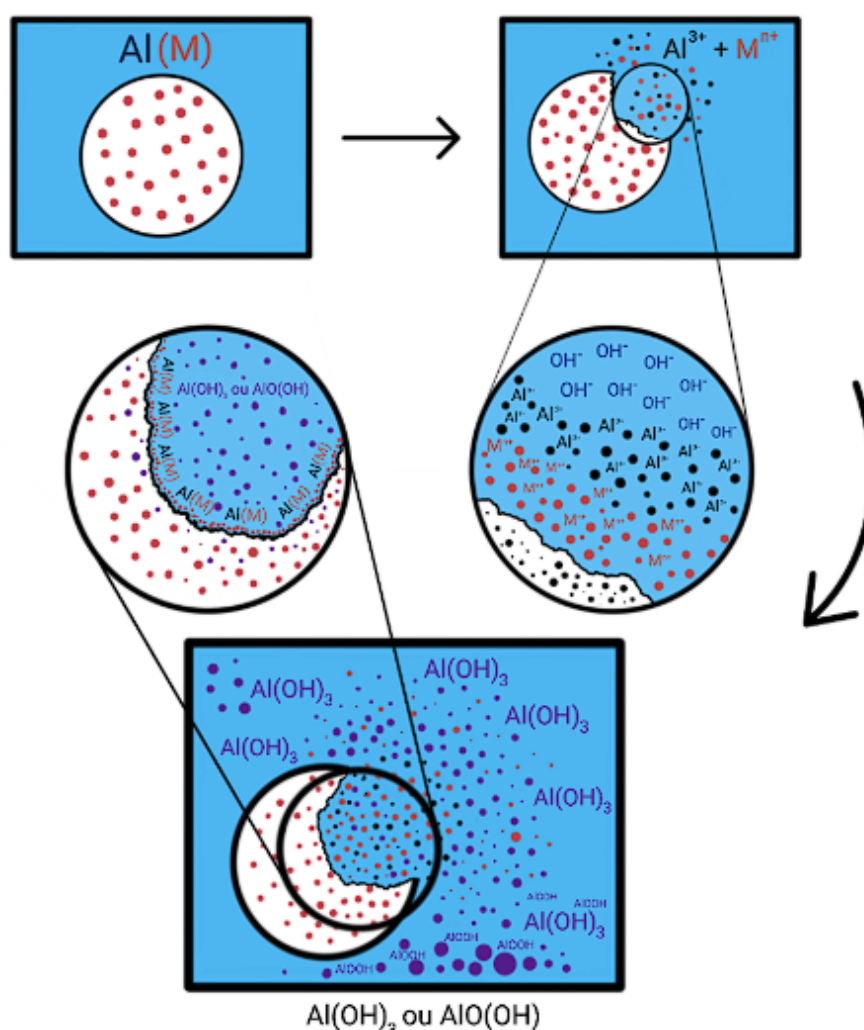
Com a continuação da reação o metal de ativação se deposita na superfície do alumínio devido a diferença de potencial de redução, formando um complexo Al-Metal, que libera íons Al para o meio, de acordo com reação 3.11 de troca eletroquímica [19].



A reação 3,11 ocorre simultaneamente às reações de produção de hidróxidos já mostradas. De forma que há uma competição entre ambos os mecanismos,

enquanto a reação entre o alumínio e o metal ativador promove a continuidade da hidrólise permitindo contato do meio com as partículas de Al, a formação de hidróxidos pode levar a passivação do material e ao fim da reação. Porém o mecanismo proposto por Rebouls *et al* [19], funciona de forma contínua com o consumo de Al se forma novamente o complexo $Al(M)$, que se dissocia em meio aquoso. Essa dissociação cria um espaço na superfície, permitindo o contato das partículas com o meio que pode formar tanto uma camada de hidróxido, quanto reagir com o íon metálico formando novamente o $Al(M)$, reiniciando o mecanismo. Para se obter a produção máxima de hidrogênio este mecanismo deve operar até que todo alumínio seja consumido [19]. O esquema presente na figura 16 ilustra o mecanismo descrito por Rebouls.

Figura 16: Esquema do mecanismo proposto por Rebouls para a ativação anódica [19]



Fonte: Adaptado de [19]

Após o trabalho de Reboul vários estudos foram feitos com o foco em entender melhor este mecanismo e sua aplicabilidade. Nos anos 1990 Carroll e Breslin [102] fizeram uma série de estudos sobre a dissolução anódica do alumínio. Em 1991 o grupo promoveu um estudo com o objetivo de avaliar como diferentes meios com íons metálicos afetam a estabilidade da camada de óxido [102]. Foram utilizadas primeiramente soluções de Cl^- , Br^- , I^- , as soluções contendo Cl^- e Br^- não promoveram grandes mudanças na camada de óxido formada por outro lado a solução contendo íons I^- apresentou um aumento na corrente gerada no sistema após 100 minutos de teste, evidenciando que a camada passivadora foi atacada. Após os testes iniciais soluções contendo íons de In^{3+} ($E^0 = -340 \text{ mV}$) e Hg^{2+} ($E^0 = +850 \text{ mV}$) foram acrescentadas após a formação e estabilização da camada de óxido após 35 minutos da adição houve aumento da corrente gerada e houveram evidências visuais que a cama havia sido atacada [102].

Outro trabalho do grupo formado por Carroll e Breslin em 1994 trabalhou com ligas de base de alumínio contendo In ou Hg, nestas ligas foi acrescentado Zn de forma a se verificar como os metais afetam a corrosão da liga. No sistema com composição Al-Zn-In, os ataque eletroquímicos foram identificados em -1020 mV ; para a liga Al-Zn-Hg em -1060 mV para o alumínio puro a corrente foi de -750 mV , indicando queda na resistência à corrosão das ligas se comparadas com o metal puro [103].

3.5 Ligas metálicas para a produção de hidrogênio verde

Neste tópico serão discutidos alguns trabalhos relevantes sobre esta rota, estudos nos quais foram pesquisados diversos aditivos metálicos, com ligas sendo fabricadas majoritariamente por moagem de alta energia com diferentes parâmetros de moagem. A tabela 2 apresenta um sumário de cada estudo e posteriormente serão discutidas as conclusões de cada trabalho.

Tabela 2: Resultado de diversas pesquisas envolvendo ligas de alumínio com aditivos metálicos para a produção de hidrogênio

Pesquisa	Aditivos presentes nos estudos	Parâmetros de moagem	Meio da reação/temperaturas	Atmosfera utilizada na reação	Volume produzido de gás H ₂ (ml/g)	Rendimento	Duração da reação (min)	Velocidade máxima de geração de H ₂ (ml/min)
Mei-Quiang <i>et al</i> (2007) [104]	Bi-10% Bi-16% Bi-20% Bi-23%	Moinho planetário 5 horas proporção bola massa 30:1	Água destilada 35° C	Atmosfera inerte de Ar	765(Bi-20%) não informado para outras amostras	-	30	Rápida (Valor não informado)
Mei-Quiang <i>et al</i> (2007) [104]	Sn-20%	Moinho planetário 5 horas proporção bola massa 30:1	Água destilada 35° C	Atmosfera inerte de Ar	110	-	-	-Lento (Valor não informado)
Mei-Quiang <i>et al</i> (2007) [104]	Bi-10%-Ga-10% Bi-10%-Sn-10% Bi-10%-In-10% Bi-10%-Zn-10%	Moinho planetário 420 rpm, 5 horas proporção bola massa 30:1	Água destilada 35° C	Atmosfera inerte de Ar	600 320 230 830	-	>30 30 >30 5	-
Mei-Quiang <i>et al</i> (2007) [104]	Bi-10%-Ga-8%-Zn-2% Bi-8%-Ga-2%-Zn-10% Bi-5%-Ga-10%-Zn-5%	Moinho planetário 5 horas proporção bola massa 30:1	Água destilada 35° C	Atmosfera inerte de Ar	510 830 940	-	5 25 -	-
Parmuzina <i>et al</i> (2008) [17]	Ga-6%-2,5%In-1% Sn-0,5%-Zn	*	Água destilada 40 °C	Atmosfera inerte de Ni	1115	99%	150	50
Mei-Quiang <i>et al</i> (2010)	Hg-10% Hg-8%-Cd-2%	Moinho planetário 420	Água destilada	Atmosfera inerte de Ar	917 1106	82% -	6 5	-

[105]	Hg-10%-Cd-3%	rpm , 5 horas	25 °C		1072	-	5	
	Hg-10%-Cd-5%	proporção bola	(Al-Hg)		1047	-	5	
	Hg-10%-Cd-10%	massa 50:1	90° C (demais ligas)		168	-	5	
Wang <i>et al</i> (2013) [106]	Ga-3%-Sn-3%	Moinho	Água da	Atmosfera	0	-	30	-0
	In-3%-Sn-3%	planetário 6	torneira	inerte de Ar	190	-	10	-30
	Ga-3%-In-3%	horas	25 °C		152	-	10	-180
	Ga-3%-In-3%-Sn-3%	proporção bola			1000	88,27%	6	-640
		massa 10:1			1100	99,23%	6	-1080
	Ga-3%-In-3%-Sn-5%				740	67,8%	6	-880
Liang <i>et al</i> (2016) [107]	Fe-10%	**	Água	Ar	875	-	400	3
	Co-50%		destilada	atmosférico	972		400	4
	Ni-20%		35 °C com agitação		1075		400	5
Du Preez <i>et al</i> (2018) [98]	In-9,5%-Sn-0,5%	Moinho	Água	Atmosfera	-	25	36	-
	In-5%-Sn-5%	planetário 1200	destilada	inerte de Ar		99	11	
	In-4%-Sn-1%	rpm, 0,5 horas	25 °C			63	20	
	In-2,5%-Sn-2,5%	proporção bola massa 30:1				83	20	
Youlcular <i>et al</i> [108]	Al 1050	***	NaOH	Ar	450	-	15	-
	Al 6013	Moinho	70 °C	atmosférico	500		15	
	Al 7075	planetário 400 rpm, 40 horas proporção bola massa 20:1			650		15	

*Mistura líquida eutética dos elementos

**Mistura dos pós metálicos manualmente sem uso de moinhos

***Ligas comerciais foram usinadas e os cavacos foram moídos nas condições relatadas

Em seu trabalho de 2007, Mei Qiang e seu grupo [104] sintetizaram diversas ligas metálicas a partir de metais como Ga, In e Sn e Zn elementos com baixo ponto de fusão e potenciais padrão de redução significativamente distintos em relação ao alumínio. Os pesquisadores produziram pós metálicos contendo um, dois ou três desses elementos como aditivos, em proporções variadas, visando investigar a influência da composição e da adição de múltiplos componentes na reação de hidrólise do alumínio sendo a mistura Bi-Zn tendo maior sucesso em quebrar a camada passivadora [104].

O metal que apresentou melhor efeito para as condições da tabela 2 foi o Bi sendo que este metal se deposita na superfície do Al formando uma amálgama de Al-Bi, gerando sítios ativos que aumentam a reatividade do Al. Este efeito aumenta proporcionalmente ao incremento no teor de Bi [104]. Zn foi o único metal adicionado ao sistema Al-Bi que melhorou a reação, visto que a liga Al-Sn apresenta maior atividade termodinâmica, pois mantém um estado metaestável, além de que o Sn também é capaz de reduzir rapidamente a tensão superficial do Al [109].

Parmuzina e seu grupo [17] em 2008 utilizaram de uma mistura eutética de metais de baixo ponto de fusão contendo Ga, In, Zn e Sn, resultando em altos rendimentos e velocidades de reação de hidrólise do alumínio. Para os autores este efeito se deu pela ativação do alumínio metálico através do ataque da mistura aos contornos de grão do alumínio, promovendo ruptura dos contatos inter cristalinos e na formação de pós monocristalinos de alumínio revestidos por uma película do eutético [17].

Em 2010 Mei Qiang e seu grupo [105] estudaram o efeito de metais com baixo ponto de fusão, dessa vez o foco do estudo foi o Hg tanto como único aditivo quando em conjunto com Cd, de forma geral o estudo mostrou que a adição do Cd promoveu perdas gigantes no rendimento da reação em temperatura ambiente não havendo produção de gás hidrogênio. Porém ao se aumentar a temperatura para 89 °C o efeito foi benéfico aumentando a produção de H₂. Isto ocorreu pois, o cádmio é imiscível no alumínio, mas forma solução sólida com o mercúrio ou o intermetálico CdHg₂. O Cd adicionado reduz a dispersão do Hg na matriz de alumínio reduzindo a reatividade do sistema. Em temperaturas mais altas há dissociação tanto da solução quanto do intermetálico possibilitando a melhor dispersão do mercúrio na matriz beneficiando a ativação anódica, facilitando a reação de hidrólise [110].

Wang *et al* em 2013 [106] buscaram entender o papel do Ga, In e Sn como aditivos metálicos na reação de hidrólises. Para sistemas binários (Al + um aditivo)

não houve reação com nenhum aditivo para as condições propostas na tabela 2. Se tratando de sistemas ternários (dois aditivos) houve a produção de hidrogênio devido a dois efeitos observados nas ligas. Nas misturas que apresentam o Ga o metal age formando uma película líquida recobrando o alumínio, de forma que durante a moagem esta película causa a fragilização do sistema [111]. Este efeito gera fraturas que expõem a superfície do alumínio melhorando a reação [106]. Nos sistemas que continham In e Zn durante a moagem ocorreu o surgimento dos intermediários In_3Sn , e InSn que protegem a matriz de alumínio dificultando o efeito de passivação. Na liga contendo todos os três aditivos (Ga, In e Sn) ambos efeitos ocorriam justificando a maior produção [106].

Ferro, cobre e níquel foram os aditivos metálicos estudados por Liang e seu grupo em 2016 [107] apenas sistema binários foram testados sendo os pós misturados sem uso de um moinho. Apesar do longo tempo de indução (1,4h a 2,7h) todos os conjuntos produziram hidrogênio tendo o Co como aditivo com melhores resultados. O início da reação se deu pela formação de micropilhas galvânicas que foi facilitada pela aderência dos pós à matriz devido às suas propriedades magnéticas [107].

No estudo de Du Preez *et al* em 2018 [98], o grupo investigou sistemas ternários tendo Sn e In como metais de adição. Tais aditivos mostraram grande influência na reação ao promover a disrupção da camada passivadora através do efeito galvânico, estando bem distribuídos tanto da superfície quanto no interior da matriz de alumínio. Houve formação dos intermetálicos AlSn , Sn_4In SnIn_3 que também influenciaram positivamente na velocidade da reação sendo que sua formação é parcialmente controlada pela razão molar de In/Sn. De forma geral a reação de hidrólise é muito sensível à quantidade de aditivos utilizados sendo necessários mais estudos para desenvolvimento de ligas mais eficientes [98].

Todos estudos mostrados fabricaram as ligas a serem hidrolisadas feitas por moagem de alta energia, porém em 2021 Yuncular e seu grupo [108] trabalharam com ligas comerciais do setor aeronáutico verificando a possibilidade da reciclagem de tais ligas pelo processo de hidrólise. As ligas testadas foram Al 1050, Al 6013 e Al 7075, para o teste as ligas foram usinadas ocorrendo posteriormente a moagem dos cavacos [108].

Reações foram feitas em diferentes temperaturas tanto com o pós quanto com os cavacos. Temperaturas mais altas e maior área superficial melhoram a

velocidade e rendimento da reação [108]. Se tratando dos elementos de liga, a liga Al 7075 se destacou, tendo como elementos principais cobre, magnésio e zinco que possuem alta diferença de potencial de redução em relação ao alumínio e maior diferença em comparação aos elementos presentes nas outras ligas utilizadas no estudo [108].

Avaliando estes estudos nota-se como a maioria dos trabalhos focam em metais que apresentam grandes potenciais de redução em relação ao alumínio, carecendo de estudos utilizando de outros aditivos metálicos. Outra característica evidente é a dificuldade de se comparar os resultados obtidos, seja pela dependência dos resultados ao processamento de cada material ou seja pelo fato de os estudos apresentarem os resultados de forma diferente. Enquanto alguns apresentam o rendimento da reação, outros apresentam a quantidade de hidrogênio gerada sendo que ambos parâmetros variam de acordo com a pressão e temperatura atmosférica local. Além disso, a velocidade da reação parâmetro relevante para possíveis aplicações práticas não é mostrada em alguns dos estudos. Outro ponto que merece atenção é que os estudos que obtiveram grandes rendimentos (superiores a 90%) fizeram a moagem, armazenamento e reação de hidrólise em atmosfera livre de oxigênio, fator que acarretaria custos adicionais em uma aplicação prática.

3.6 Sistema alumínio-nióbio

Este tópico abordará alguns pontos relevantes sobre o sistema alumínio-nióbio, foco principal deste abordando na área envolvendo a técnica de metalurgia do pó.

O nióbio é um metal que atraiu bastante interesse nos últimos anos, principalmente no Brasil, que concentra mais de 95% das reservas conhecidas do material, sendo responsável por 89% da produção deste minério [111]. O nióbio é um material refratário com temperatura de fusão em torno de 2450 °C, densidade de 8,57 g/cm³ e massa atômica de 92,906 g/mol [112].

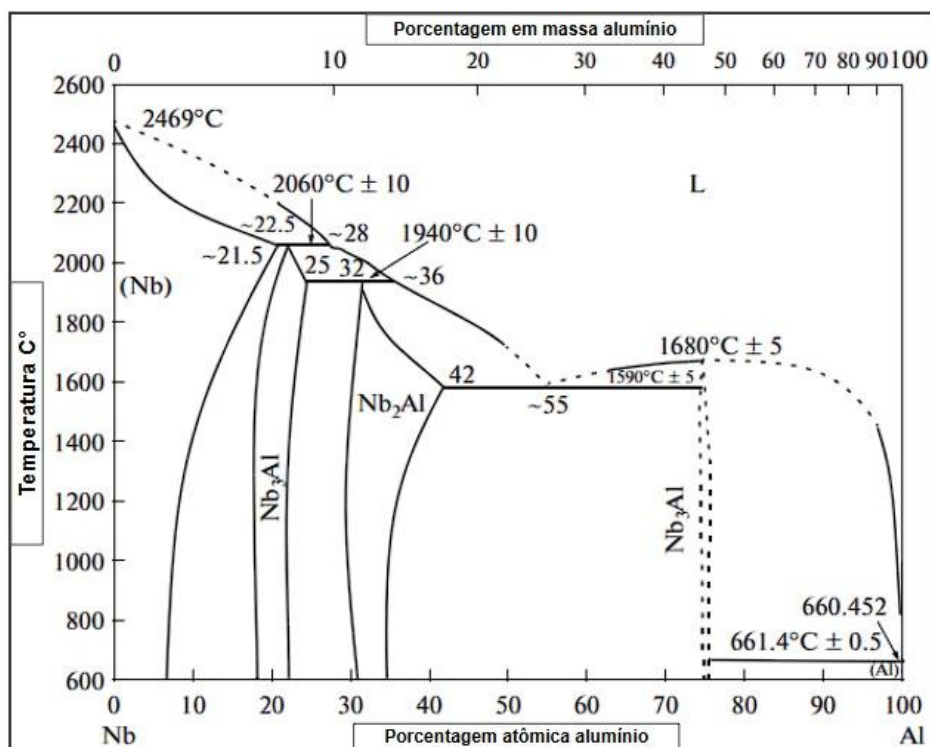
Seu uso vem aumentando recentemente, sendo descobertos novas funcionalidades para o material, atualmente o maior uso do nióbio é como aditivo em ligas de aço estruturais utilizadas principalmente na indústria automotiva e construção civil gerando ligas com boa resistência mecânica e boa resistência à

corrosão. Além disso, os óxidos de nióbio são usados na produção de vidros, baterias e catalisadores químicos [113].

3.6.1 Ligas Al-Nb obtidas via metalurgia do pó

A fabricação de ligas binárias alumínio-nióbio não é comum visto que o nióbio tem sua aplicação em ligas à base de ferro ou em ligas multicomponentes. Porém em 1996 um estudo feito por Peng e Suryanarayana [114], teve como objetivo avaliar ligas de alumínio-nióbio em diferentes composições, todas produzidas por metalurgia do pó. O processo de moagem foi o mesmo para todas composições foram fabricadas 10 ligas com 15, 25, 33,3; 50, 60, 65, 70, 75, 85, e 90% de alumínio em massa atômica respectivamente, esses valores foram escolhidos pois estavam no limiar de formação de intermetálicos. Foi utilizado um moinho do tipo SPEX 8000 com um proporção massa-bola de 1:10 toda moagem foi feita em atmosfera controlada de argônio, durante a moagem foram retiradas amostras de tempos em tempos para averiguação das fases formadas [114]. A figura 17 mostra o diagrama Alumínio-Nióbio, porém a moagem de alta energia tem como característica promover o aparecimento de fases em condições não previstas no diagrama.

Figura 17: Diagrama de fase sistema Alumínio-Nióbio



Fonte: Adaptado de [115]

Embora o diagrama de fases presente na figura 17 indique a possibilidade de formação de intermetálicos apenas em porcentagem de alumínio inferiores a 80%, devido às propriedades da moagem de alta energia, e sua capacidade de aumentar os limites solubilidade da mistura, intermetálicos foram formados acima deste limiar assim como foram constatadas soluções sólidas muito acima da solubilidade em condições ambientais [114].

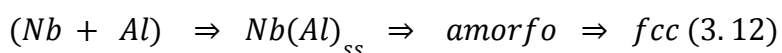
Tabela 3: Limites de solubilidade atingidos pela Moagem para o sistema Al-Nb

Solubilidade do soluto(%at)			
Solvente	Soluto	Equilíbrio em temperatura ambiente	Equilíbrio encontrado no estudo
Al	Nb	0,0065	15
Nb	Al	<6	60

Fonte: Adaptado de [114]

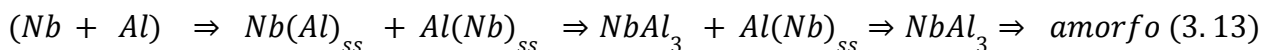
A tabela 3 mostra como o processo de moagem pode gerar soluções que seriam inviáveis para outras rotas de fabricação. Se tratando das fases formadas no estudo vale a pena destacar 3 proporções 50%, 75% e 90% de alumínio em massa atômica, pois retratam bem a evolução do sistema.

Para a proporção 50-50 a solução sólida é formada em apenas 5 horas de moagem, com o prosseguimento do processo tem se amorfização da mistura que se inicia com 15 horas e termina com 35 horas. Com 35 horas de moagem há o aparecimento de um fase de estrutura fcc. Nesta configuração não foram encontrados intermetálicos no sistema [114]. A equação 3.12 mostra e sumariza este processo.

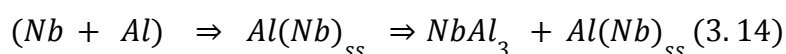


No sistema 75-25% com 5 horas de moagem têm-se a formação de duas soluções sólidas: uma na qual o nióbio é o soluto e outra na qual o alumínio é o soluto. Com 15 horas do processo tem a formação do intermetálico NbAl₃ conjuntamente com a solução de Al-Nb com 17,5 horas do processo todo o material

é composto pelo intermetálico e com 40h de moagem tem-se a amorfização da mistura a equação 3.13 sumariza este processo [114].



Para a proporção 90-10% com 18 horas ocorre a formação da solução sólida Al-Nb, com o prosseguimento da moagem tem-se com 25 horas o aparecimento do intermediário $NbAl_3$ em conjunto com a solução sólida Al-Nb sem ocorrer a amorfização do sistema esse processo é mostrado na equação 3.14 [114].



Após 5 horas de moagem, Peng *et al* executaram um tratamento térmico nos pós com o objetivo de formar o intermetálico Nb_2Al , já que na moagem apenas o $NbAl_3$ foi formado. O tratamento foi feito das 2h à 825 °C. A tabela 4 mostra os resultados do processo.

Tabela 4: Estruturas formadas ao fim de 5h de moagem e após tratamento térmico para diferentes proporções atômicas de alumínio

Composição (%at)	Fases pós 5h moagem	Fases pós tratamento térmico
Nb-15 pct Al	$Nb(Al)_{ss}$	$Nb_3Al + Nb(Al)_{ss}$
Nb-25 pct Al	$Nb(Al)_{ss}$	Nb_3Al
Nb-33,3 pct Al	$Nb(Al)_{ss}$	$Nb_3Al + Nb_2Al$
Nb-50 pct Al	$Nb(Al)_{ss}$	$Nb_3Al + Nb_2Al$
Nb-60 pct Al	$Nb(Al)_{ss}$	$Nb_3Al + Nb_2Al$
Nb-65 pct Al	$Nb(Al)_{ss}$	$Nb_3Al + Nb_2Al$
Nb-70 pct Al	Nb + Al	$Nb_3Al + Nb_2Al$
Nb-75 pct Al	$NbAl_3$	$Nb_3Al + Al(Nb)_{ss}$
Nb-85 pct Al	$Al(Nb)_{ss}$	$Nb_3Al + Al(Nb)_{ss}$
Nb-90 pct Al	Nb + Al	$Nb_3Al + Al(Nb)_{ss}$

Fonte: Adaptado de [114].

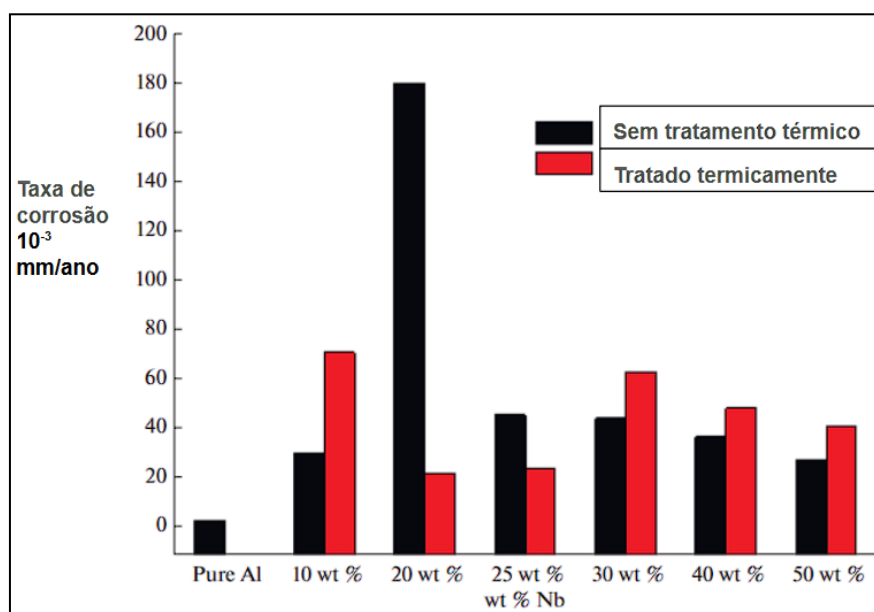
Peng e Suryanarayana descobriram que para as condições adotadas a moagem não forneceu energia suficiente para a formação do intermetálico Nb_2Al que só foi possível com o tratamento térmico. Mas de forma geral esta rota possibilitou um grande aumento do limite de solubilidade da mistura além da formação de intermetálicos [114].

3.6.2 Análise eletroquímica ligas Al-Nb

Ao se tratar das propriedades eletroquímicas da liga Al-Nb um estudo feito por Layachi *et al* em 2022, teve como objetivo analisar a influência da quantidade de nióbio na resistência à corrosão deste sistema. As ligas foram fabricadas por fusão por indução de alta frequência utilizando-se como equipamento LinnTherm 600 (300 kHz) com potência de 6 kW em vácuo primário. Após a fusão as ligas sofreram tratamento térmico em ar atmosférico na temperatura de 500 °C com resfriamento em ar por 60 minutos. Diversos testes foram realizados comparando o sistema com e sem tratamento térmico para diferentes composições da liga. Para os testes de corrosão meio salino com NaCl foi utilizado (3,5g/L) [116].

Um dos resultados mais relevantes do estudo presente na figura 18 foi a medida da corrosão sofrida por cada liga em mm/ano essa medida mostra de forma clara o efeito do nióbio como aditivo.

Figura 18: Taxa de corrosão para diferentes porcentagem de Nb na liga Al-Nb com e sem tratamento térmico



Fonte: Adaptado de [116]

Layachi e seu grupo concluíram que em ambas as ligas (tratadas e não tratadas) houve aparecimento da fase Al_3Nb fase que inibe o processo corrosivo principalmente em ligas com grande quantidades de nióbio (maior que 40%). Este intermetálico disperso na matriz de solução sólida $\alpha\text{-Al}$ (CFC) bloqueia os locais potenciais para a formação de corrosão por pites, que seria extremamente prejudicial ao material. Esse efeito preventivo é ainda mais evidente quando o teor de nióbio é elevado [116].

Já o tratamento térmico teve como papel a mudança na distribuição e volume das fases intermediárias o que por sua vez pode reduzir a taxa de corrosão [116].

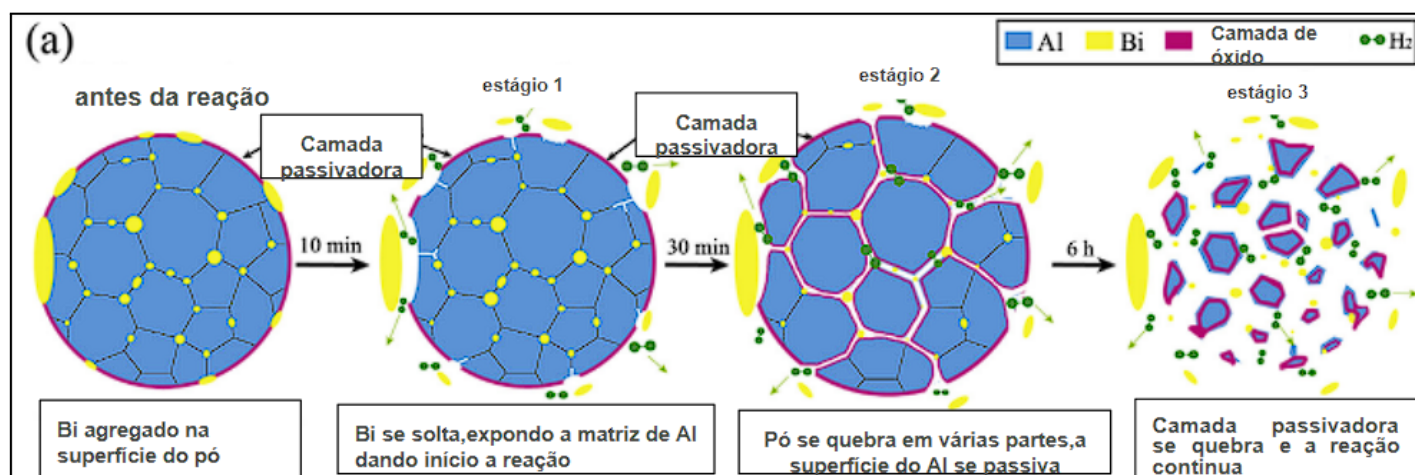
3.7 Papel do bismuto como aditivo na reação de hidrólise

O bismuto é um metal utilizado em diversos estudos sobre hidrólises de ligas de alumínio para a produção de hidrogênio, devido ao seu alto potencial de redução, cerca de 0,308 V, propiciando uma alta diferença em relação ao alumínio (-1,662 V). Como este metal foi utilizado neste estudo em conjunto com o nióbio e sendo que na literatura não foram encontrados sistemas com estes dois aditivos para esta aplicação, torna-se importante analisar ao menos como este metal age em conjunto com o alumínio.

Em 2017 Liu *et al* [117], elaboraram um estudo com o objetivo de analisar microestruturalmente o papel do bismuto como aditivos. Foi preparada uma liga, por atomização, na qual foi misturado pó de alumínio e bismuto os materiais foram fundidos por fusão por indução e, em seguida, atomizados por um fluxo de gás argônio sob alta pressão (5 a 8 MPa). A liga produzida tinha 20% em massa de bismuto. Os pós foram mantidos em atmosfera inerte até atingirem temperatura ambiente e foram armazenados em cápsulas plásticas. As hidrólises foram realizadas em água pura utilizando 0,35 gramas de pó, sendo as reações realizadas em diversas temperaturas [117].

Ao fim do estudo Liu e seu grupo concluíram que o bismuto forma uma estrutura incompleta do tipo núcleo/casca na qual o Bi se agrega na superfície e nos contornos de grão do Al, rompendo as camadas de passivação formadas na superfície do alumínio [117]. A figura 19 desenvolvida por Liu e seu grupo mostra de forma esquemática como o bismuto age facilitando a reação de hidrólise.

Figura 19: Diagrama esquemático sistema Alumínio - Bismuto reagindo com água destilada à 30 C°



Fonte: Adaptado de [117]

Este efeito em conjunto com o efeito com a ativação anódica [17] mostra como este metal age aumentando a eficiência da reação, dificultando a formação da camada passivadora.

Ao fim da revisão bibliográfica nota-se que embora seja nova a rota de produção de hidrogênio pela hidrólise de ligas de alumínio possui enorme potencial, porém devido a sua baixa maturidade tecnológica ainda enfrenta desafios como aplicabilidade e formas eficientes de melhorar o rendimento da reação. Neste sentido diversos aditivos vêm sendo testados porém ainda existem dúvidas sobre a efetividade de tais aditivos e sua influência na reação demandando mais estudos sobre o tema.

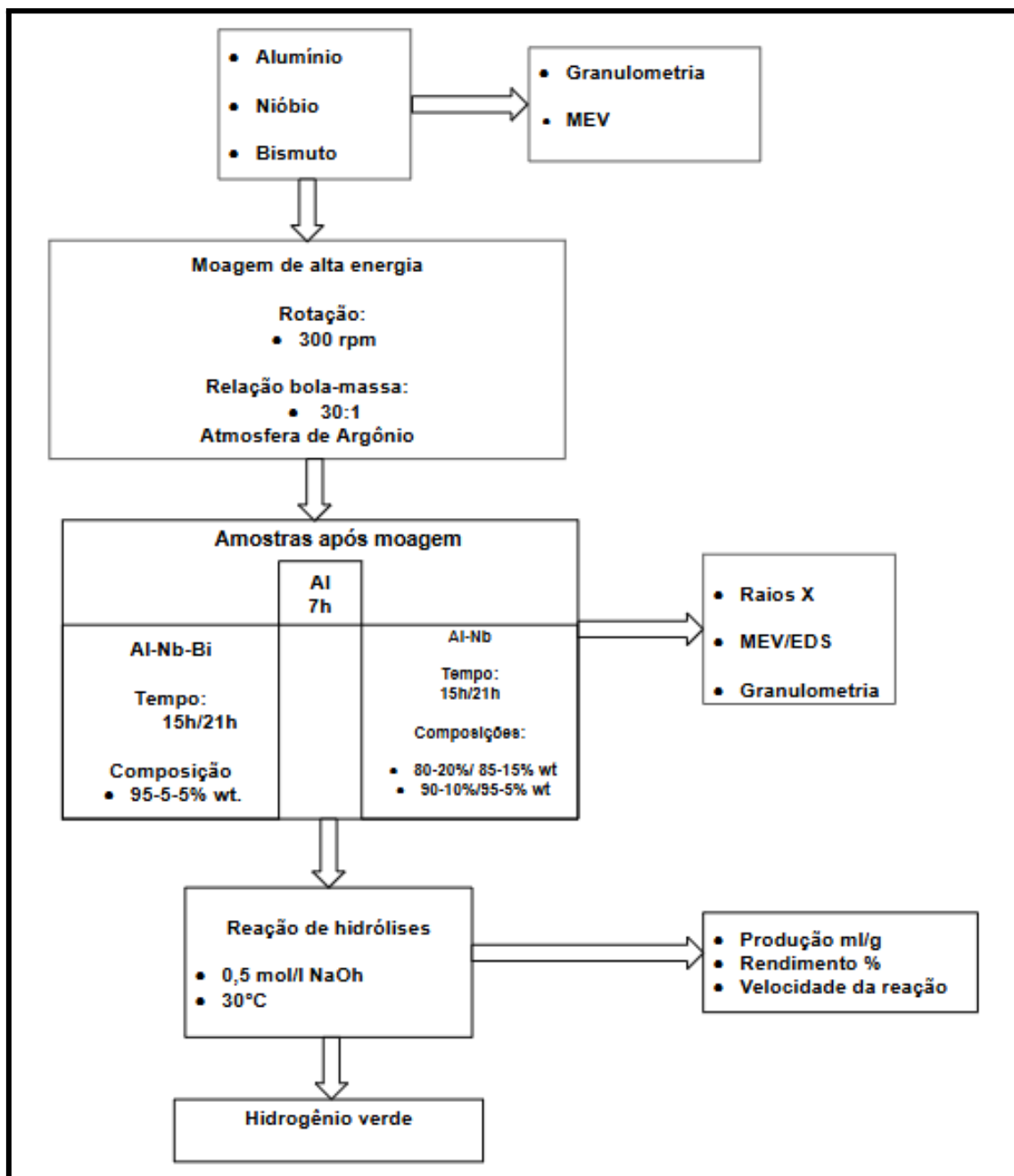
Se tratando de aditivos metálicos e ligas fabricadas para a produção de hidrogênio, diversos metais ainda precisam ser melhor avaliados dado que boa parte das pesquisas foca em metais com grande diferencial de potencial de redução em relação ao alumínio. E mesmo para estes materiais a composição de cada liga e os parâmetros de produção ainda não foram totalmente otimizados.

Os resultados obtidos também são um ponto de atenção na literatura pois alguns artigos não levam em consideração o vapor de água produzido levando a resultados incorretos. Além disso, como mostrado na tabela 2, a forma de apresentação dos resultados da hidrólise também não é padronizada, o que leva a uma dificuldade de comparação de resultados.

4. Materiais e método

Neste trabalho foram estudadas misturas alumínio/nióbio e misturas alumínio/nióbio/bismuto para produção de hidrogênio verde por hidrólise. Além da mistura, o alumínio em pó puro também teve sua geração avaliada para efeito comparativo. Para o sistema Al/Nb foram preparadas 4 misturas que representam Al-xNb ($x=5, 10, 15$ e $20\%Nb$) que foram moídas nos tempos de 15 horas e 21 horas. Para os sistema Al/Nb/Bi foi feita a mistura em uma composição Al-xNb-xBi ($x=5$), sendo também moídas nos tempos de 15 horas e 21 horas. O pó de alumínio puro foi moído no tempo de 7 horas, sendo também avaliado o pó como recebido. Todas as amostras foram moídas em um moinho planetário com proporção massa bola de 1:30, atmosfera inerte de argônio na velocidade de 300 rpm. Em seguida tais misturas passaram pela reação de hidrólise para a produção de hidrogênio, tal reação ocorreu em aparato montado para este estudo, tendo as reações ocorrido em meio aquoso de NaOH 0,5 mol por litro. O esquema presente na figura 20 sumariza o método utilizado neste estudo.

Figura 20 : Diagrama esquemático do métodos utilizado neste estudo



Fonte: Autor

4.1 Moagem de alta energia

A etapa de moagem foi conduzida em um moinho planetário da marca *Yangzhou Noah* no Laboratório de Processos de Fabricação da Universidade Federal de Itajubá campus Itajubá. A moagem teve como agente controlador de processo (PCA) o ácido esteárico em 2 % da massa dos pós [114], tendo como meio o argônio para evitar oxidação nas misturas. Esferas de aço cromo nos tamanhos 4

mm 8 e 12 mm igualmente distribuídas em peso. O processo de moagem ocorreu com pausas de 10 minutos a cada uma hora de funcionamento do equipamento com mudança no sentido de rotação, o tempo de 10 minutos de pausa é o mais encontrado na literatura ao se trabalhar com alumínio em pó. Ao fim do processo os jarros contendo a mistura foram colocados em um *freezer* onde ficaram por 24 horas, este procedimento foi necessário para evitar problemas decorrentes da alta piroforicidade do alumínio. Ao se colocar a mistura no *freezer* se diminui a energia do sistema permitindo o manuseio das amostras de forma segura. O tempo de 24 horas foi adotado devido a experiências do autor no laboratório onde o tempo se mostrou efetivo para evitar acidentes e perdas dos pós

4.1.1 Escolha dos parâmetros de moagem

A escolha dos tempos de 15 e 21 horas se baseou no artigo de Suryanarayana *et al* de 1996 [114]. Devido a escassez bibliográfica do sistema Al-Nb na metalurgia do pó, este trabalho se destaca por ser uma das poucas fontes que abordam o uso do nióbio neste sistema em quantidades consideráveis. Abrangendo uma enorme gama de composições e tempos de moagem sendo por esse motivo utilizado como ponto de partida para a escolha dos parâmetros de moagem.

O artigo de Suryanarayana *et al* utiliza um moinho SPEX 8000 com uma proporção massa bola de 1:10, além de em seu estudo Suryanarayana trabalhou com proporção em massa atômica ao contrário deste trabalho que utilizou como referência proporção em massa absoluta. Neste estudo, com objetivo de se entender de que forma o sistema Al-Nb se comporta em diferentes condições optou-se um moinho planetário que possui menor energia que o moinho SPEX, porém operando com a proporção massa bola 3 vezes maior. A manutenção de tempos semelhantes entre os dois trabalhos possibilitou uma base comparativa entre este estudo e a literatura disponível sobre o tema.

O tempo de 7 horas para a moagem do pó de alumínio puro foi escolhido por estar presente na literatura como no artigo de RAZAVI-TOUSI [97]. Este estudo mostra que 7 horas de moagem em moinhos planetários obtém o maior custo benefício em termos de produção de hidrogênio e gastos de energia com o processo de moagem.

4.1.2 Escolha das composições da liga Al-Nb

. A escolha das composições utilizadas neste estudo foi motivada por uma análise na literatura sobre o tema, na qual para estudos envolvendo aditivos metálicos na produção de hidrogênio a porcentagem em massa de alumínio não é inferior a 80% na maioria dos trabalhos encontrados [104-106]. Outra razão foi o trabalho de Layachi *et al* , 2022 [116] no qual foi mostrado que para valores até 20% em massa para sistemas o nióbio pode aumentar a corrosão do alumínio.

4.1.3 Escolha das composições da liga Al-Nb-Bi

O bismuto foi escolhido devido a sua alta diferença de potencial de redução em relação ao alumínio, tendo sua eficácia comprovada no aumento da eficiência na reação de hidrólise [104]. A composição escolhida de 5% Bi 5% Nb e 90% Al estes valores foram escolhidos baseados na literatura na qual menores quantidades de bismuto apresentaram melhores resultados [104,117].

4.1.4 Catalogação das amostras

Consequente ao processo de moagem as amostras foram catalogadas segundo os dados presentes na tabela 5, esta nomenclatura será usada no restante do trabalho para se identificar cada conjunto, sendo que os dígitos numéricos representam a quantidade de alumínio no sistema seguido das siglas dos elementos presentes na mistura.

Tabela 5 : Composição das amostras avaliadas no estudo

Tempo de moagem (h)	Percentual em massa (%)			Sigla
	Alumínio	Nióbio	Bismuto	
0	100	-	-	100Al
7	100	-	-	100Al (7H)
15	95	5	-	95AlNb(15H)
21	95	5	-	95AlNb(21H)
15	90	10	-	90AlNb(15H)
21	90	10	-	90AlNb(21H)
15	85	15	-	85AlNb(15H)
21	85	15	-	85AlNb(21H)
15	80	20	-	80AlNb(15H)
21	80	20	-	80AlNb(21H)
15	90	5	5	90AlNbBi(15H)
21	90	5	5	90AlNbBi(21H)

Fonte: Autor

4.2 Técnicas de Caracterização utilizadas nas misturas

4.2.1 Difração de Raios X

As amostras obtidas foram devidamente caracterizadas com uso de difratograma de raios x (DRX) da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro no laboratório Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Unifei. Para o ensaio foram usados como parâmetro radiação Cu K α , tendo como parâmetros para o teste ângulo de varredura de 20 a 90 graus, passo 0,02 graus e tempo de 2 segundos por passo. Como se tratam de pós não há necessidade de preparação adicional das amostras o pó é despejado em um fita adesiva especial de carbono que é colocada diretamente para análise na máquina.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura/Eds

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento da marca Zeiss®, modelo EVO/MA15, também no LCE da Unifei, com imagens nas ampliações de 200x, 500x e 1000x. Também foram feitas análises utilizando o módulo de EDS XFlash 6|100 da marca Bruker para análises semi quantitativas da composição de cada liga. A preparação da amostra segue o mesmo padrão da realizada para os testes de difração de Raios X.

4.2.3 Análise granulométrica

As análises granulométricas foram feitas no equipamento da *Microtrac* modelo S3500, presente no LCE da Unifei, utilizado na caracterização das matérias primas e das misturas, de forma a se obter a distribuição volumétrica das amostras. Todo processo de medida seguiu o padrão descrito pelo fabricante do equipamento para pós metálicos.

4.3 Hidrólise das ligas de alumínio

4.3.1 Preparação da solução NaOH

Para a solução de NaOH foi utilizado hidróxido de sódio da marca *Synth*, com pureza analítica, ou seja, superior a 99% na concentração de 40g/mol. As soluções foram feitas com água destilada sempre se produzindo 500 ml de solução 0,5 mol por litro utilizando-se de um balão graduado para assegurar precisão.

4.3.2 Hidrólise das misturas

Para a reação de hidrólise foi montada uma bancada semelhante à utilizada em diversos estudos encontrados na literatura [62,119-120]. Esta bancada está presente na figura 21 sendo composta por:

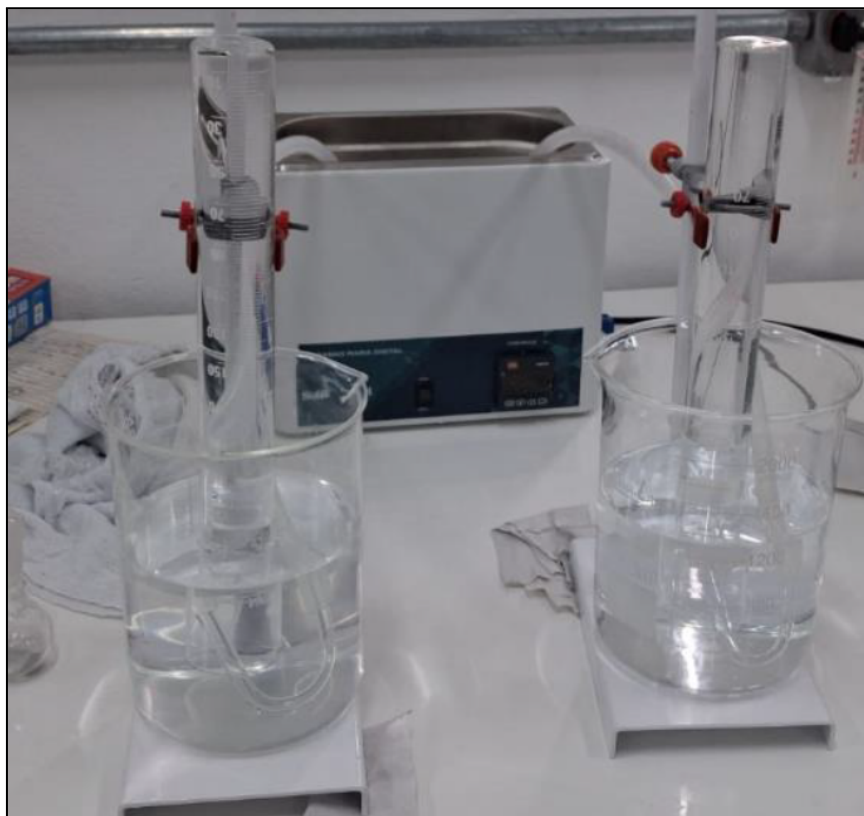
- 01 Equipamento de banho-maria marca modelo;

- 01 Béquer de vidro com capacidade máxima de 2 litros;
- 01 Balão de reação de vidro com capacidade máxima de 100 ml;
- 01 Proveta de vidro graduada de 250 ml;
- 01 Tubo de vidro em L;
- 01 Garra metálica ;
- 01 Suporte metálico de apoio;
- 01 Tubo de vidro em U;
- 01 Rolha de borracha;
- 01 Mangueira de borracha

Para a execução do processo de hidrólise a seguintes etapas eram:

- 1- Após a moagem dos pós, era feita a pesagem (entre 0,15 e 0,20 gramas) dos pós dentro do balão de reação, utilizando uma balança de precisão marca, modelo e precisão.
- 2- Neste balão de reação era vertida 60 ml da solução de NaOH de 0,5 mol/l que ficava em banho-maria a 30°C.
- 3- Em seguida o balão de reação era fechado com uma rolha que estava conectada à mangueira através do tubo em L
- 4- Em sua outra extremidade a mangueira era conectada a proveta de medição pelo tubo em U
- 5- Com o início da reação de hidrólise anotava-se o volume gerado na proveta graduada e a altura da coluna de água com auxílio de um régua paralela à proveta. As medidas foram anotadas de acordo com:
 - a) Alumínio puro, alumínio/nióbio e a mistura de alumínio nióbio bismuto a cada 30 segundos nos primeiros 5 minutos, e a cada 60 segundo até 10 minutos (fim da reação). Sendo todas medidas realizadas com cronômetro.
 - b) Alumínio conforme recebido seguia o mesmo processo anterior até 10 minutos de reação, dos 10 aos 20 minutos dados eram coletados a cada 2 minutos após esta marca medidas eram feitas a cada 5 minutos até o fim da reação. Sendo todas medidas realizadas com cronômetro.

Figura 21: Aparato utilizados nas reações de hidrólise



Fonte: Autor

4.3.3 Cálculo do hidrogênio produzido e devidas correções

Com o processo descrito foram adquiridos dois parâmetros: volume de gás gerado e altura da coluna de água correspondente. Porém tais valores precisavam ser corrigidos para as condições de temperatura e pressão locais, além de considerar que parte do gás produzido é composto por vapor de água gerado pela evaporação da água presente na proveta, necessitando assim correções para aquisição de dados mais precisos. Tais correções foram feitas utilizando-se as equações a seguir [121]:

$$P_{amb} = P_{sis} \quad (4.1)$$

$$P_{amb} = P_{col\ H_2O} + P_{H_2} + P_{vap} \quad (4.2)$$

$$P_{col\ H_2O} = d \cdot h \cdot g \quad (4.3)$$

$$\frac{P_{H_2} \cdot V_{H_2}}{T_{amb}} = \frac{760 \cdot V_{H_2\text{corrigido}}}{273} \quad (4.4)$$

Onde:

P_{amb} = Pressão ambiente

P_{sis} = Pressão no sistema

$P_{col\ H_2O}$ = Pressão da coluna de água

P_{H_2} = Pressão do gás hidrogênio

P_{vap} = Pressão do vapor de água

V_{H_2} = Volume do gás hidrogênio

T_{amb} = Temperatura ambiente[K]

$V_{H_2 corrigido}$ = Volume de hidrogênio

corrigido

g = Gravidade

d = Densidade da água

h = Altura medida da coluna da água

Com estas equações foi obtido a quantidade total de gás hidrogênio produzido.

4.3.4 Cálculo dos parâmetros utilizados no estudo

Com a produção de gás hidrogênio e o tempo devidamente adquiridos foram calculado o rendimento da reação assim como a sua velocidade instantânea.

4.3.4.1 Rendimento da reação de hidrolise

O rendimento da reação é calculado pela seguinte equação :

$$\left(\frac{V_{H_2 corrigido}}{V_{H_2 teórico} * Q} \right) * 100 \quad (4.5) \quad \text{Onde :}$$

$V_{H_2 corrigido}$ = Volume de hidrogênio corrigido (ml)

$V_{H_2 teórico}$ = Volume teórico de hidrogênio gerado

por 1g de alumínio(ml) presente na literatura.

Q = Massa de Al presente na amostra(g)

4.3.4.2 Velocidade instantânea da reação

A velocidade instantânea da reação é medida pela seguinte equação:

$$Vel_{inst} = \frac{\Delta Vol}{\Delta t} \quad (4.6) \quad \text{Onde:}$$

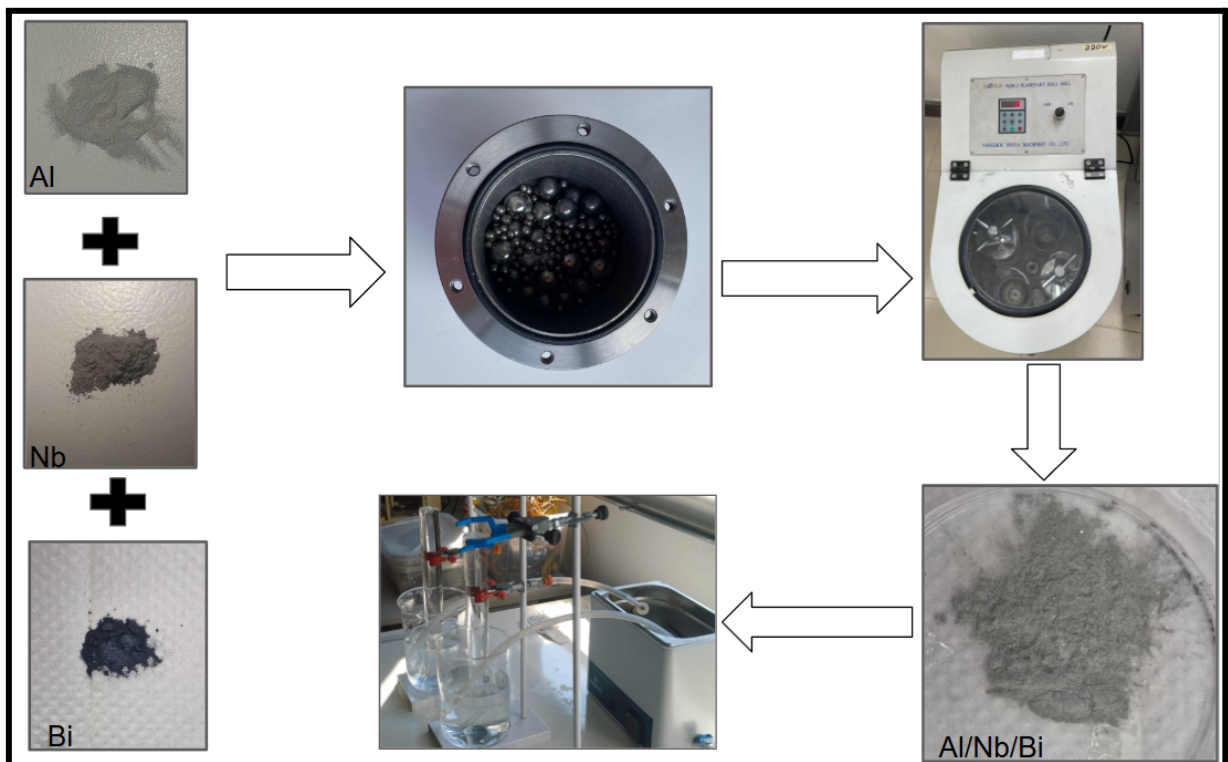
Vel_{inst} = Velocidade para o intervalo(ml/min)

ΔVol = Diferença volume entre os intervalos(ml)

Δt = Diferença de tempo entre os intervalo(min)

Após os cálculos destes parâmetros foram plotados os devidos gráficos para a análise da reação. A figura 22 apresenta um fluxograma que sintetiza todo procedimento experimental executado.

Figura 22: Fluxograma do método utilizado no trabalho



Fonte: Autor

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos pós base

Neste trabalho foram utilizados três pós elementais, alumínio, nióbio e bismuto de modo que diversos sistemas foram fabricados via moagem de alta energia. O pó de alumínio utilizado neste trabalho foi cortesia do professor Dr Fábio Gatamorta, que utilizou o material em sua tese de doutorado. Este pó de nome comercial Atomex 80 foi fabricado através do processo de atomização pela empresa *Mextra S/A*. A tabela 6 mostra a composição química do pó de alumínio utilizado, sendo as informações retiradas da tese do professor Dr Fábio Gatamorta.

Tabela 6: Composição química pó de alumínio utilizado

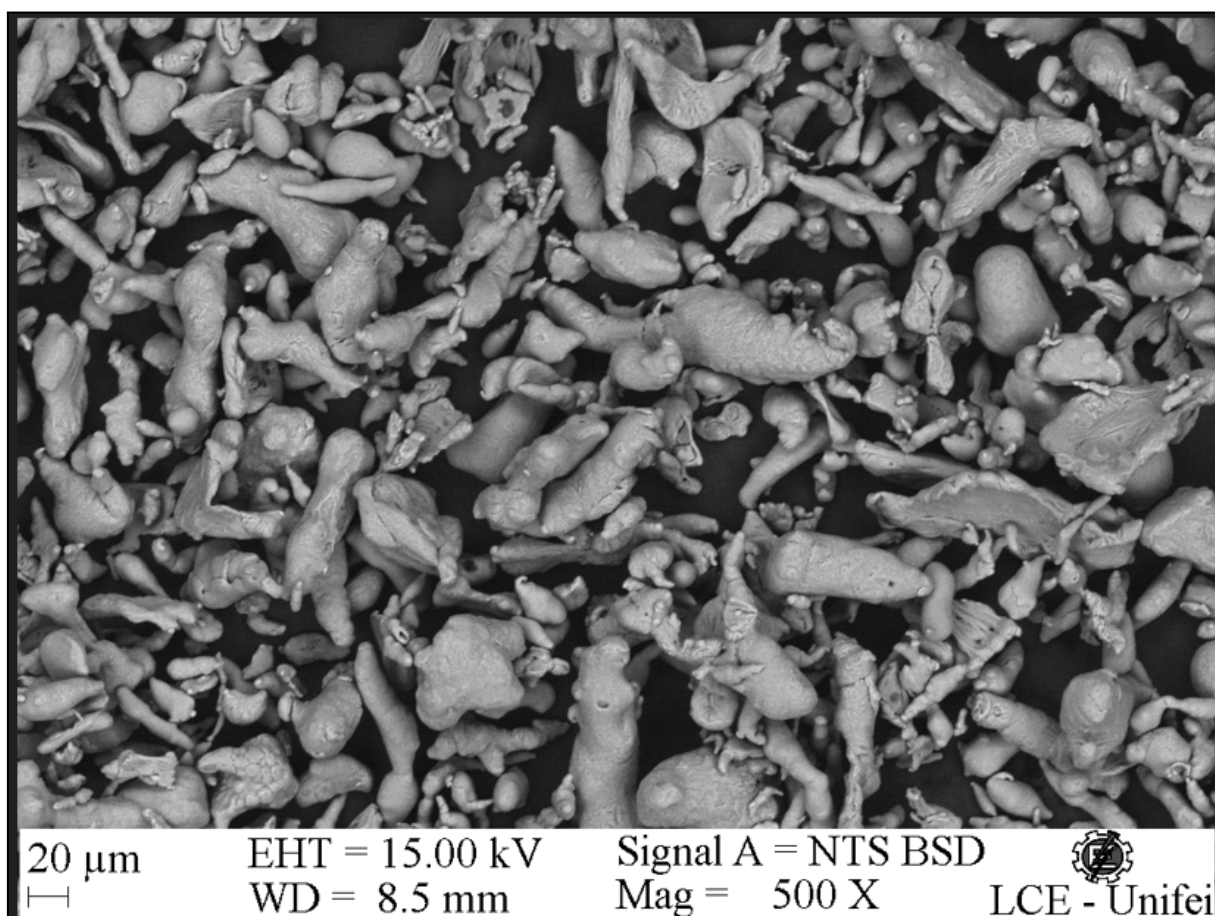
Elemento	Al	Fe	Mn	Si	Cu	Zn	Ti
Resultado	98,689	0,46	0,54	0,11	0,14	0,06	0,001
espectroscopia (%)							

Fonte: [118]

Os dados referentes a granulometria do material também foram adquiridos e podem ser observados na tabela 7, onde são mostrados os resultados D10, D50, D90, D100 e o menor tamanho de partícula. Esta nomenclatura usual em testes de granulometria de pós metálicos representa para determinado tamanho qual a porcentagem da amostra analisada possui grão com este tamanho ou menor. Utilizando a tabela 6 como exemplo uma amostra com D50 de 65,1 μm indica que 50% das partículas da amostra analisada possui tamanho igual ou inferior a 65,1 μm . O mesmo conceito é aplicado para as demais porcentagem de forma que o D100 significa que nenhuma partícula da amostra possui tamanho superior ao indicado neste parâmetro. No processo de moagem e hidrólise não houve peneiramento e separação dos pós sendo utilizados partículas de todos os

tamanhos presentes nos pós elementais. Além da granulometria os pós foram visualizados no Mev, a figura 23 mostra a micrografia do pó de Al como recebido realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Unifei. A imagem mostra como o pó de alumínio possui um formato alongado em forma de bastão microestrutura típica de pós feitos por atomização.

Figura 23: Partículas pó de alumínio como recebido



Fonte: Autor

Tabela 7: Granulometria pó de alumínio como recebido

Parâmetro	Tamanho aproximado (µm)
Menor partícula	4,9
D10	35,6
D50	65,1
D90	202,2
D100	500,0

Fonte: Autor

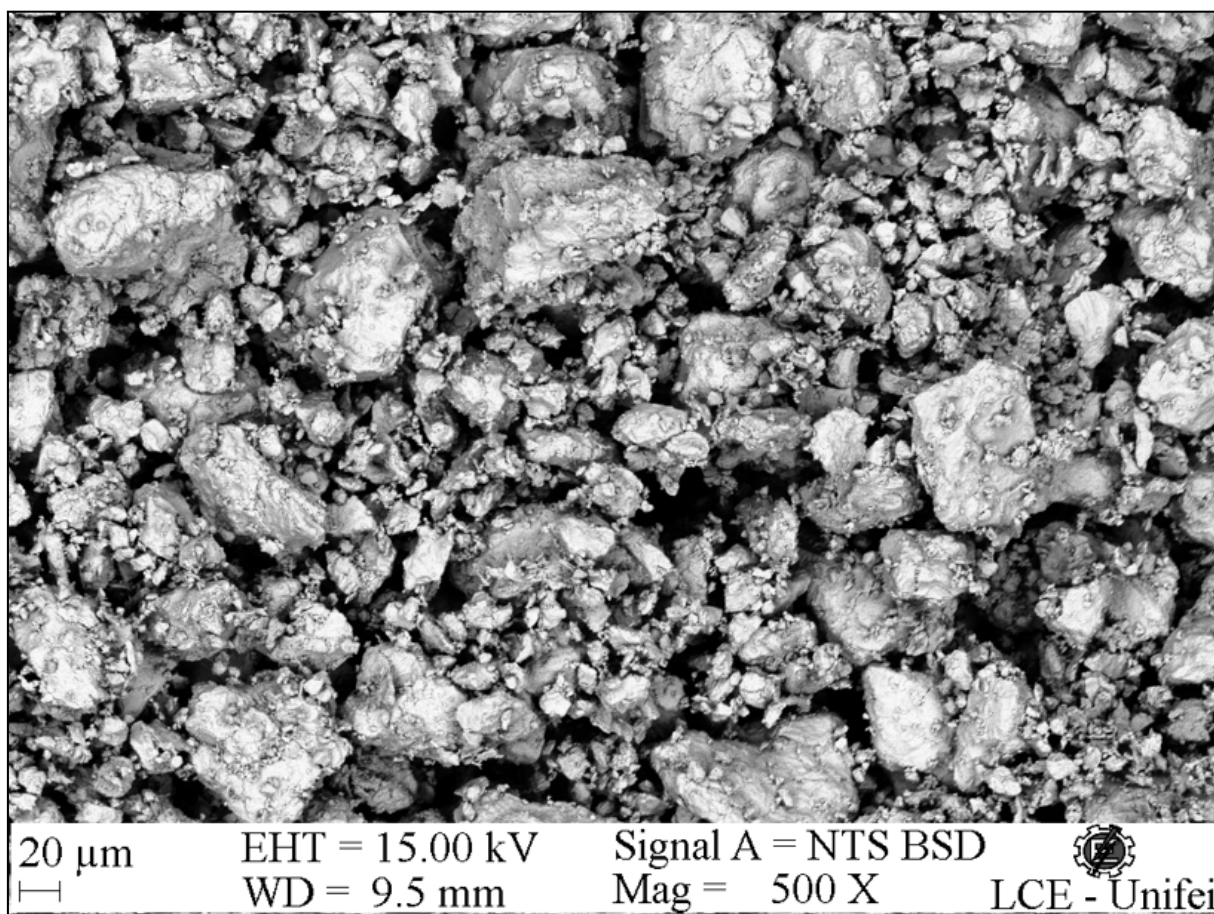
O pó de nióbio utilizado neste estudo foi cedido pela USP (Universidade Federal de São Paulo) campus Lorena. A tabela 8 apresenta o ensaio de granulometria deste material que apresenta um tamanho de partícula médio (D50) menor do que o alumínio com um particulado mais fino. A micrografia deste pó está presente na figura 24 apresentando uma estrutura mais arredondada do que a do alumínio

Tabela 8: Granulometria pó de nióbio como recebido

Parâmetro	Tamanho aproximado (µm)
Menor partícula	7,78
D10	11,52
D50	41,62
D90	127,33
D100	296,05

Fonte: Autor

Figura 24: Partículas pó de nióbio como recebido



Fonte: Autor

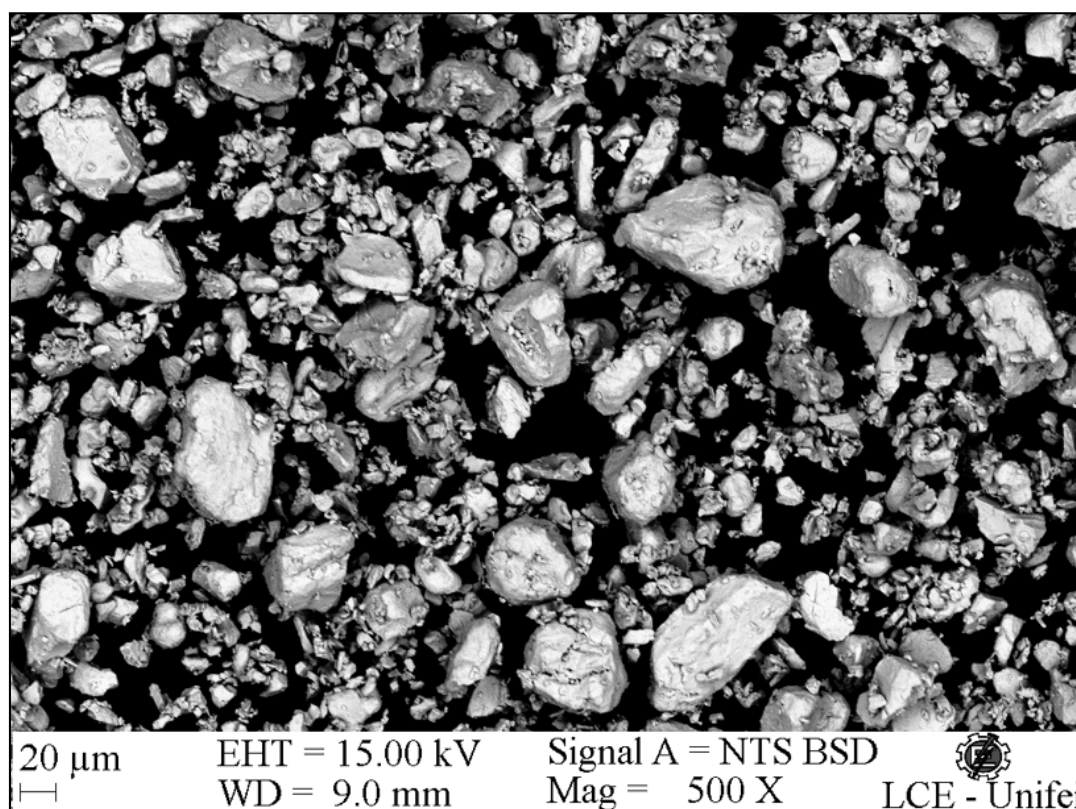
O pó de bismuto utilizado foi comparado da marca *Sigma Aldrich* com 99% de pureza, segundo o fabricante. A tabela 9 apresenta os resultados do ensaio de granulometria para esta amostra, o pó de bismuto utilizado apresentou granulometria semelhante ao nióbio com tamanho médio de partícula (D50) semelhante e consequente inferior ao resultado encontrado no alumínio. A micrografia do pó de bismuto está presente na figura 25 mostrando uma morfologia semelhante ao nióbio com partículas irregulares porém mais arredondadas que as encontradas no alumínio em pó.

Tabela 9: Granulometria pó de bismuto como recebido

Parâmetro	Tamanho aproximado (µm)
Menor partícula	3,27
D10	9,78
D50	41,95
D90	70,89
D100	148,02

Fonte: Autor

Figura 25: Partículas pó de bismuto como recebido



Fonte: Autor

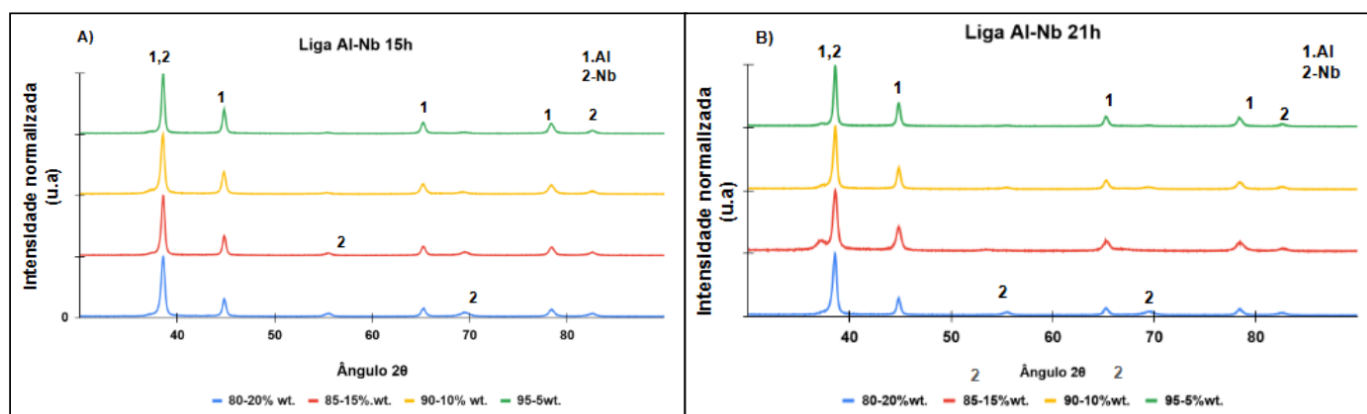
5.2 Detecção de fases por difração de raios X

A técnica de Difração por Raios X foi usada neste trabalho com o objetivo de averiguar possíveis fases formadas nas amostras tanto das ligas Al-Nb quanto nas ligas Al-Nb-Bi após a moagem, de forma a se poder comparar com trabalho de Peng *et al* [114]. A análise de fases foi feita se utilizando o *software* Xpert highscore

5.2.1 Mistura Al-Nb

A figura 26 mostra o resultado do teste para estas amostras com a devida identificação das fases encontradas.

Figura 26: Difratoograma para amostras alumínio-nióbio



Fonte: Autor

Segundo o difratograma da figura 26 tanto para as amostras com 15 e 21 horas de moagem, apenas as fases Al e Nb foram encontradas indicando que, ao contrário do trabalho de Peng *et al* [114], não houveram indícios suficientes de formação de intermetálicos para nenhuma composição estudada, este fenômeno indica que a energia fornecida às amostras durante o processo de moagem no moinho planetário não foi suficiente para formação de fases. Importante ressaltar que o trabalho de Peng *et al* utilizou alumínio em porcentagem atômica e este trabalho utilizou massa absoluta. O estudo de Peng em sua amostra com maior quantidade de alumínio possuía cerca de 72,3% do material em massa (90% em massa atômica), porcentagem menor que a mínima trabalhada neste estudo, embora tais diferenças

estejam presentes o estudo de Peng *et al* serve como uma base interessante de comparação.

Outras diferenças em relação a este estudo foram descritas no capítulo 4 como a rotação do moinho, a proporção massa-bola além do tempo de moagem. Vale destacar que para a composição de 72,3% em massa de alumínio no trabalho de Peng *et al* [114] houve a formação de solução sólida para toda a mistura para 18 horas de moagem o que não foi fortemente evidenciado para 21 horas de moagem para o sistema 80AlNb, sistema mais próximo dessa composição, isso se deve a maior potência do moinho utilizado por Peng que mesmo com menor proporção massa bola foi capaz de promover mais mudanças no sistema em menos tempo.

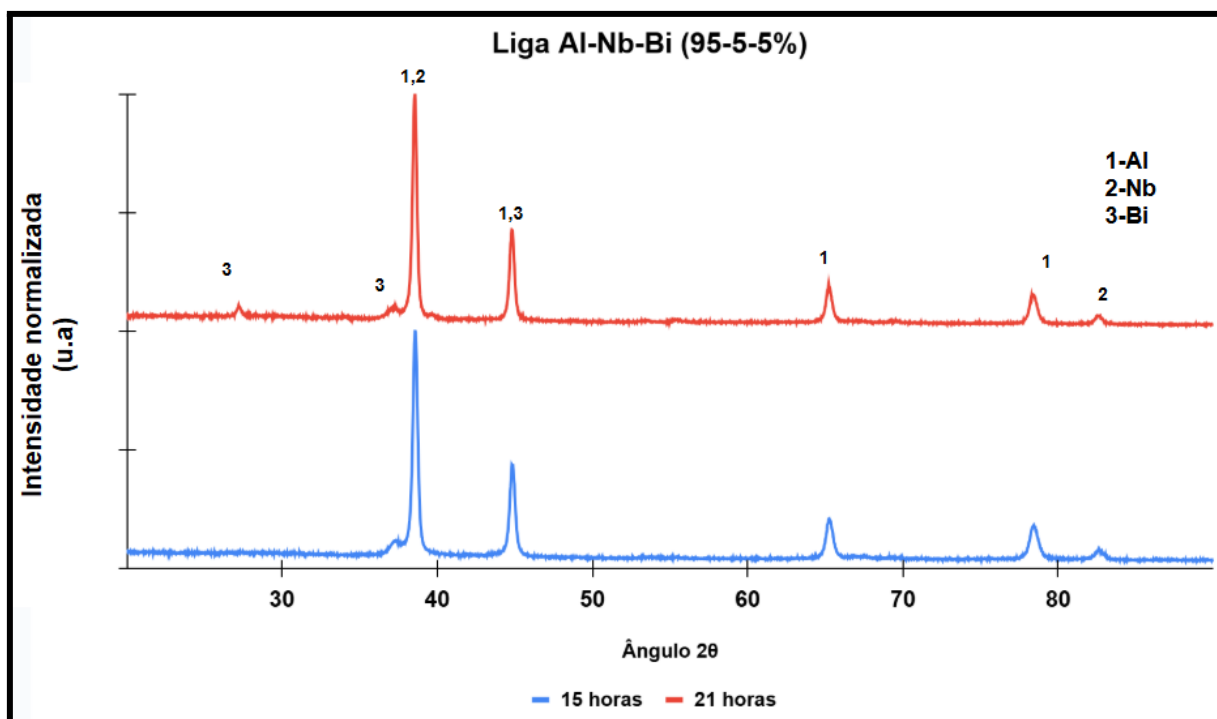
Foram observadas pequenas alterações na altura dos picos para diferentes composições, esta mudança pode ser atribuída a alteração das composições. Picos contendo alumínio ficaram mais evidentes com a maior presença da fase, assim como os picos contendo nióbio ficaram menos evidentes com a diminuição da sua composição em cada mistura. Este efeito pode ser observado no pico de alumínio entre 40° e 50°, e no pico de nióbio entre 50° e 60°.

Ao se comparar os gráficos para as mesmas composições e diferentes tempos de moagem, não foram observadas mudanças significativas nos resultados do difratograma indicando que um grande aumento no tempo de moagem é necessário promover mudanças nas fases encontradas.

5.2.2 Mistura Al-Nb-Bi

A figura 30 mostra o difratograma para estas amostras nos tempos de 15 e 21 horas de moagem com a devida identificação das fases encontradas.

Figura 27: Difratoograma para amostras alumínio-nióbio-bismuto para os tempos de 15h e 21h de moagem



Fonte: Autor

No difratograma presente na figura 30 foram encontradas somente as fases Al, Nb e Bi não indicando a presença de intermetálicos, assim como nas amostras contendo apenas alumínio e nióbio.

Ao se comparar os dois tempos de moagem (15 e 21 horas), tratando-se das fases Al e Nb, não houve mudanças significativas com o aumento do tempo de processamento. Porém para a fase Bi houve o aparecimento de um pico em 21 horas (próximo a 30°) que não foi detectado para o difratograma de 15 horas de processo. Este pico sugere que para a amostra de 21 horas houve a segregação do bismuto mostrando que esta fase está melhor distribuída na amostra com menos tempo de moagem. Sendo assim o tempo de moagem de 21 horas se mostrou inadequado para a composição adotada (90%Al, 5%Nb e 5%Bi), vale destacar que o efeito de ativação anódica [19] se acentua com a melhor distribuição dos aditivos na matriz.

5.3 Caracterização estrutural das misturas

Todas as amostras após a moagem passaram pelo granulômetro do Laboratório de Caracterização Estrutural da Unifei campus Itajubá. A tabela 10 mostra as medidas D10, D50 e D90 o uso destes três parâmetros é comum na literatura já que apresentam de forma efetiva a dispersão da granulometria do pós para todas as amostras.

Tabela 10: Granulometria volumétrica das amostras

Amostras	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
100Al	35,6	65,1	202,2
100Al (7H)	12,23	28,99	65,45
95AlNb(15H)	44,12	59,32	87,03
95AlNb(21H)	9,98	32,12	46,09
90AlNb(15H)	41,01	61,48	93,03
90AlNb(21H)	11,62	38,69	49,99
85AlNb(15H)	13,57	36,56	51,59
85AlNb(21H)	9,34	11,52	42,37
80AlNb(15H)	13,99	37,22	52,00
80AlNb(21H)	32,74	57,64	98,08
90AlNbBi(15H)	10,19	14,10	39,66
90AlNbBi(21H)	19,59	55,29	76,19

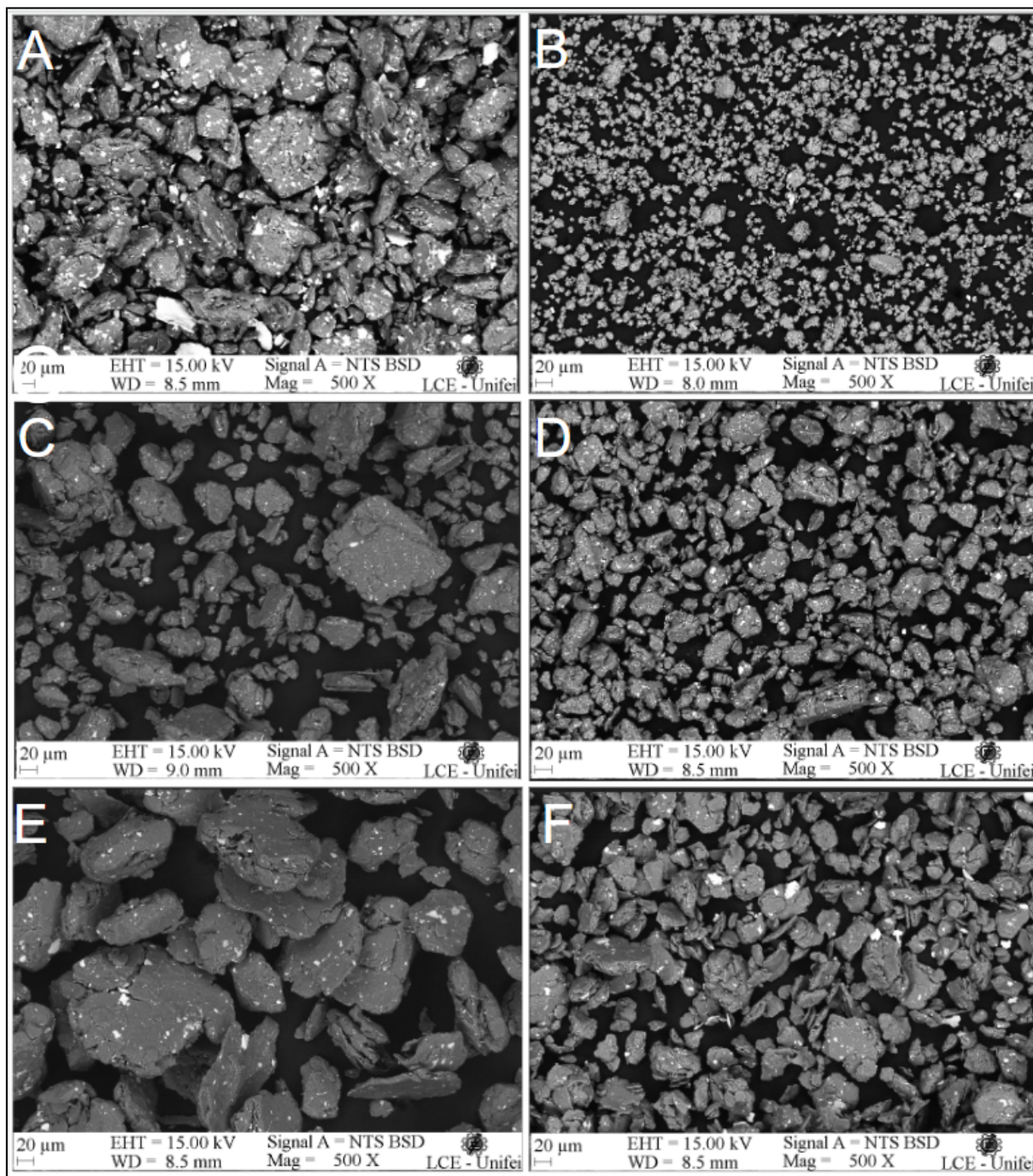
Fonte: Autor

A tabela 10 mostra que para as misturas fabricadas a granulometria apresenta boa linearidade, de forma que amostras com D50 maiores apresentam também D10 e

D90 maiores para a maioria das amostras. Sendo que o menor D50 encontrado foi de 11,52 μm na amostra 85AlNb(21H), e o maior de 61,48 μm na amostra 90AlNb(15H). Com o D50 médio das amostras contendo nióbio estando em 40,4 μm fica evidente que a maior parte das misturas estão próximas a granulometria média do grupo, sendo a amostra 85AlNb(21H) e 90AlNbBi(15H) as maiores diferenças.

A adição de nióbio e o aumento do tempo de moagem promoveram uma redução no tamanho de partícula nas amostras de Al-Nb, com exceção da composição com 20% de Nb. Esse comportamento pode ser atribuído às distintas propriedades mecânicas do nióbio em comparação com o alumínio. Embora ambos sejam metais dúcteis, o nióbio exibe maior resistência mecânica e dureza se comparado ao alumínio. Desta forma, durante a moagem, a presença de partículas de nióbio, mais duras, atua como centros de encruamento, introduzindo um aumento de discordâncias nas partículas de alumínio que são mais deformáveis. A interação entre essas discordâncias, somada à deformação prolongada pelo aumento do tempo de processamento, intensifica a fragmentação das partículas de alumínio, resultando em um menor particulado. A figura 28 mostra as micrografias para as amostras que apresentaram este padrão.

Figura 28: Efeito do aumento de tempo de moagem para: A) 85AlNb(15H), B) 85AlNb(21H), C) 90AlNb(15H), D) 90AlNb(21H), E) 95AlNb(15H), F) 95AlNb(21H)



Fonte: Autor

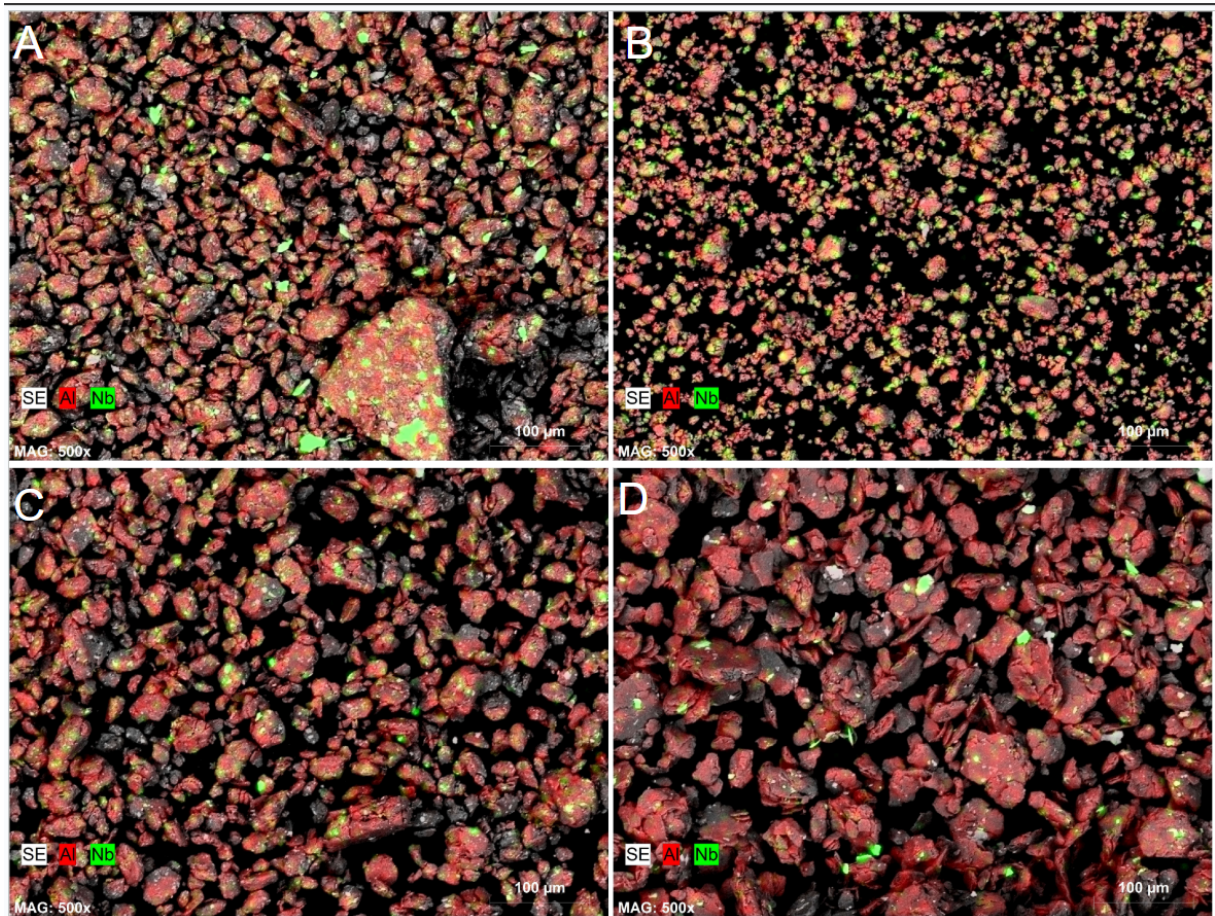
A figura 28 mostra o comparativo das micrografias para as misturas contendo nióbio que seguiram o padrão granulometria discutido. Tais imagens mostram como o aumento no tempo de moagem causou a diminuição da granulometria dos sistemas.

Quanto ao formato das partículas, todas as amostras do sistema Al-Nb apresentam uma morfologia próxima caracterizada por um formato irregular achatado.

Para as misturas 80AlNb(15H) e 80AlNb(21H) o comportamento registrado foi o oposto, de forma que aumento no tempo de moagem resultou em maior granulometria. Para 21 horas de moagem a granulometria encontrada foi maior que das outras amostras mesmo contendo mais nióbio em sua composição. Este comportamento indica que para esta composição o processo de moagem dúctil-dúctil descrito por Benjamin *et al* [89-90] é diferente das demais amostras. A granulometria mostra que enquanto as amostras contendo 20% de Nb estão ainda na fase de soldagem a frio, as demais composições já estão na fase de fragilização e quebra das partículas. Este comportamento sugere que o tempo de 21 horas de moagem não foi adequado para esta composição, sendo necessário alterar o processamento para se atingir menor tamanho de partícula.

As análises de Eds foram realizadas para identificação de fases presentes e a verificar a distribuição dos aditivos, a figura 29 mostra os resultados para amostras Al/Nb com 21 horas de processamento.

Figura 29: Distribuição do nióbio nas partículas: A) 80AlNb(21H), B) 85AlNb(21H), C) 90AlNb(21H), D) 95AlNb(21H)

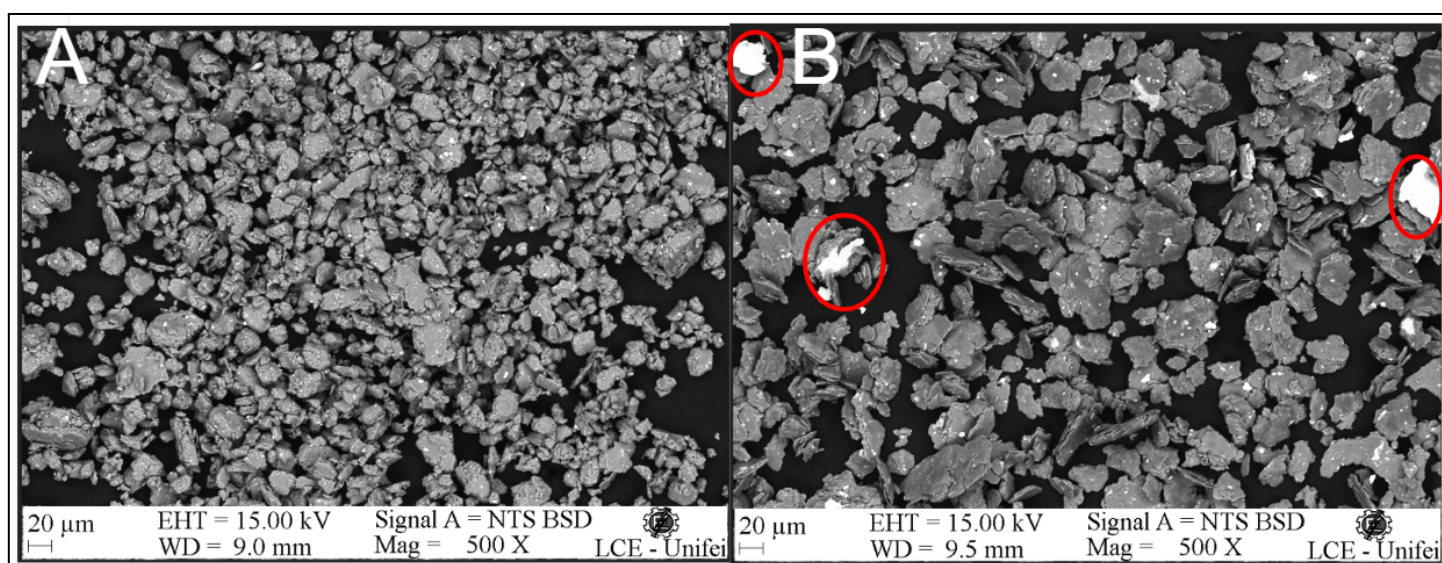


Fonte: Autor

O resultado do EDS mostra que o aditivo nióbio está homogêneamente distribuído entre as partículas de alumínio. Para todas as amostras a maior parte das partículas apresentam incrustações de nióbio evidenciadas na figura 31 como as regiões mais claras. Embora a imagem 32 mostre apenas as amostras com 21 horas de processamento, o mesmo padrão se aplica às amostras com 15 horas de moagem. Como esperado, amostras contendo menor quantidade de aditivo apresentam menos incrustações. Apesar do nióbio estar presente em quase todas as partículas observadas, existem partículas de nióbio maiores descoladas da matriz que podem ser observadas nas figuras 32 D e 32 B. Este fenômeno indica que a distribuição dos aditivos ainda pode ser melhor otimizada.

Para as amostras contendo bismuto o comportamento observado se assemelha ao verificado nas misturas 80AlNb(15H) e 80AlNb(21H). O Difratoograma de Raios X das amostras mostrou que o aumento do tempo de moagem promoveu a segregação das partículas de Bi, indicando distribuição do aditivo não ótima. A imagem da figura 30 mostra micrografias desta mistura para diferentes tempo de moagem

Figura 30: Efeito da moagem e segregação de aditivos para amostras contendo Bi A) 90AlNbBi(15H) e B) 90AlNbBi(21H)



Fonte: Autor

A figura 30 mostra como a estrutura das partículas mudou com a evolução do processo de moagem, se tornando mais achatada com o tempo formando uma estrutura lamelar típica da moagem dúctil-dúctil com encontrada no trabalho de Kuhrt *C et al* [87], consequentemente com maior granulometria. Os círculos vermelhos presentes na figura 30 B mostram que os aditivos metálicos não ficaram bem distribuídos na matriz do alumínio, ao contrário do que ocorre na figura 30 A. Estes resultados mostram que o aumento do tempo de moagem de 15 para 21 horas não beneficia as misturas Al-Nb-Bi para esta composição.

5.4 Propriedades da reação de hidrólise

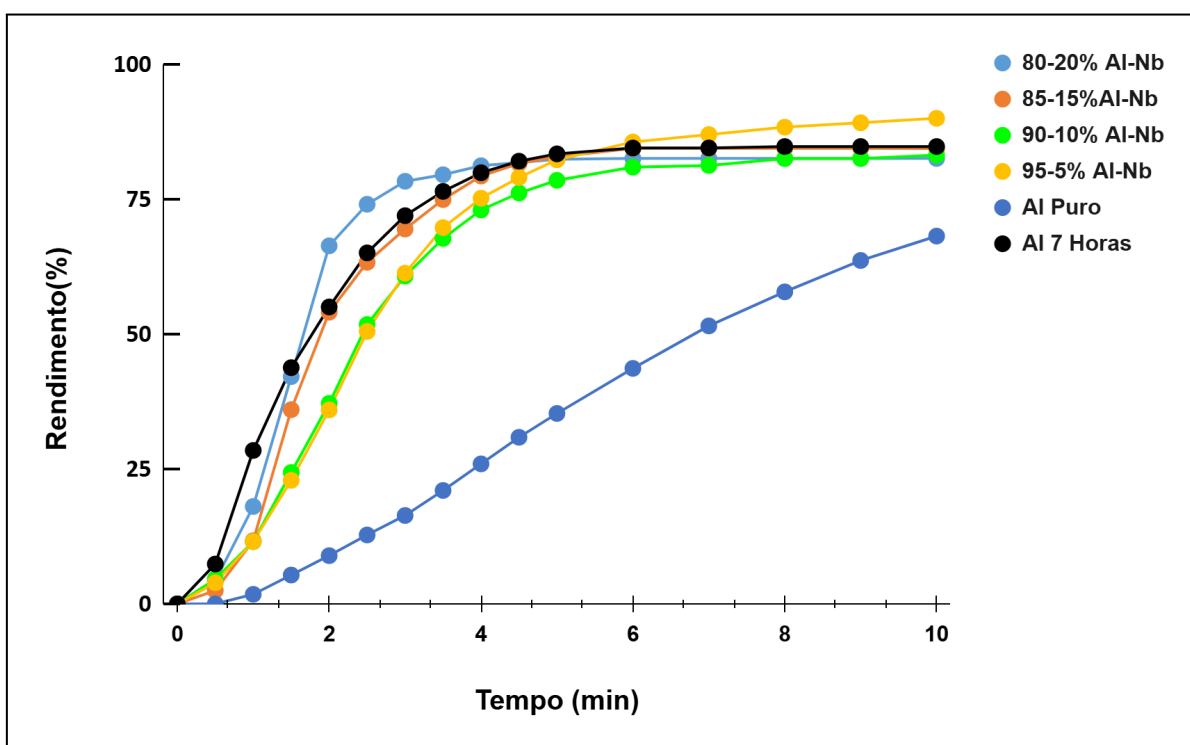
Neste tópico serão tratados os testes de hidrólise realizados conforme descrito no capítulo 4, com ênfase nos resultados de rendimento para as condições locais de temperatura e pressão e na velocidade instantânea da reação. Todos os ensaios foram feitos em triplicata, os resultados para o alumínio em pó e alumínio moído por 7 horas que foram realizados como métrica de comparação também são apresentados.

5.4.1 Amostras Al-Nb 15 horas

5.4.1.1 Rendimento

As misturas foram feitas por moagem de alta energia em um moinho planetário, armazenadas ao ar livre e reagidas alguns dias depois em um banho na temperatura de 30 °C em meio contendo 0,5 mol/l de NaOH. A figura 31 mostra o rendimento médio final obtido na reação de hidrólise

Figura 31: Rendimento médio reação de hidrólise misturas Al-Nb 15 horas de moagem



Fonte: Autor

A figura 31 mostra que a diminuição da quantidade de nióbio no sistema não influencia de forma relevante a formação de gás hidrogênio, mudanças relevantes só ocorrem quando a mistura contém 5% do aditivo, sendo o maior rendimento encontrado. Vale ressaltar que o rendimento do alumínio puro moído por 7 horas apresenta rendimento semelhante a todas as amostras exceto à 95AlNb(15H). A tabela 11 compara o rendimento médio máximo para cada amostra.

Tabela 11: Rendimento médio e granulometria amostras Al-Nb 15h e amostras de comparação com devido erro amostral

Amostras	Rendimento(%)	D50
95AlNb(15H)	90,0(±0,47)	59,32
90AlNb(15H)	83,2(±1,27)	61,48
85AlNb(15H)	84,4(±1,38)	36,56
80AlNb(15H)	82,6(±1,81)	37,22
100Al	68,4(±3,50)	28,99
100Al (7H)	84,2(±1,13)	65,1

Fonte: Autor

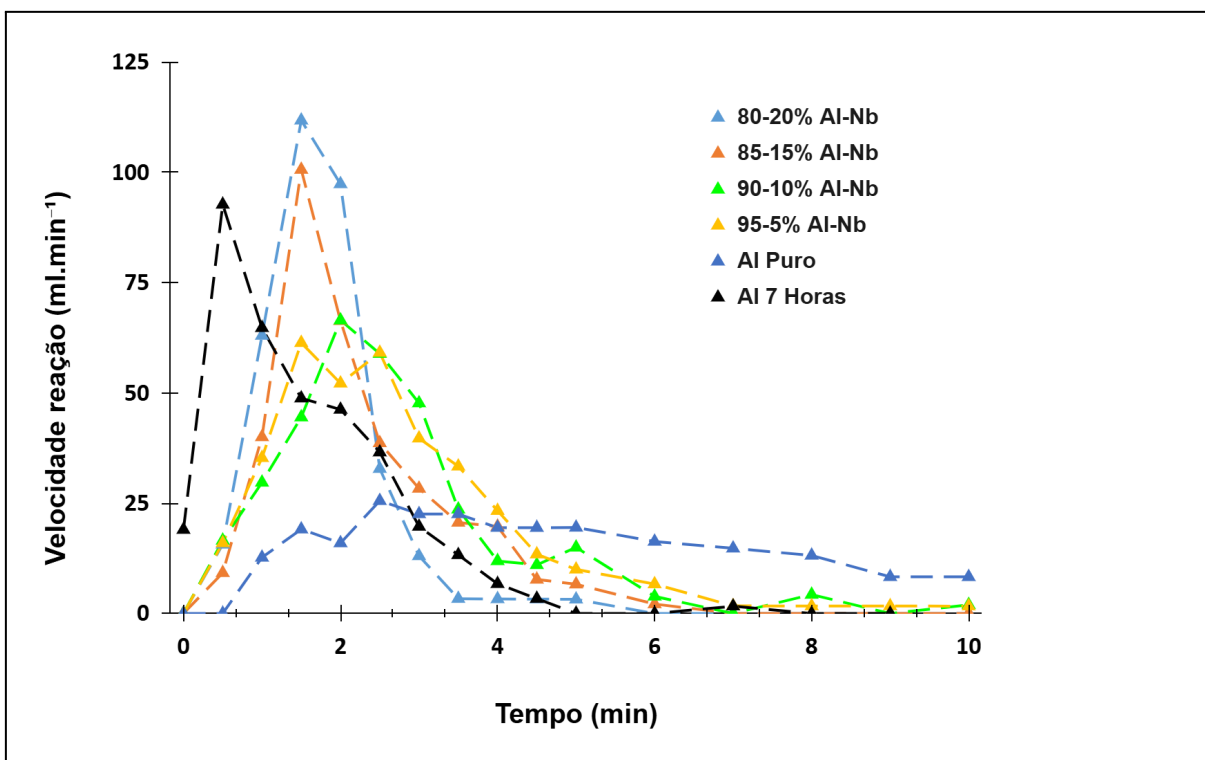
Com exceção das amostras 95AlNb(15H) e 100Al as demais amostras estão dentro do erro estatístico uma das outras, de forma que possuem o mesmo rendimento médio na reação de hidrólise. O menor rendimento da amostra 100Al composta apenas por alumínio como recebido está dentro do esperado dado os benefícios da moagem no aumento da reatividade do alumínio como mostra o trabalho de Razavi-tousi *et al* [97]. Para demais amostras, devido a complexidade dos mecanismo da reação, serão discutidas posteriormente neste capítulo de forma que cada fator será separadamente analisado.

5.4.1.2 Velocidade das amostras

A velocidade de geração de H₂ também foi calculada conforme descrito no capítulo 4. Devido a grande variação entre as curvas de velocidade de cada uma das triplicatas, cada curva foi plotada sendo escolhida a curva média para cada amostra.

A figura 32 mostra esta curva escolhida para todas as amostras Al-Nb com 15 horas de moagem além das amostras de comparação.

Figura 32: Velocidade instantânea reação de hidrólise misturas Al-Nb 15 horas de moagem.



Fonte: Autor

A figura 32 mostra os perfis cinéticos da reação, mostrando a variação da velocidade ao longo do tempo. Com exceção da amostra 100Al, as demais reações atingem sua completude antes dos 10 minutos. Se tratando do tempo até a velocidade máxima ser atingida, a amostra 100Al(7H) apresenta menor tempo. Este efeito se verifica pois como esta amostra contém apenas alumínio ocorre um maior contato entre o reagente e o meio, causando uma maior produção nos momentos iniciais. A amostra 100Al possui o maior tempo até a sua velocidade máxima, devido a sua baixa reatividade, visto que não passou pelo processo de moagem. A tabela 12 sumariza as velocidades máximas atingidas

Tabela 12: Velocidade máxima amostras Al-Nb 15 horas de moagem e amostras de comparação

Amostras	Taxa de geração máxima (ml/min)
95AlNb(15H)	61,4
90AlNb(15H)	66,5
85AlNb(15H)	100,6
80AlNb(15H)	111,8
100Al	25,5
100Al (7H)	92,7

Fonte: Autor

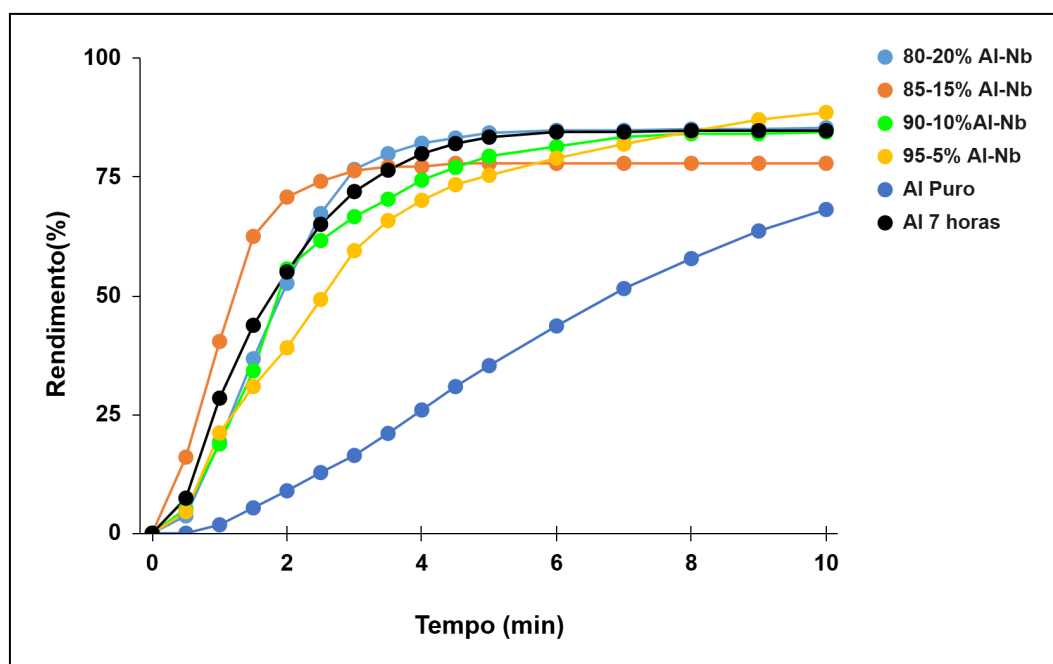
Avaliando a tabela 12 e os gráficos da figura 35, a amostra com maior velocidade máxima foi 80AlNb(15H) com 111,8 ml/min e a menor a amostra 100Al com 25,5 ml/min de geração. Considerando apenas a amostras contendo nióbio pode-se separar as amostras em dois grupos com velocidade máxima mais alta tem-se as amostras 80AlNb(15H) e 85AlNb(15H) na casa dos 100 ml/min e outro conjunto contendo 90AlNb(15H) e 95AlNb(15H) com velocidades próximas aos 60 ml/min. Discussões mais aprofundadas sobre todos os parâmetros que influenciam a cinética da reação serão efetuadas posteriormente neste capítulo.

5.4.2 Amostras Al-Nb 21 horas de processamento

5.4.2.1 Rendimento das misturas

As amostras com 21 horas de tempo de moagem foram hidrolisadas nas mesmas condições relatadas para as amostras com 15 horas de processamento a figura 33 mostra o rendimento da reação para estas misturas.

Figura 33: Rendimento médio reação de hidrólise misturas Al-Nb 21 horas de moagem



Fonte: Autor

Assim como averiguado para as misturas com 15 horas de moagem, a amostra contendo 95% de alumínio (95AlNb(21H)) apresentou maior rendimento na produção de hidrogênio. Porém, diferentemente do observado no outro conjunto amostral, a mistura 85AlNb (21H) apresentou uma queda considerável de rendimento com aumento do tempo de moagem. As demais amostras apresentaram rendimentos semelhantes mesmo com maior tempo de processamento. A tabela 13 mostra os rendimentos para todas as amostras avaliadas em seus respectivos tempos de processamento. Como discutido anteriormente neste trabalho a amostra de comparação contendo apenas alumínio foi moída por 7 horas seguindo o proposto no trabalho de Razavi-tousi *et al* [97], onde foi mostrado que este tempo de processamento apresenta os melhores resultados para a reação de hidrólise.

Tabela 13: Rendimento médio e granulometria amostras Al-Nb 21h e amostras de comparação com devido erro amostral

Composição (Al%)	Rendimento(%)			
	15h	21h	7h	Como recebido
95	90,0(±0,47)	88,6(±0,20)	-	-
90	83,2(±1,37)	84,5(±0,91)	-	-
85	84,4(±1,38)	77,9(±0,73)	-	-
80	82,6(±1,81)	85,1(±0,82)	-	-
100	-	-	84,2(±1,13)	68,4(±3,50)

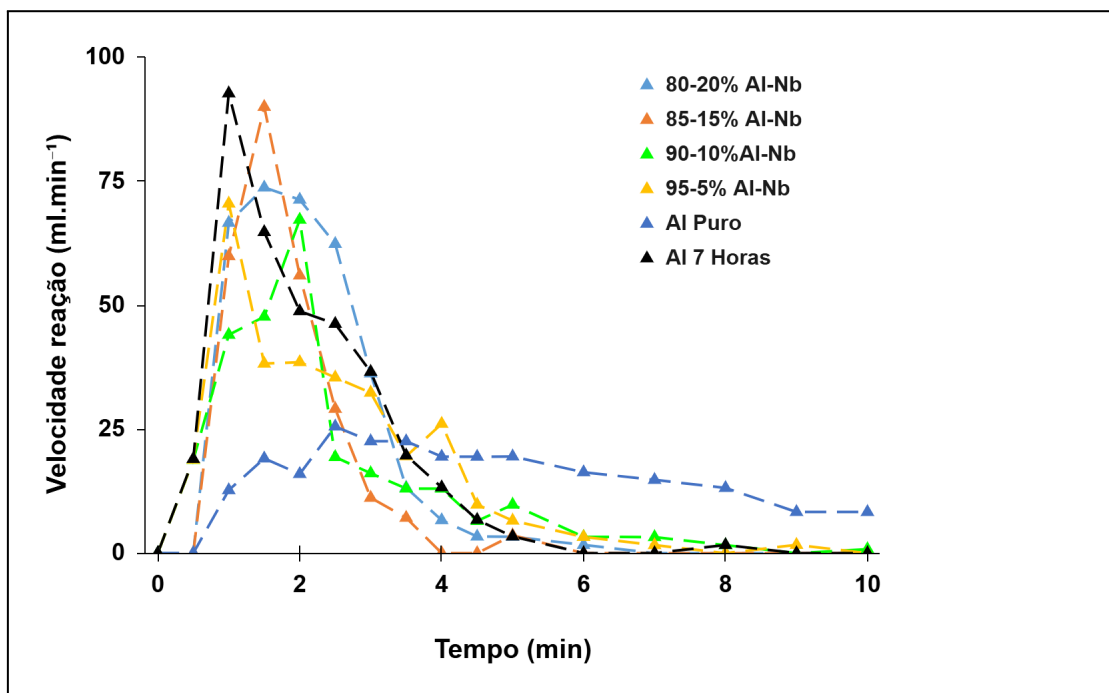
Fonte: Autor

A tabela 13 comprova que, com exceção da amostra 85AlNb(21H), o aumento do tempo de moagem não influenciou significativamente o rendimento da reação de hidrólise. Os fatores que levam às diferenças de rendimento assim como o caso específico da amostra 85AlNb(21H) serão abordados posteriormente neste capítulo. Outra característica que vale atenção é a diminuição considerável no desvio padrão amostral entre as misturas com 15 e 21 horas de processamento, caindo quase que pela metade comparando amostras de mesma composição. Esta diferença indica que com maior tempo de moagem ocorre maior amorfização do sistema e consequente melhora na distribuição do aditivo o que leva a resultados mais próximo em cada uma das triplicatas.

5.4.2.2 Velocidade máxima para as misturas Al-Nb 21 horas de processamento

Assim como nas amostras com 15 horas de moagem foram calculados dados referentes à velocidade de geração de H_2 , e escolhida a curva mediana da triplicata de testes realizados. A figura 34 mostra velocidade instantânea da reação de hidrólise para as amostras ao longo do tempo.

Figura 34: Velocidade instantânea reação de hidrólise misturas Al-Nb 21 horas de moagem



Fonte: Autor

O aumento do tempo de processamento causou uma queda na velocidade máxima de produção de hidrogênio se comparado às amostras com menor tempo de moagem, resultando na amostra 100Al(7H) se tornar a amostra com maior pico de velocidade. A tabela 14 mostra a velocidade média máxima de cada amostra, assim como uma comparação entre os diferentes tempos de moagem.

Tabela 14: Comparação velocidade máxima amostras Al-Nb

Composição	Taxa de geração instantânea máxima (ml/min)			
	0 h	7 horas	15 horas	21 horas
100 Al	25,5	92,7	-	-
95-5% Al-Nb	-	-	61,4	56,8
90-10% Al-Nb	-	-	66,5	70,5
85-15% Al-Nb	-	-	100,6	90
80-20% Al-Nb	-	-	111,8	73,7

Fonte: Autor

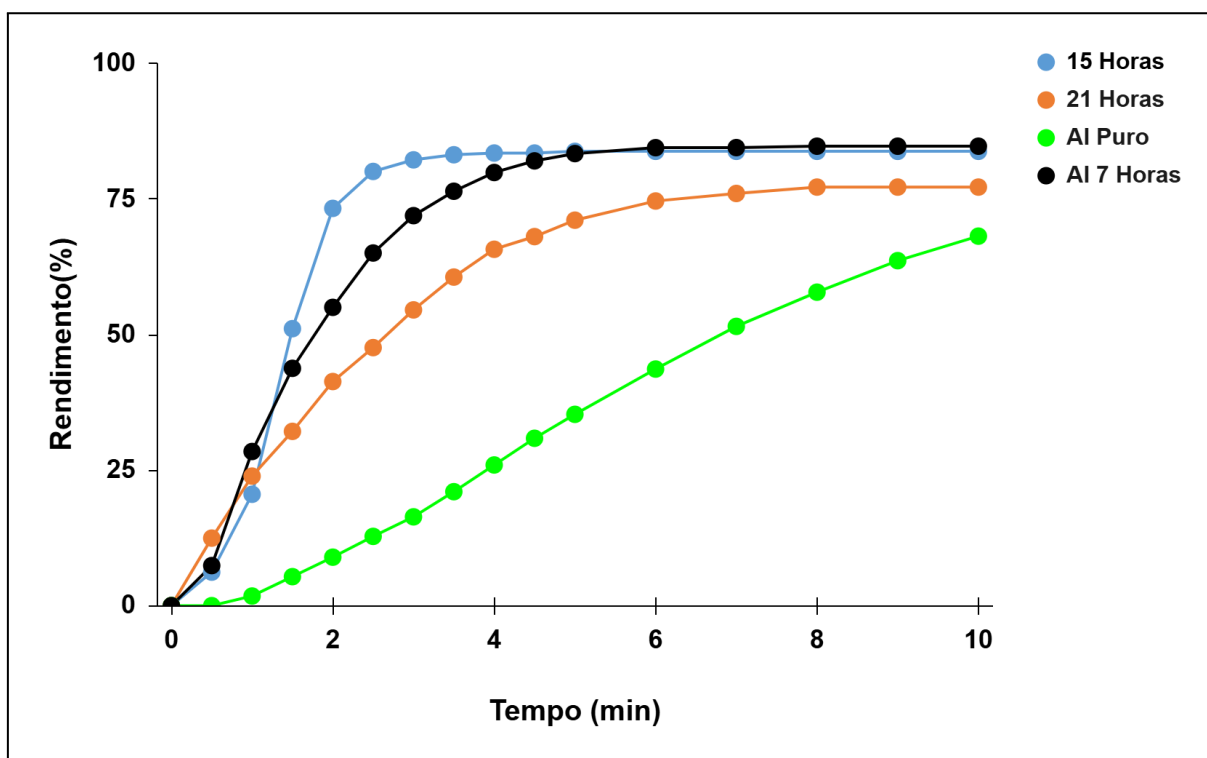
A tabela 14 mostra que para a maior parte das amostras o aumento do tempo de processamento resultou em uma diminuição da velocidade de geração de hidrogênio, tendo como exceção a amostra 90AlNb(21H) que apresentou acréscimo na velocidade da reação de hidrólise. De forma que para as amostras contendo nióbio a velocidade máxima passou de 111,8 para 90 ml/min, indicando que para este parâmetro, o tempo escolhido não foi adequado. Diversos fatores influenciam a cinética da reação e serão abordados com maior ênfase posteriormente no capítulo.

5.4.3 Amostras Al-Nb-Bi

5.4.3.1 Rendimento para as misturas Al-Nb-Bi

As misturas contendo alumínio, nióbio e bismuto na proporção 90-5-5%, respectivamente, foram moídas nos tempos de 15 e 21 horas, sendo posteriormente reagidas conforme descrito no capítulo 4 a figura 35 mostra o rendimento de cada sistema e sua comparação com as amostras bases.

Figura 35: Rendimento médio reação de hidrólise misturas Al-Nb-Bi



Fonte : Autor

Conforme indicado na figura 35 o aumento do tempo de processamento não foi benéfico para a eficiência da reação de hidrólise, ao se comparar com as amostras bases, tanto a mistura 90AlNbBi(15H) quanto a amostra 100Al(7H)

possuem rendimentos próximos. A amostra 90AlNbBi(21H) apresentou rendimento bem abaixo. A tabela 15 mostra o rendimento obtido por tais misturas assim como a comparação com todas as amostras analisadas no estudo.

Tabela 15: Rendimento todas amostras do estudo

Composição	Rendimento (%)			
	0 h	7 horas	15 horas	21 horas
100 Al	68,4(±3,5)	84,2(±1,13)	-	-
95-5-5% Al-Nb-Bi	-	-	83,9(±1,17)	77,2(±1,51)
95-5% Al-Nb	-	-	90(±0,47)	88,6(±0,20)
90-10% Al-Nb	-	-	83,2(±1,37)	84,5(±0,91)
85-15% Al-Nb	-	-	84,4(±1,38)	77,9(±0,73)
80-20% Al-Nb	-	-	82,6(±1,8)	85,1(±0,82)

Fonte: Autor

A tabela 15 mostra uma queda significativa do rendimento da reação com aumento do tempo de moagem, para as amostras contendo bismuto. Ao se comparar a amostra 95AlNb(15H) com a amostra 90AlNbBi(15H) já que ambas apresentam a mesma quantidade de nióbio (5%), nota-se que a adição de bismuto resultou em uma queda no rendimento total atingido de 90% para 83,9%, indicando que os parâmetros utilizados na mistura Al-Nb-Bi ainda precisam ser otimizados. A amostra 90AlNbBi(15H) (melhor amostra contendo bismuto) possui rendimento próximo às outras amostras que não contém o aditivo. Outro ponto relevante é o alto valor de desvio padrão nas amostras com bismuto indicando que não houve uma boa distribuição dos aditivos na matriz de alumínio.

Ao se tratar da reação de hidrólise de ligas de alumínio para a produção de hidrogênio a comparação entre diferentes estudos configura com um empecilho. Grande parte deste problema se dá por cada trabalho adotar metodologias e parâmetros de processamento e reação diferentes. Enquanto alguns trabalhos mostram apenas a quantidade produzida, outros apresentam seus resultados na forma de rendimento da reação, sendo que a produção total de hidrogênio produzido, dependendo da forma de aquisição de dados, varia conforme a pressão e

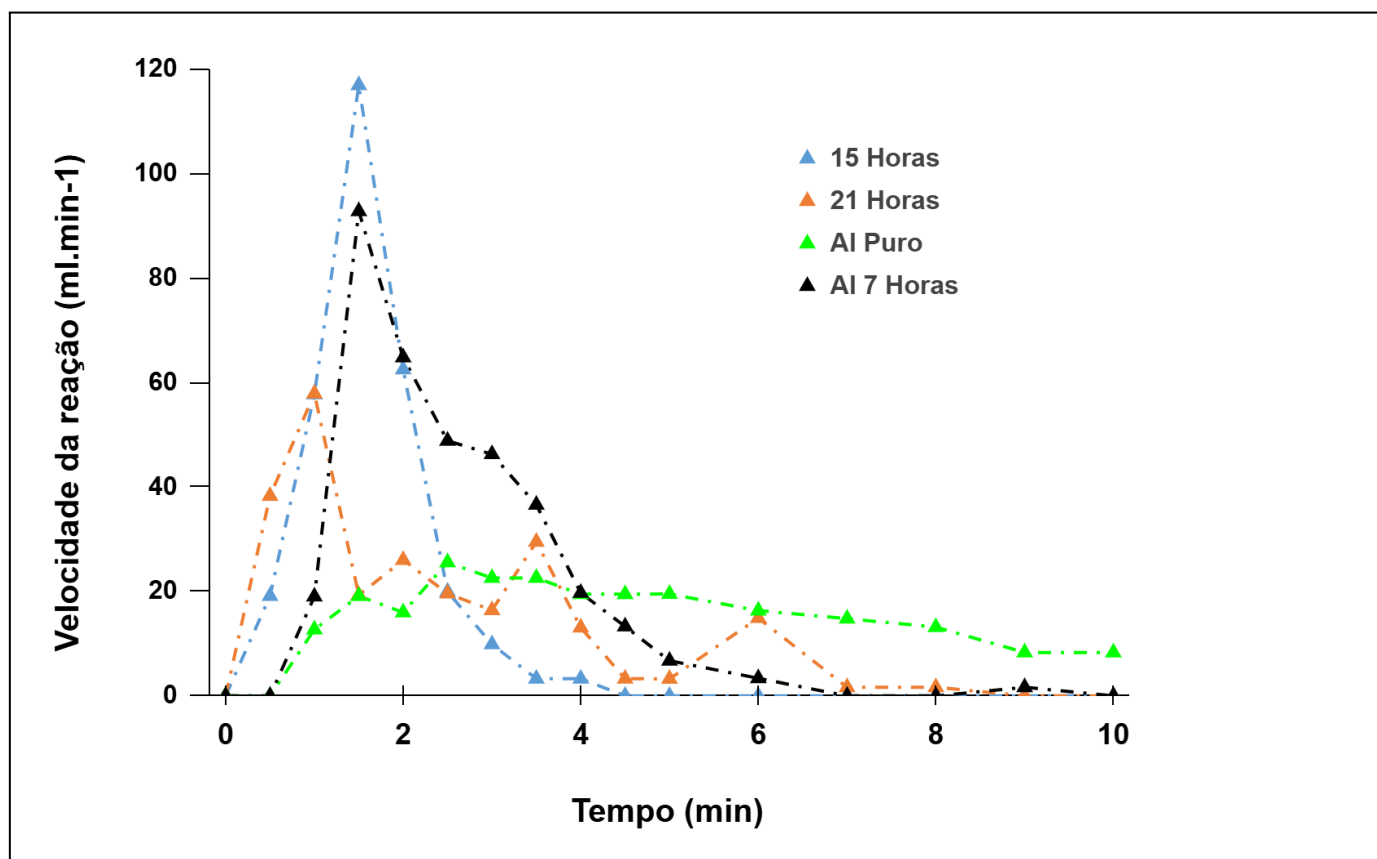
temperatura local, sendo que nem sempre tais dados são fornecidos. Outro fator que dificulta a comparação é a variação nos parâmetros de processamento, tanto na etapa de moagem quanto na etapa de reação. Algumas pesquisas, incluindo este trabalho, realizam a hidrólise em meio básico, enquanto outras utilizam água destilada ou mesmo água da torneira, sob diferentes condições de temperatura. Adicionalmente, o armazenamento das amostras após a moagem influencia significativamente os resultados: em diversos estudos, as ligas são mantidas em atmosfera inerte, e a reação é conduzida em ambiente livre de oxigênio, o que evita a pré-oxidação da mistura e resulta em rendimentos consideravelmente maiores.

Embora existam estas ressalvas a serem feitas a comparação entre os resultados e os trabalhos presentes na literatura é de vital importância para avaliar o papel do nióbio como aditivo. Ao se comparar os rendimentos obtidos com os trabalhos presentes na tabela 2 é notável que o rendimento máximo de 90% atingido está próximo de vários estudos que chegaram em produção muito próximas de hidrogênio. Porém o estudo feito por Youncular e seu grupo [108] em 2021 apresenta um boa fonte de comparação já que o meio usado foi o mesmo em ambos os estudos, NaOH. Neste trabalho, a amostra que mais produziu hidrogênio fez 650 ml/g, um rendimento de cerca de 60% na CNTP. Mostrando que os resultados desses estudos estão a par dos trabalhos encontrados na literatura, dados as dificuldades na comparação de resultados.

5.4.3.2 Velocidade instantânea para as misturas Al-Nb-Bi

Assim como nas amostras Al-Nb foram calculadas as velocidades instantâneas de geração ao longo do tempo, sendo posteriormente escolhida a curva média dos dados, que são apresentados na figura 36 conjuntamente com as amostras bases de comparação.

Figura 36: Velocidade instantânea reação de hidrólise misturas Al-Nb-Bi



Fonte: Autor

A figura 36 mostra o comparativo do rendimento apresentado entre as amostras contendo bismuto e as amostras contendo apenas alumínio, em termos de velocidade instantânea da reação. O gráfico mostra um grande diferencial de velocidade máxima entre as diferentes amostras contendo bismuto, tendo a amostra com 15 horas de processamento quase o dobro da velocidade máxima comparada a seu par de mesma composição. Igualmente, a mistura 90AlNbBi(15H) apresentou maior velocidade instantânea máxima que a amostra de comparação, contendo apenas alumínio. Além de possuir mais velocidade instantânea que as amostras do sistema alumínio/níobio. A tabela 16 mostra um comparativo entre todas as amostras avaliadas neste estudo em termos de velocidade instantânea de geração.

Tabela 16 : Velocidade máxima amostras analisadas no estudo

Composição	Taxa de geração instantânea máxima (ml/min)			
	0 h	7 horas	15 horas	21 horas
100 Al	25,5	92,7	-	-
95-5-5% Al-Nb-Bi	-	-	116,8	57,8
95-5% Al-Nb	-	-	61,4	56,8
90-10% Al-Nb	-	-	66,5	70,5
85-15% Al-Nb	-	-	100,6	90,0
80-20% Al-Nb	-	-	111,8	73,7

Fonte: Autor

Os dados apresentados na tabela 16 mostram que a adição do bismuto promoveu aumentos na velocidade máxima de geração de hidrogênio para a amostra com 15 horas de processamento, tendo essa mistura o maior pico de velocidade de geração. Ao se comparar as amostras 90AlNbBi(15H) e 90AlNbBi(21H) com a mistura 95AlNb(15H), que tem como diferença a adição de bismuto, é notável como este aditivo aumentou o pico de velocidade em quase 100%. Porém para 90AlNbBi(21H) este efeito não ocorreu dado que a velocidade máxima atingida foi próxima às amostras contendo a mesma quantidade de nióbio. Estes dados indicam que a velocidade máxima de geração é um parâmetro sensível ao processamento do material.

Assim como foi exposto no tópico anterior, a comparação da velocidade de geração entre diferentes estudos é complexo devido aos diferentes métodos aplicados. E ao se tratar especificamente da velocidade de reação assim como é mostrado na tabela 2 vários trabalhos não apresentam este dado, seja por dificuldade na coleta dos dados ou por não considerarem um resultado importante, o que se torna mais um empecilho à comparação de resultados.

Apesar das limitações observadas, a velocidade máxima alcançada neste estudo (116,8 mL/min) situa-se em uma faixa intermediária quando comparada a outros trabalhos da literatura. O estudo de Parmuzina et al. [17], por exemplo,

reportou uma velocidade máxima de 50 mL/min, de forma que os resultados deste trabalho representam um aumento significativo na taxa de reação. No entanto, em comparação com os dados de Wang et al. [106], os quais registraram velocidades superiores a 1000 mL/min, as misturas de Al-Nb e Al-Nb-Bi analisadas neste estudo apresentaram desempenho inferior em termos de velocidade de produção de gás. Essa diferença evidencia a necessidade de otimização dos parâmetros experimentais, visando à obtenção de taxas de produção mais elevadas.

5.5 Fatores que influenciam na reação de hidrólise

Nesse tópico serão discutidas as hipóteses que justificam as diferenças notadas nas amostras no que diz respeito ao rendimento e velocidade da reação. Sendo dividido em três tópicos primeiramente serão tratadas as amostras compostas pelo sistema binário Al-Nb no seus dois tempos de moagem. As misturas contendo alumínio, nióbio e bismuto serão discutidas posteriormente. Para finalizar será discutido o caso específico da amostra 85AlNb(21H) que apresentou resultados atípicos e distantes das demais amostras cabendo assim uma análise individual dos seus resultados.

5.5.1 Amostras Al-Nb

5.5.1.1 Fatores determinantes na cinética da reação de hidrólise

Se tratando de cinética de reações químicas, a área de contato entre o reagente e o meio é um fator relevante [121] não sendo diferente para as misturas Al-Nb. A granulometria desempenha um papel determinante na velocidade de geração do hidrogênio verde. A menor granulometria resulta em maior área superficial aumentando o contato inicial entre o alumínio disponível e o meio da reação elevando assim a velocidade de geração de hidrogênio. A tabela 17 mostra a comparação entre o D50 (a métrica utilizada para o tamanho médio de partícula ao se tratar de pós), das amostras com a taxa de geração instantânea máxima atingida.

Tabela 17: Granulometria média (D50) e velocidades máximas atingidas para as amostras Al-Nb

Amostras	D50 (μm)	Taxa de geração instantânea máxima (ml/min)
95AlNb(15H)	59,32	61,4
90AlNb(15H)	61,48	66,5
85AlNb(15H)	36,56	100,6
80AlNb(15H)	37,22	111,8
95AlNb(21H)	32,12	56,8
90AlNb(21H)	38,69	70,5
85AlNb(21H)	11,52	90,0
80AlNb(21H)	57,64	73,7

Fonte: Autor

Analisando apenas as amostras com 15 horas de moagem fica evidente o papel da granulometria na velocidade máxima de reação. As amostras com maiores granulometrias (95AlNb(15H) e 90AlNb(15H)) atingiram menores velocidades máximas. Da mesma forma, amostras com maiores velocidades máximas apresentaram uma granulometria média inferior.

Por outro lado, ao se analisar as amostras com 21 horas de moagem o papel da granulometria esclarece alguns resultados como a diferença de velocidade entre as amostras 95AlNb(21H) e 85AlNb(21H). Porém para outras comparações como entre as misturas 80AlNb(21H) e 95AlNb(21H) os dados de granulometria falham ao elucidar os resultados.

Outro parâmetro que se mostrou adequado para se entender a variação de velocidades foi a quantidade de nióbio presente nas amostras. Observou-se que a quantidade de nióbio presente foi proporcional à velocidade máxima atingida, amostras com mais nióbio produzem hidrogênio em maior velocidade. Este efeito foi devido à diferença de potencial de redução entre o nióbio e o alumínio, proposto por Reboul *et al* [19] em seu trabalho mostrando como adição de certos metais facilita a

hidrólise do alumínio. O mecanismo proposto por Reboul e seu grupo foi avaliado em vários estudos como os realizados por Carroll e Breslin nos anos 90 [102,103]. A tabela 18 mostra a comparação entre a quantidade de nióbio e a velocidade máxima da reação para as amostras.

Tabela 18: Quantidade de Nb e velocidade máxima das amostras

Quantidade de Nb presente(%)	Taxa de geração instantânea máxima (ml/min)		Tamanho médio de partícula D50 (µm)	
	15 horas	21 horas	15 horas	21 horas
20	111,8	73,7	37,22	32,12
15	100,6	90,0	36,56	38,69
10	66,5	70,5	61,48	11,52
5	61,4	56,8	59,32	57,64

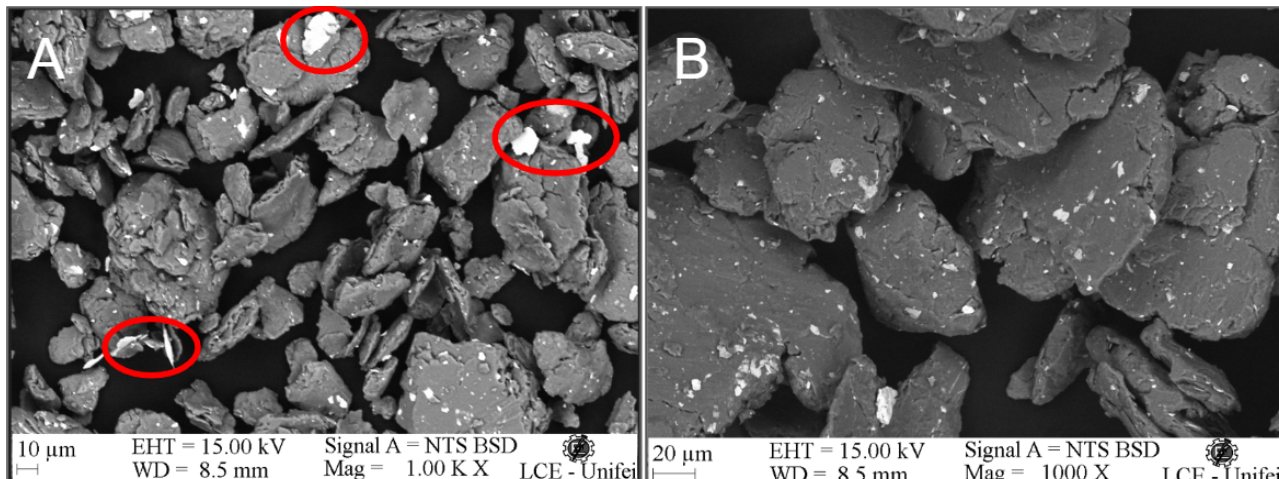
Fonte: Autor

A tabela 18 mostra como aumento da quantidade de nióbio influência este parâmetro e esclarece algumas relações presentes na tabela 19, como a relação entre as amostras 80AlNb(21H) e 95AlNb(21H) onde mesmo com maior granulometria a amostra 80AlNb(21H) apresenta maior velocidade. O efeito da composição também ajuda a entender como amostras com granulometrias próximas 80AlNb(15H) e 85AlNb(15H), por exemplo, possuem diferenças significativas em suas respectivas velocidades máximas. Tanto o efeito de aumento de velocidade de geração causado pela granulometria das partículas, quanto o efeito de ativação anódica resultante de quantidade de aditivo ocorrem simultaneamente, sendo por vezes efeitos concorrentes, de forma que cada amostra tem suas peculiaridades onde cada efeito será mais relevante.

A análise granulométrica conjuntamente com a averiguação do papel da composição das amostras esclarece as diferentes velocidades máximas encontradas para a maioria das amostras com exceção do resultado entre as amostras 95AlNb(15H) e 95AlNb(21H). Sendo que mesmo possuindo maior granulometria a amostra com 15 horas de processamento apresenta maior

velocidade. Para se entender este fenômeno é necessário analisar as micrografias de cada mistura presentes na figura 37

Figura 37: Formato de partículas e distribuição de aditivos A) 95AlNb(21H) e B) 95AlNb(15H)



Fonte: Autor

Na figura 37 os círculos vermelhos destacam partículas de nióbios que não estão bem integradas à matriz de alumínio. Esta má distribuição enfraquece o efeito de ativação anódica[19], descrito anteriormente, fazendo com que ele ocorra com menor intensidade, o que por sua vez reduz a velocidade máxima atingida na reação de hidrólise. A distribuição do aditivo é um fator a ser considerado ao se tratar da velocidade da reação, conjuntamente com a granulometria e a composição das amostras.

5.5.1.2 Fatores determinantes no rendimento da reação de hidrólise

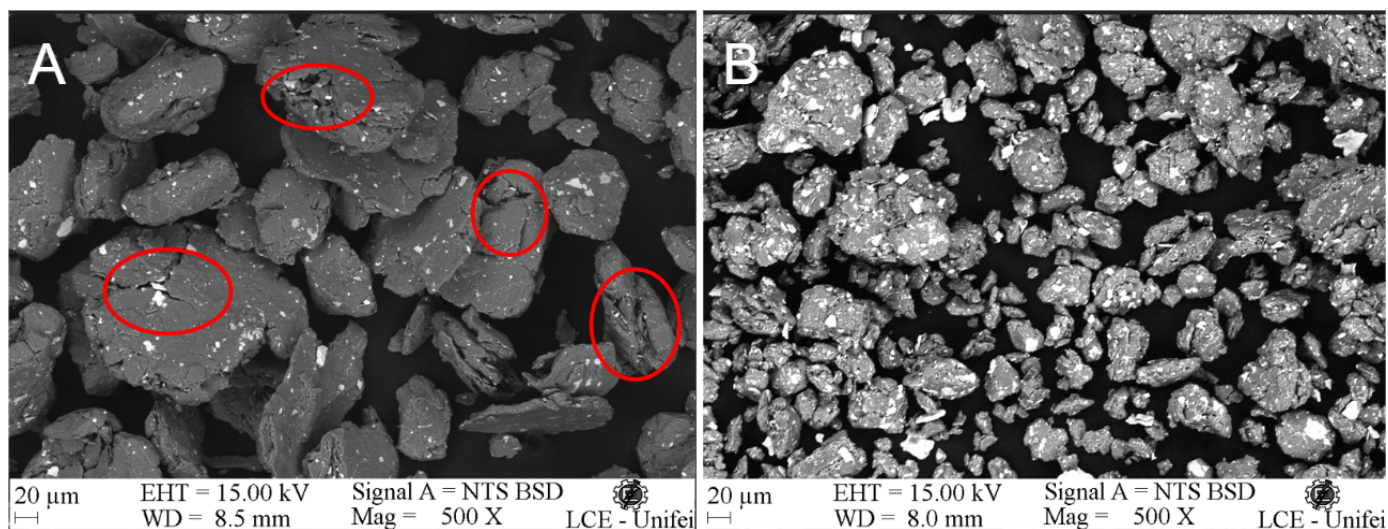
Para as amostras Al-Nb a única diferença de rendimento relevante encontrada foi para as amostras contendo 5% de aditivo (95AlNb(15H) e 95AlNb(21H)) apresentando rendimento superior ao restante das misturas que apresentaram rendimentos muito próximos entre si, com exceção da amostra 85AlNb(21H) que obteve um rendimento bem abaixo da média e seu caso em particular será tratado posteriormente no capítulo.

Para se esclarecer tais resultados dividiu-se os efeitos que afetam o rendimento da reação em dois grupos, efeito mecânico causado no processo de moagem e efeitos eletroquímicos resultante da escolha dos aditivos e do meio usado na reação.

5.5.1.2.1 Efeito mecânico e sua influência no rendimento da reação

Trabalhos como o de Ravazi *et al* [97], mostram como a moagem pode afetar a estrutura das partículas de alumínio aumentando sua reatividade através da indução de trincas e reentrâncias. Mesmo com a adição de aditivos, como no caso do nióbio, este efeito ainda ocorre, porém ele é intensificado ou mitigado variando de acordo com a concentração do aditivo e os parâmetros de moagem. Sendo assim, a análise da estrutura das partículas de cada amostra torna-se importante para detectar tal efeito. A figura 38 mostra uma comparação entre as micrografias da amostra 95AlNb(15H), amostra com maior rendimento, e a amostra 80 AlNb(15H) com rendimento dentro da média, com destaque para as trincas encontradas na estrutura.

Figura 38: Estrutura das partículas para A)95AlNb(15H) e B)80 AlNb(15H)



Fonte : Autor

Os círculos vermelhos presentes na fig.38 A) destacam as trincas e reentrâncias encontradas nas partículas de alumínio resultantes do processo de moagem conjuntamente com o nióbio, porém tais imperfeições não são observadas na fig.38 B), indicado sua relação com a composição de aditivo em cada amostra.

Conforme apresentado na figura A, a existência destes defeitos não somente propiciam um aumento na área superficial das partículas, como também dificultam o

crescimento coeso da camada passivadora. O que por sua vez resulta no aumento de rendimento da reação.

O efeito descrito na figura 38 A) ocorre apenas nas amostras contendo 5% de nióbio para ambos os tempos de processamento. Para as demais amostras o não aparecimento de tais defeitos pode ser resultado do excesso de nióbio e sua distribuição ao longo matriz, tendo o nióbio exercido o papel de bloqueio físico impedindo a propagação das trincas causadas durante o processo de moagem. Esta análise mostra como a composição é um parâmetro crítico ao rendimento da hidrólise no sistema Al-Nb, outros estudos como o de Mei-Qiang *et al* (2010) [104], Wang *et al* (2013) [106] e Du Preez *et al* (2018) [98] presentes na tabela 2 explicitam como pequenas mudanças na composição das misturas usadas resultam em mudanças significativas na geração de hidrogênio.

5.4.1.2.2 Efeito Eletroquímico e sua influência no rendimento da reação

Além da granulometria e das características das partículas do pó a distribuição do aditivo é um fator importante na avaliação dos seus efeitos na reação de hidrólise. Por esta razão foram realizadas análises de eds nas amostras verificando como o nióbio estava distribuído na matriz de alumínio. Porém não foram encontradas grandes diferenças na distribuição de nióbio entre as amostras com maior rendimento(95AlNb(15H) e 95AlNb(21H)) e as demais amostras. Indicando que este fator para os parâmetros estudados não interferiu na quantidade de hidrogênio produzido.

Se tratando da quantidade de nióbio este parâmetro igualmente apenas interferiu na velocidade máxima atingida pelas amostras, este comportamento pode indicar que o nióbio estava presente majoritariamente na camada externa do alumínio. De forma que o efeito de ativação anódica ocorre com maior relevância nesta camada o que aumentaria a velocidade máxima da reação sem oferecer grandes ganhos no rendimento da reação de hidrólise.

5.5.2 Misturas Al-Nb-Bi

Foram produzidas duas amostras contendo 5% em massa nióbio e bismuto como aditivos variando apenas o tempo de processamento, como mostrado nos gráficos referentes ao rendimento e velocidade houve uma grande diferença nos

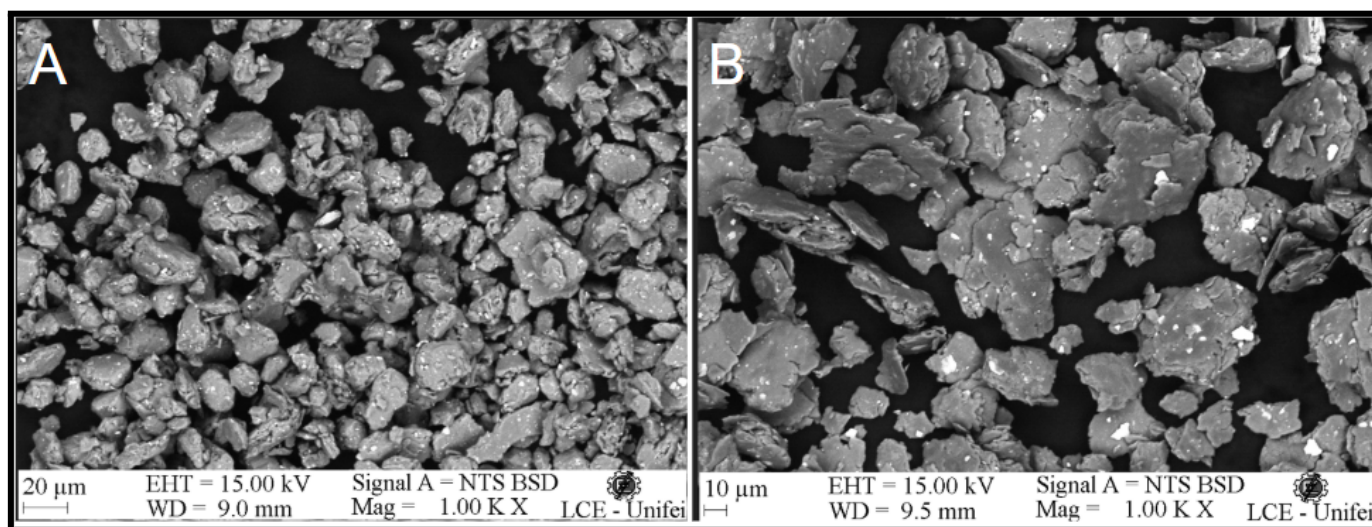
resultados obtidos, mostrando como o aumento do tempo de moagem não foi benéfico a reação de hidrólise. Tal diferença pode ser explicada pelos fatores: granulometria, formato das partículas e escolha e distribuição dos aditivos.

A tabela 12 mostrou a grande diferença no tamanho de partículas encontrado entre estas duas amostras, sendo que a mistura com 15 horas de moagem apresentou um D50 cerca de 4 vezes menor que seu par com 21 horas de processamento além de apresentar a segunda menor granulometria entre todas as amostras (14,10 μm), indicando que o bismuto contribuiu para uma estrutura mais fina para o tempo de 15 horas. O tamanho das partículas assim como nas amostras Al-Nb influenciou a velocidade de geração de hidrogênio, de forma que um maior tamanho de partícula resulta em menores áreas superficiais e consequente menor velocidade de reação. Como ambas as amostras possuem a mesma composição, a granulometria é o fator preponderante na cinética da reação.

Além do papel na granulometria, a comparação das velocidades máxima atingidas pela amostra 90AlNbBi(15H) e as amostras Al-Nb, indica que bismuto pode agir como acelerador da reação para as condições estudadas. De forma que a amostra contendo bismuto e 15 horas de moagem atingiu a maior velocidade máxima de reação chegando a produzir 116,8 ml/min, 5 ml/min a mais que a amostra 80AlNb(15H) que produziu 110,8 ml/min. Embora a amostra 90AlNbBi(15H) tenha uma menor granulometria que a mistura 80AlNb(15H) ela possui uma quantidade bem menor de aditivo 10% em massa contra 20% em massa, o que indica que o bismuto pode beneficiar a velocidade da reação mais do que o nióbio. Isto ocorreria devido ao maior potencial de redução do bismuto em comparação ao nióbio, porém outros fatores podem influenciar a cinética da reação com a distribuição dos aditivos.

No que diz respeito ao rendimento, a amostra 90AlNbBi(15H) apresentou rendimento médio de 83,9%($\pm 1,17$), por outro lado a amostra 90AlNbBi(21H) apresentou rendimento médio de 77,2($\pm 1,51$). Dois fatores são responsáveis por esta diferença: o formato das partículas e a distribuição dos aditivos demonstram ser fatores que influenciam na produção total de hidrogênio para estas amostras. A figura 39 dá destaque ao formato das partículas em cada uma das amostras

Figura 39: Partículas para amostras contendo nióbio e bismuto A) 15 horas B) 21 horas

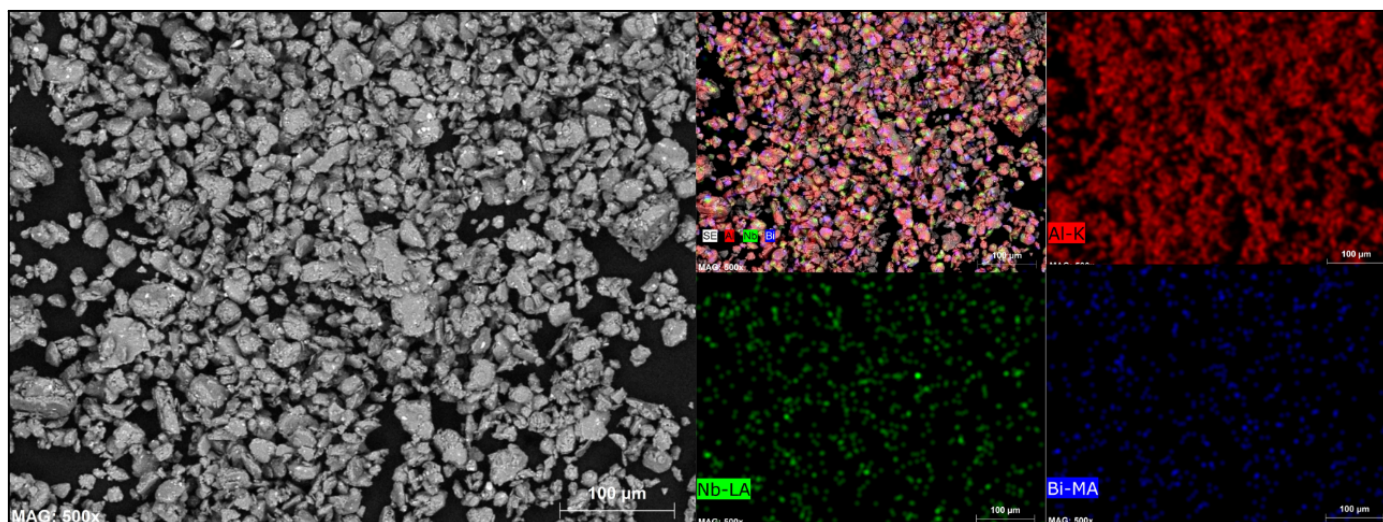


Fonte: Autor

A fig.39 (A) mostra como as partículas com 15 horas de processamento apresentam formato irregular com diversos defeitos que fazem os mesmo papel visto nas amostras 95AlNb(15H) e 95AlNb(21H). A mistura com 21 horas de moagem apresentada na fig.39 (B) possui uma morfologia achatada com uma menor quantidade de defeitos que dificultariam o crescimento da camada passivadora, tendo como consequência menor rendimento na reação da hidrólise.

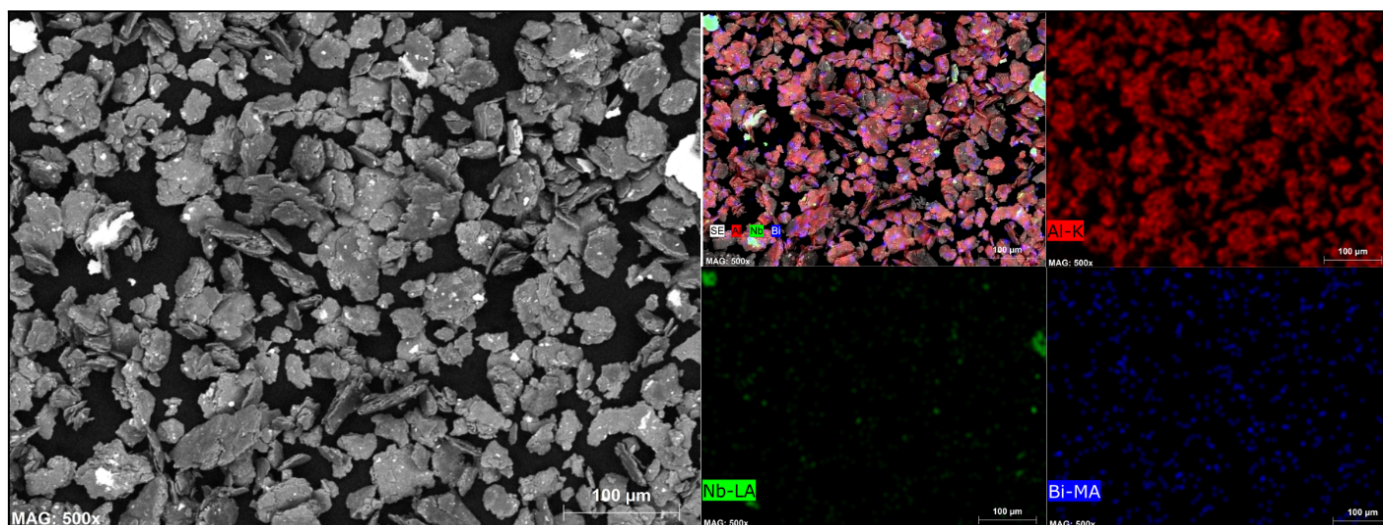
O formato das partículas não é o único fator a induzir a diferença encontrada nos rendimentos destas misturas, a distribuição dos aditivos também mostrou ser um parâmetro importante no entendimento deste fenômeno, as figuras 40 e 41 mostram respectivamente a distribuição dos aditivos adquiridos através Espectrometria de Raios X para as amostras com 15 e 21 horas de moagem.

Figura 40: Distribuição de para cada um dos elementos na mistura 95AlNbBi(15H)



Fonte: Autor

Figura 41: Distribuição de para cada um dos elementos na mistura 95AlNbBi(21H)



Fonte: Autor

A comparação entre as figuras 40 e 41 mostra como a distribuição de aditivos foi alterada com aumento do tempo de moagem, com destaque para o nióbio (cor verde), que apresenta uma distribuição mais uniforme na amostra com 15 horas de moagem do que na amostra com 21 horas. Esta melhor distribuição no menor tempo de moagem impactou diretamente no rendimento da reação ao favorecendo o efeito de ativação anódica descrito por Reboul [19] apresentado na figura 16. Com estes resultados é possível perceber que para as condições do estudo, o tempo de

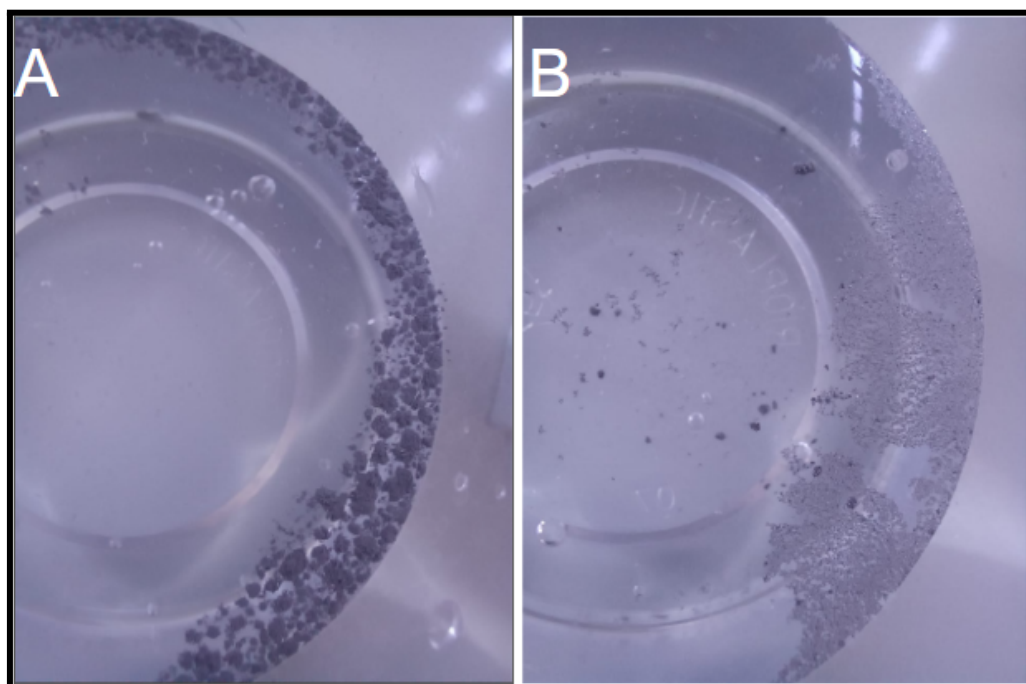
moagem foi um parâmetro sensível ao processo de hidrólise das amostras contendo bismuto.

5.5.3 Mistura 85AlNb(21H)

A mistura 85AlNb(21H) apresentou resultados destoantes de seus pares mesmo a moagem sendo executada duas vezes, sua granulometria foi de apenas 11,52 μm cerca de um terço menor que a segunda menor granulometria das amostras Al-Nb, seu rendimento de 77,9 ($\pm 0,73$) o mais baixo entre todas as amostras Al-Nb, por fim sua velocidade embora não tenha sido a menor registrada foi baixa considerando a baixa granulometria da amostra.

O ensaio de Difratomia de Raios X, as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectrometria de Raios X não mostraram nenhuma diferença relevante entre esta amostra e as demais contendo apenas nióbio como aditivo sendo assim outros testes foram feitos. Porém ao se colocar a amostra na água ela apresentou um comportamento hidrofóbico diferente das outras amostras analisadas, a figura 42 mostra comparação entre as amostras 85AlNb(15H) e 85AlNb(21H)

Figura 42: Misturas estudadas despejadas em água A)85AlNb(15H) e B)85AlNb(21H)



Fonte: Autor

A figura 42 mostra como as amostras interagem de forma oposta em meio aquoso, mesmo que ambas as misturas possuam a mesma composição. A amostra 85AlNb(21H) (figura 45 A), apresenta comportamento hidrofóbico repelindo a água e se aglomerando. A parte B da figura 45 apresenta a amostra 85AlNb(15H) que em meio aquoso se espalha pela superfície da água. O comportamento registrado pela amostra 85AlNb(15H) foi verificado nas demais amostras Al-Nb.

A aglomeração em meio aquoso da amostra 85AlNb(21H) pode influenciar tanto a velocidade quanto o rendimento da reação de hidrólise, ao dificultar o contato do meio com as partículas de alumínio. Fazendo com que menos alumínio seja oxidado, consequentemente diminuindo a produção de hidrogênio. Os fatores que resultaram nesta diferença registrada ainda não foram totalmente entendidos, sendo necessários mais testes em momentos futuros.

6. Conclusões

Neste trabalho, foram produzidas misturas de Al/Nb por moagem de alta energia com o objetivo de avaliar a efetividade do nióbio como aditivo metálico na reação de hidrólise do alumínio para a produção de hidrogênio verde. Além disso, misturas Al/Nb/Bi também foram fabricadas e avaliadas, a fim de compreender a interação entre estes dois aditivos.

O processo de moagem embora não tenha formado intermetálicos, promoveu uma boa mistura dos aditivos obtendo sucesso em reduzir o tamanho de partícula das misturas, introduzindo defeitos na estrutura além de modificar o formato das partículas se comparada à morfologia original dos pós elementares. Os defeitos estruturais gerados na moagem de alta energia dos pós de alumínio com adição de 5% de nióbio, alcançando 90% no rendimento da reação. Este valor representa um 6% de acréscimo com relação ao alumínio puro, evidenciando o potencial do nióbio com aditivo metálico na produção de hidrogênio verde.

O efeito de ativação anódica em conjunto com a redução de tamanho de partícula resultante da moagem foram os fatores que mais influenciaram na taxa de produção de hidrogênio. Com produção máxima de 116,8 ml/min na amostra contendo bismuto com 15 horas de processamento. Porém a adição de bismuto ao sistema não promoveu os ganhos no rendimento da reação comparado aos sistemas sem este aditivo.

De forma geral, este trabalho é um dos primeiros dedicados a compreender o papel do nióbio no processo de hidrólise de ligas de alumínio. Foram levantados os dados iniciais sobre composição, parâmetros de processamento e possíveis mecanismos envolvidos, que servirão como base para futuras investigações.

7. Propostas para trabalhos futuros

- 1) Avaliar composições intermediárias às estudadas nas misturas Al-Nb.

2) Avaliar mudanças nos tempos de moagem para uma maior gama de valores nas misturas Al-Nb-Bi.

3) Verificar o efeito da adição de outros aditivos aos sistemas Al-Nb e Al-Nb-Bi como sais e derivados de carbono.

4) Executar ensaios eletroquímicos de forma a se entender de forma mais aprofundada o papel do nióbio na produção de hidrogênio.

8. Referências

- [1] Hille E. Europe's energy crisis: are geopolitical risks in source countries of fossil fuels accelerating the transition to renewable energy? *Energy Econ* 2023;127:107061.
- [2] Akhtar MS, Khan H, Liu JJ, Na J. Green hydrogen and sustainable development – a social LCA perspective highlighting social hotspots and geopolitical implications of the future hydrogen economy. *J Clean Prod* 2023;395:136438.
- [3] IEA. World energy outlook 2023. Paris, 2023. [Acessado em 30 de outubro de 2024]. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>
- [4] CAMPEN, Adam; MONDAI, Kanchan; WILTOWSKI, Tomasz. Separation of hydrogen from syngas using a regenerative system. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(1):332–339.
- [5] RUSU, Iulian et al. Politics and hydrogen energy. *Eur J Sci Theol* 2012;8(Suppl.1):211–221.
- [6] Fei Xiao, Rongjie Yang, Zhenhui Liu. Active aluminum composites and their hydrogen generation via hydrolysis reaction: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47(1):365–386.
- [7] Li, X., Ma, X., Zhang, J., Akiyama, E., Wang, Y., Song, X. Review of hydrogen embrittlement in metals: hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention. *Acta Met Sin* 2020;33(6):759–773.[28] DAWOOD, Furat; ANDA, Martin; SHAFIULLAH, G.M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45(7):3847–3869.
- [8] Sehar Tasleem, Edreese Housni Alsharaeh. Role of green, yellow, blue, white and gold hydrogen in fuelling the path to net zero and sustainable future- A review. *Energy Convers Manag* 2025;326.

- [9] Chaurasia AK, Mondal P. Hydrogen production from waste and renewable resources. In: Badea G, Felseghi R-A, Aşchilean I, editors. Hydrogen fuel cell technology for stationary applications. Hershey: IGI Global; 2021. p. 22–46.
- [10] Gaurav Sharma, Ashok Kumar Dewangan, Ashok Kumar Yadav, Aqueel Ahmad. Current status of research on hydrogen generation, storage and transportation technologies: A state-of-the-art review towards sustainable energy. Process Saf Environ Prot 2024;191(Part A).
- [11] Bermudez J, Evangelopoulou S, Pavan F. Hydrogen – Analysis. IEA, 2022. [Acessado em 30 de outubro de 2024]. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/hydrogen>
- [12] IRENA. Renewable energy statistics 2024. 2024. [Acessado em 30 de outubro de 2024]. Disponível em: <https://www.irena.org/Publications/2024/Jul/Renewable-energy-statistics-2024>
- [13] Chen Chen, Xu Guan, Hongbo Wang, Shijie Dong, Ping Luo. Hydrogen generation from splitting water with Al–Bi(OH)₃ composite promoted by NaCl. Int J Hydrogen Energy 2020;45(24).
- [14] Dongxu Qiao, Yiping Lu, Zhongyi Tang, Xuesong Fan, Tongmin Wang, Tingju Li, Peter K. Liaw. The superior hydrogen-generation performance of multi-component Al alloys by the hydrolysis reaction. Int J Hydrogen Energy 2019;44(7).
- [15] SANTOS, C. S. B. Aspects of sustainability in a process of hydrogen production with the reuse of aluminum. 2018. 107 f. Thesis (Masters of Technology) – Postgraduate Program in Technology and Society from Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2018.
- [16] SWIDER-LYONS, Karen et al. Assessment of Conceptual Systems Using Hydrogen Produced from the Reaction of Aluminum Alloys with Water. 2021.

- [17] A.V. Parmuzina, O.V. Kravchenko. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(12):3073–3076.
- [18] WANG, H.Z. et al. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13(4):845–853.
- [19] REBOUL, M.C.; GIMENEZ, P.H.; RAMEAU, J.J. A proposed activation mechanism for Al anodes. *Corrosion* 1984;40(7):366–371.
- [20] Wang N, Meng HX, Dong YM, Jia ZL, Gao LJ, Chai YJ. Cobalt-iron-boron catalyst-induced aluminum-water reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:16936–16943.
- [21] Jia Y, Shen J, Meng H, Dong Y, Chai Y, Wang N. Hydrogen generation using a ball-milled Al/Ni/NaCl mixture. *J Alloys Compd* 2014;588:259–264.
- [22] Luo H, Liu J, Pu X, Liang J, Wang Z, Wang F, Zhang K, Peng Y, Xu B, Li J, et al. Hydrogen generation from highly activated Al-Ce composite materials in pure water. *J Am Ceram Soc* 2011;94:3976–3982.
- [23] Braga, J.M., Biondi, J.C. Geology, geochemistry, and mineralogy of saprolite and regolith ores with Nb, P, Ba, REEs (+ Fe) in mineral deposits from the Araxá alkalicarbonatitic complex, Minas Gerais state, Brazil. *J S Am Earth Sci* 2023;125:104311
- [24] Bockris, J.O.M., 1972. A hydrogen economy. *Science* 176, 1323. <https://doi.org/10.1126/science.176.4041.1323>.
- [25] Sun S, Wang L, Chai S, Liu Y, Li Y, Meng W, Liu H, Dai L. Preparation of alkaline earth element doped La₂Hf₂O₇ materials and application in hydrogen separation. *Int J Hydrogen Energy* 2024;50:502–515.

- [26] Jovičević-Klug M, Souza Filho IR, Springer H, Adam C, Raabe D. Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. *Nature* 2024;625:703–709.
- [27] Liu Y, Tang C, Zhou A, Yang K. A novel ensemble approach for road traffic carbon emission prediction: a case in Canada. *Environ Dev Sustain* 2024:1–37.
- [28] Griffiths, S., Sovacool, B.K., Kim, J., Bazilian, M., Uratani, J.M. Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options. *Energy Res Soc Sci* 2021;80:102208.
- [29] Mohideen, M.M., Subramanian, B., Sun, J., Ge, J., Guo, H., Radhamani, A.V., Ramakrishna, S., Liu, Y. Techno-economic analysis of different shades of renewable and non-renewable energy-based hydrogen for fuel cell electric vehicles. *Renew Sustain Energy Rev* 2023;174:113153.
- [30] DAWOOD, Furat; ANDA, Martin; SHAFIULLAH, G.M. Hydrogen production for energy: An overview. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45(7):3847–3869.
- [31] A.G. Olabi, Mohammad Ali Abdelkareem, Mohamed S. Mahmoud, Khaled Elsaid, Khaled Obaideen, Hegazy Rezk, Tabbi Wilberforce, Tasnim Eisa, Kyu-Jung Chae, Enas Taha Sayed. Green hydrogen: Pathways, roadmap, and role in achieving sustainable development goals. *Process Saf Environ Prot* 2023;177.
- [32] Jadhav, D.A., Park, S.-G., Pandit, S., Yang, E., Ali Abdelkareem, M., Jang, J.-K., Chae, K.-J. Scalability of microbial electrochemical technologies: applications and challenges. *Bioresour Technol* 2022;345:126498.
- [33] Kadier, A., Simayi, Y., Abdeslahian, P., Azman, N.F., Chandrasekhar, K., Kalil, M.S. A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alex Eng J* 2016;55:427–443.

- [34] Oey, M., Sawyer, A.L., Ross, I.L., Hankamer, B. Challenges and opportunities for hydrogen production from microalgae. *Plant Biotechnol J* 2016;14:1487–1499.
- [35] Eroglu, E., Melis, A. Microalgal hydrogen production research. *Int J Hydrog Energy* 2016;41:12772–12798.
- [36] Pietraccini, M., Badu, P., Tait, T., Glaude, P.-A., Dufour, A., Dufaud, O. Study of flash pyrolysis and combustion of biomass powders using the Godbert-Greenwald furnace: an essential step to better understand organic dust explosions. *Process Saf Environ Prot* 2023;169:458–471.
- [37] Suriapparao, D.V., Tejasvi, R. A review on role of process parameters on pyrolysis of biomass and plastics: present scope and future opportunities in conventional and microwave-assisted pyrolysis technologies. *Process Saf Environ Prot* 2022;162:435–462.
- [38] Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 2012;38:68–94.
- [39] WANG, Mingyong et al. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production—A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;29:573–588.
- [40] Marepally, B.C., Ampelli, C., Genovese, C., Quadrelli, E.A., Perathoner, S., Centi, G. Production of solar fuels using CO₂. In: Albonetti, S., Perathoner, S., Quadrelli, E.A. (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 2019. p. 7–30.
- [41] Bergthorson JM, Goroshin S, Soo MJ, Julien P, Palecka J, Frost DL, et al. Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power. *Appl Energy* 2015;160:368–82. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.09.037
- [42] Julien P, Bergthorson JM. Enabling the metal fuel economy: green recycling of metal fuels. *Sustain Energy Fuels* 2017;1:615–25. doi: 10.1039/C7SE00004A

- [43] Shkolnikov, E.I.; Zhuk, A.Z.; Vlaskin, M.S. Aluminum as energy carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15, 4611–4623.
- [44] Trowell, K.A.; Goroshin, S.; Frost, D.L.; Bergthorson, J.M. Aluminum and its role as a recyclable, sustainable carrier of renewable energy. *Appl. Energy* 2020, 275, 8.
- [45] Milani, M.; Montorsi, L.; Storchi, G.; Venturelli, M.; Sorrentino, A. Experimental and Numerical Analysis of a Liquid Aluminium Injector for an Al-H₂O based Hydrogen Production System. *Int. J. Thermofluids* 2020, 7, 100018.
- [46] Wen D. Nanofuel as a potential secondary energy carrier. *Energy Environ Sci* 2010;3(5):591–600. doi: 10.1039/b906384f
- [47] Price EW. Combustion of metalized propellants. In: Kuo KK, Summerfield M, editors. *Progress in astronautics and aeronautics, fundamentals of solid-propellant combustion*. AIAA; 1984. p. 479–513, ISBN: 0915928841. doi: 10.2514/4.865671.
- [48] Frost DL, Zhang F. Slurry detonation. In: Zhang F, editor. *Shock wave science and technology reference library*. Springer-Verlag; 2009. p. 169–216, ISBN: 3540884475. doi: 10.1007/978-3-540-88447-7_3.
- [49] Xia Z, Shen H, Hu J, Liu B. Experimental investigation of powdered metals fuel ramjet. In: *Proceedings of the 44th Joint Propulsion Conference and Exhibit*; 2008, AIAA#20085131. doi: 10.2514/6.2008-5131.
- [50] Huang H-T, Zou M-S, Guo X-Y, Yang R-J, Zhang P. Analysis of the solid combustion products of a Mg-based fuel-rich propellant used for water ramjet engines. *Propellants, Explos Pyrotech* 2012;37(4):407–12. doi: 10.1002/prep.201100127
- [51] BERGTHORSON, Jeffrey M. Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 68, p. 169-196, 2018.

- [52] Haller, M.Y.; Carbonell, D.; Dudita, M.; Zenhausern, D.; Haberle, A. Seasonal energy storage in aluminium for 100 percent solar heat and electricity supply. *Energy Conv. Manag.* 2020, 5, 14.
- [53] Haller, M.Y.; Amstad, D.; Dudita, M.; Englert, A.; Haberle, A. Combined heat and power production based on renewable aluminium-water reaction. *Renew. Energy* 2021, 174, 879–893.
- [54] Yuasa, S.; Sogo, S.; Isoda, H. Ignition and combustion of aluminum in carbon dioxide streams. *Symp. Combust.* 1992, 24, 1817–1825.
- [55] GAO, Xinyue et al. Aluminum-based fuels as energy carriers for controllable power and hydrogen generation—a review. *Energies*, v. 16, n. 1, p. 436, 2022.
- [56] Bai, W.A.; Qiao, Y.Q.; Wang, C.A.; Li, H.Z.; Zhang, X.W.; Zhang, C.; Yao, M.Y. Comprehensive assessments of a novel aluminum fueled energy storage system. *Energy Convers. Manag.* 2022, 266, 11.
- [57] Goel, P.; Dobhal, D.; Sharma, R.C. Aluminum-air batteries: A viability review. *J. Energy Storage* 2020, 28, 12.
- [58] Mori, R. Recent Developments for Aluminum-Air Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* 2020, 3, 344–369.
- [59] Liu, Y.S.; Sun, Q.; Li, W.Z.; Adair, K.R.; Li, J.; Sun, X.L. A comprehensive review on recent progress in aluminum-air batteries. *Green Energy Environ.* 2017, 2, 246–277.
- [60] Bergthorson JM, Yavor Y, Palecka J, Georges W, Soo M, Vickery J, et al. Metalwater combustion for clean propulsion and power generation. *Appl Energy* 2017;186:13–27.

- [61] Ivanov V, Gavriluk O. Specific features of the reaction between ultrafine aluminum and water in a combustion regime. *Combust Explos Shock Waves* 2000;36(2):213–9.
- [62] UEHARA, Kunio; TAKESHITA, Hideo; KOTAKA, Hiromi. Hydrogen gas generation in the wet cutting of aluminum and its alloys. *Journal of Materials processing technology*, v. 127, n. 2, p. 174-177, 2002
- [63] SOLER, Lluís et al. Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications. *Journal of power sources*, v. 169, n. 1, p. 144-149, 2007.
- [64] PETROVIC, J.; THOMAS, G. Reaction of aluminum with water to produce hydrogen. A study of issues related to the use of aluminum for on-board vehicular hydrogen storage. version 1.0. US Department of Energy. US Department of Energy, 2008.
- [65] Xu S, Zhao X, Liu J. Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;92:17e377.
- [66] Gai W, Liu W, Deng Z, Zhou J. Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:13132e40.
- [69] Weaver ER. The generation of hydrogen by the reaction between ferrosilicon and a solution of sodium hydroxide. *J Ind Eng Chem* 1920;12(3):232–40
- [70] Ilyin, A.P.; Mostovshchikov, A.V.; Nazarenko, O.B.; Zmanovskiy, S.V. Heat release in chemical reaction between micron aluminum powders and water. *Int. J. Hydrogen Energy* 2019
- [71] Bolt, A.; Dincer, I.; Agelin-Chaab, M. Experimental study of hydrogen production process with aluminum and water. *Int. J. Hydrogen Energy* 2020, 45, 14232–14244

- [72] Hurtubise, D.W.; Klosterman, D.A.; Morgan, A.B. Development and demonstration of a deployable apparatus for generating hydrogen from the hydrolysis of aluminum via sodium hydroxide. *Int. J. Hydrogen Energy* 2018, 43,
- [73] Macans J, Soler L, Candela AM, Munoz M, Casado J. Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solution of inorganic promoters: the Al hidrox process. *Energy* 2011;
- [74] GODART, Peter et al. Hydrogen production from aluminum-water reactions subject to varied pressures and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 23, p. 11448-11458, 2019.
- [75] Yavor Y, Goroshin S, Bergthorson JM, Frost DL. Comparative reactivity of industrial metal powders with water for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40(2):1026–36. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.075.
- [76] Alinejad, B., & Mahmoodi, K. (2009). A NOVEL METHOD FOR GENERATING HYDROGEN BY HYDROLYSIS OF HIGHLY ACTIVATED ALUMINUM NANOPARTICLES IN PURE WATER. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7934-7938.
- [77] Chai YJ, Dong YM, Meng HX, Jia YY, Shen J, Huang YM, Wang N. Hydrogen generation by aluminum corrosion in cobalt (II) chloride and nickel (II) chloride aqueous solution. *Energy* 2014;68:204e9.
- [78] Sun Y, Sun R, Zhu B, Wu Y. Effects of additives on the hydrogen generation of Al-H₂O reaction at low temperature. *Int J Energy Res* 2017;41:2020e33.
- [79] Irankhah A, Seyed Fattahi SM, Salem M. Hydrogen generation using activated aluminum/water reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:15739e48
composites with a core–shell structure. *International journal of hydrogen energy*, v. 37, n. 9, p. 7457-7463, 2012.

- [81] Xiao F, Yang R, Li J. Hydrogen generation from hydrolysis of activated aluminum/organic fluoride/bismuth composites with high hydrogen generation rate and good aging resistance in air. *Energy* 2019;170:159e69.
- [82] Prabu S, Wang H-W. Enhanced hydrogen generation from graphite-mixed aluminum hydroxides catalyzed Al/water reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:33419e29
- [83] TEKADE, Shyam P. et al. Hydrogen generation through water splitting reaction using waste aluminum in presence of gallium. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 44, p. 23954-23965, 2020
- [84] LUDWIG, W.; BELLET, D. Penetration of liquid gallium into the grain boundaries of aluminium: a synchrotron radiation microtomographic investigation. *Materials Science and Engineering: A*, v. 281, n. 1-2, p. 198-203, 2000
- [85] SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
- [86] Kaloshkin SD, Tomlin IA, Andrianov GA, Baldokhin UV, Shelekhov EV. *Mater Sci Forum* 1997;235±238:565±70
- [87] Kuhrt C, Schropf H, Schultz L, Arzt E. In: deBarbadillo JJ, et al., editors. *Mechanical alloying for structural applications*. Materials Park, OH: ASM International, 1993. p. 269±73.
- [88] Benjamin JS. *Sci Amer* 1976;234(5):40±8
- [89] Benjamin JS, Volin TE. *Metall Trans* 1974;5:1929±34
- [90] Gilman PS, Benjamin JS. *Annu Rev Mater Sci* 1983;13:279±300
- [91] Kurlov AS, Gusev AI. High-energy milling of nonstoichiometric carbides: effect of nonstoichiometry on particle size of nanopowders. *J Alloys Compd* 2014;582:108e18

- [92] Zhang S, Schoenitz M, Dreizin EL. Mechanically alloyed Al-I composite materials. *J Phys Chem Solid* 2010;71:1213e20.
- [93] Dreizin EL, Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review. *J Mater Sci* 2017;52:11789e809.
- [94] Umbrajkar SM, Schoenitz M, Dreizin EL. Control of structural refinement and composition in Al-MoO₃ nanocomposites prepared by arrested reactive milling. *Propellants, Explos Pyrotech* 2006;31:382e9.
- [95] Huang M, Ouyang L, Chen Z, Peng C, Zhu X, Zhu M. Hydrogen production via hydrolysis of Mg-oxide composites. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:22305e11
- [96] Wang CC, Chou YC, Yen CY. Hydrogen generation from aluminum and aluminum alloys powder. *Procedia Eng* 2012;36:105e13.
- [97] RAZAVI-TOUSI, S. S.; SZPUNAR, J. A. Effect of structural evolution of aluminum powder during ball milling on hydrogen generation in aluminum–water reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 2, p. 795-806, 2013.
- [98] DU PREEZ, S. P.; BESSARABOV, D. G. On-demand hydrogen generation by the hydrolysis of ball-milled aluminum composites: A process overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 72, p. 35790-35813, 2021.
- [99] LLIU, C. et al. Polishing-assisted galvanic corrosion in the dissimilar friction stir welded joint of AZ31 magnesium alloy to 2024 aluminum alloy. *Materials Characterization*, v. 60, n. 5, p. 370-376, 2009
- [100] VARGEL, Christian. *Corrosion of aluminium*. Elsevier, 2020.
- [101] VANYSEK, Petr. *Electrochemical series*. CRC handbook of chemistry and physics, v. 8, p. 8-33, 2000.

[102] CARROLL, W. M.; BRESLIN, C. B. Stability of passive films formed on aluminium in aqueous halide solutions. *British Corrosion Journal*, v. 26, n. 4, p. 255-259, 1991.

[103] BRESLIN, Carmel B.; FRIERY, L. P.; CARROLL, William M. The electrochemical behaviour of Al Zn In and Al Zn Hg alloys in aqueous halide solutions. *Corrosion science*, v. 36, n. 1, p. 85-97, 1994.

[104] FAN, Mei-Qiang; XU, Fen; SUN, Li-Xian. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, p. 2809-2815, 2007.

[105] FAN, Mei-qiang; SUN, Li-xian; XU, Fen. Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 3, p. 594-599, 2010.

[106] WANG, Huihu et al. Investigation on hydrogen production using multicomponent aluminum alloys at mild conditions and its mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 3, p. 1236-1243, 2013.

[107] LIANG, J. et al. Hydrogen generation by reaction of Al–M (M= Fe, Co, Ni) with water. *Energy*, v. 113, p. 282-287, 2016.

[108] YOLCULAR, Sevim; KARAOGLU, Serdar; KARASOGLU, Mutlu. Hydrogen generation performance of waste aluminum alloy chips and powders. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 44, n. 1, p. 1529-1540, 2022.

[109] Kravchenko OV, Semenenko KN, Bulychev BM, Kalmykov KB. Activation of aluminum metal and its reaction with water. *J Alloy Compd* 2005;397:58e62

[110] Taranets NY, Nizhenko VI, Poluyanskaya VV, Naidich YV. *Acta Materialia* 2002;50:5147

[111] Ministério de Minas e Energia. Brasil é o principal agente no mercado mundial de nióbio. 2023. Disponível em: Link.

[112] MIRACLE, Daniel B. et al. ASM handbook. Materials Park, OH: ASM International, 2001.

[113] DA SILVA, Renata Ferreira; NASCIMENTO, Marisa. Nióbio: metalurgia extrativa, industrialização e perspectivas. Brazilian Journal of Development, v. 8, n. 6, p. 46078-46090, 2022.

[114] PENG, Zhixue; SURYANARAYANA, C.; FROES, F. H. Mechanical alloying of Nb-Al powders. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27, p. 41-48, 1996.

[115] KATTNER, U. R.; MASSAISKI, T. B. Binary alloy phase diagrams. ASM International, Materials Park, OH, v. 147, 1990.

[116] LAYACHI, F.; DEBILI, M. Y.; BEDBOUDI, H. Structure and Corrosion Behaviour of Al-Nb Alloys. Russian Journal of Electrochemistry, v. 58, n. 5, p. 360-380, 2022.

[117] LIU, Yuheng et al. Hydrogen generation from hydrolysis of activated Al-Bi, Al-Sn powders prepared by gas atomization method. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 16, p. 10943-10951, 2017.

[118] GATAMORTA, Fábio. **Produção e caracterização de materiais celulares metálicos com distintas configurações de poros, por metalurgia do pó.** 2017. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.

[119] HO, Ching-Yuan. Hydrolytic reaction of waste aluminum foils for high efficiency of hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19622-19628, 2017.

[120] SAIUEÑA BERNA, Xavier; MARÍN-GENESCÀ, Marc; DAGÀ-MONMANY, José María. Analysis of valorization process of aluminum breakage scraps to obtain green hydrogen. Metals, v. 11, n. 4, p. 598, 2021.

[121]MOORE, Walter John. **Físico-química-vol. 2**. Editora Blucher, 1976.

Apêndice A :Sumário do sistema de códigos de cores para rotas de produção

Cor representada	Principal forma de obtenção	Vantagens da rota	Desvantagens
Verde	Eletrólise da água com uso de energia limpa	• Maturidade tecnológica • Zero emissões de Co2	• Alto custo de produção • Dependência de energia elétrica • Dificuldades de aplicação em grande escala
Azul	Metanação do vapor de gás natural com captura de carbono	• Menor custo comparado ao hidrogênio ver • Menores emissões que os métodos tradicionais	• Ainda emite gases poluentes • A captura de carbono aumento o custo e gasto com energia
Cinza	Reforma de vapor de metano advindo do gás natural ,petróleo	• Baixo custo • Matéria prima facilmente encontrada	• Altas emissões de gás carbônico
Marrom/preto	Gaseificação de carvão mineral	• Aplicável em grande escala • Baixo custo	• Altas emissões de gases poluentes
Rosa/roxo e vermelho	Eletrólise da água utilizando-se energia elétrica nuclear ou termoquímica	• Produção contínua e em grande escala • Baixas emissões	• Problemas com resíduos nucleares e segurança • Demanda energia elétrica
Turquesa	Pirólise do metano	• Matéria prima abundante • Baixo custo da matéria prima	• Impureza da matéria prima • Flutuação nos custos de produção
Amarelo	Eletrólise da água utilizando-se energia elétrica de diversas fontes simultaneamente	• Menores emissões que os métodos tradicionais	• Emissões de carbono dependente da fonte de energia utilizada
Branco	Hidrogênio naturalmente existente na natureza	• Fonte com zero emissão de CO2	• Não existe maturidade tecnológica
Dourado	Utilização de microrganismos em reservas de petróleo já esgotadas	• Baixo custo • Alta eficiência	• Emissões de CO2

Fonte: Adaptado de [8-10]