

Universidade Santa Cecília
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica
Doutorado Profissional em Engenharia Mecânica

WALLACE ALFREDO TRAVASSOS JÚNIOR

**EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DO FERRO, DA MICROESTRUTURA DE
SOLIDIFICAÇÃO E DA TEMPERATURA, NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
A PARTIR DE LIGAS Al-5%Zn EM MEIO ALCALINO.**

SANTOS/SP

2025

WALLACE ALFREDO TRAVASSOS JUNIOR

**EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO DO FERRO, DA MICROESTRUTURA DE
SOLIDIFICAÇÃO E DA TEMPERATURA, NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
A PARTIR DE LIGAS Al-5%Zn EM MEIO ALCALINO.**

Tese apresentada à Universidade Santa Cecília
como parte dos requisitos para obtenção de título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, sob a orientação do Prof. Dr. Felipe Bertelli e coorientação do professor Dr. Vitor da Silva Rosa.

SANTOS/SP

2025

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

665.81
T712e

Travassos Júnior, Wallace.

Efeitos da contaminação do ferro, da microestrutura de solidificação e da temperatura, na produção de hidrogênio a partir de ligas Al-5%Zn em meio alcalino / Wallace Travassos Júnior. 2025. 158 f.

Orientador: Dr. Felipe Bertelli.

Coorientador: Dr. Vitor da Silva Rosa.

Tese (Doutorado) - Universidade Santa Cecília, Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2025.

I. Bertelli, Felipe . II. Efeitos da contaminação do ferro, da microestrutura de solidificação e da temperatura, na produção de hidrogênio a partir de ligas Al-5%Zn em meio alcalino.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Regina, aos meus filhos Marina, Leonardo e Conrado, ao meu saudoso sogro, Alfeu, pessoa generosa e avô maravilhoso e aos meus saudosos pais, Wallace e Estenia, a quem tudo devo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Felipe Bertelli, pela paciência que teve comigo, pelo compartilhamento de seus conhecimentos e pelo espírito crítico com que acompanhou todo o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço igualmente ao meu coorientador, Prof. Dr. Vitor da Silva Rosa, pelo compartilhamento de seus conhecimentos na área química, fundamentais para este trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Deovaldo de Moraes Júnior pelas sugestões, colaboração e grande apoio.

Agradeço ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Santa Cecília pela seriedade na condução do curso.

Agradeço ao técnico da metalografia, Sr. Wilson Roberto de Oliveira Santos, e ao técnico mecânico, Sr. Sérgio Giangiulio, pela presteza e colaboração na confecção das amostras.

Agradeço ao Prof. Dr. Noé Cheung, ao Prof. Dr. Amauri Garcia e ao Prof. Dr. André dos Santos Barros pela orientação e disponibilidade, contribuindo com sugestões enriquecedoras para a redação dos artigos científicos.

Agradeço à secretária do Programa de Pós-Graduação Sra. Sandra Helena Aparecida de Araújo, sempre solícita e prestativa.

Agradeço às Técnicas da Receita Federal, Valéria Rodrigues Sanchez Neiva e Cecília Yvonne Phillips, pelos Serviços de Assistência Técnica a mim designados, que contribuíram financeiramente para este estudo.

Agradeço aos Engenheiros Luis Felipe Collacio Messias e Álvaro Luiz Moreira Conrado pela amizade, pela ajuda na confecção dos aparatos utilizados nos

ensaios e pelo apoio em muitas das atividades práticas de laboratório.

Agradeço à Universidade Federal de São Paulo, campus São José dos Campos, pela cessão do microscópio eletrônico de varredura para a análise das ligas.

Agradeço à Universidade Federal de São Paulo, campus Santos, pela cessão do difratômetro de raios X para a análise das ligas.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa.

“Quando nada parece dar certo, vou ver o cortador de pedras martelando sua rocha talvez cem vezes, sem que uma única rachadura apareça. Mas, na centésima primeira martelada, a pedra se abre em duas, e eu sei que não foi aquela que conseguiu isso, mas todas as que vieram antes”

(Jacob Riis)

RESUMO

A maioria dos países é dependente de fontes de energia oriundas de petróleo, carvão e gás natural, ricos em carbono. As combustões dessas fontes emitem gás carbônico que intensifica o efeito estufa e seus impactos ambientais, contribuindo para as mudanças climáticas. Devido aos danos ambientais e à futura escassez de combustíveis fósseis, tornou-se indispensável a busca por tecnologias que visem à produção de energia a partir de fontes alternativas, renováveis e não poluentes. Nesse contexto, o hidrogênio é uma excelente alternativa como fonte de energia, devido à sua alta entalpia de combustão. A corrosão de ligas de alumínio recicladas em solução alcalina tem sido um método promissor para a obtenção de hidrogênio. Esta pesquisa estudou a produção de hidrogênio por meio da corrosão das ligas ternárias Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe em solução de NaOH a 1 Molar, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Optou-se por um teor de 5% de zinco devido à similaridade composicional da liga base Al-Zn com as ligas 7005 e 7075, que possuem teor semelhante de zinco, além de esse teor favorecer a ativação do alumínio. Incluíram-se 0,5% e 1,5% de ferro por serem concentrações típicas em ligas de alumínio contaminadas com esse elemento. As ligas foram solidificadas de forma unidirecional ascendente, em condições transitórias de extração de calor. A partir dos registros térmicos experimentais, foram determinados os parâmetros de solidificação, como as velocidades de deslocamento das isoterms *liquidus* e as taxas de resfriamento. Os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) das microestruturas das ligas foram medidos e correlacionados com os parâmetros térmicos e com a geração de hidrogênio. Foram determinadas experimentalmente as taxas de liberação de hidrogênio em meio alcalino e em diferentes escalas microestruturais. Os resultados mostram que a elevação da temperatura da solução alcalina aumentou significativamente a produção de hidrogênio das ligas. As taxas de geração de hidrogênio das ligas pesquisadas foram praticamente iguais entre si e semelhantes às taxas de ligas de alumínio encontradas na literatura. As energias de ativação das microestruturas mais refinadas de ambas as ligas foram maiores do que as das microestruturas mais grosseiras, devido a estas últimas possuírem maior quantidade de alumínio disponível para interação com os íons hidróxido da solução, favorecendo a produção de hidrogênio. Nas temperaturas 40°C e 50°C uma transição do controle da reação química para o controle por transferência de massa foi observada para posições mais grosseiras.

Palavras Chave: Produção de Hidrogênio. Ligas Al-Zn-Fe. Corrosão. Meio Alcalino.

ABSTRACT

Most countries rely heavily on energy sources derived from petroleum, coal, and natural gas, which are rich in carbon. The combustion of these fuels releases carbon dioxide and contributes significantly to the greenhouse effect and its environmental impacts, driving climate change. Due to the environmental damage caused by these processes and the anticipated scarcity of fossil fuels, it has become essential to develop technologies for energy production from alternative, renewable, and non-polluting sources. In this context, hydrogen represents an excellent energy alternative due to its high combustion enthalpy.

The corrosion of recycled aluminum alloys in alkaline solutions has emerged as a promising method for hydrogen production. This study investigated hydrogen generation via the corrosion of ternary alloys Al-5%Zn-0.5%Fe and Al-5%Zn-1.5%Fe in a 1 Molar NaOH solution at temperatures of 30 °C, 40 °C, and 50 °C. A zinc content of 5% was selected due to its compositional similarity to the Al-Zn base alloys 7005 and 7075, which have comparable zinc levels, and because this concentration promotes aluminum activation. Iron concentrations of 0.5% and 1.5% were included as they represent typical levels found in aluminum alloys contaminated with this element.

The alloys were solidified unidirectionally upward under transient heat extraction conditions. A literature review was conducted covering solidification, macro- and microstructural aspects of solidification, electrochemical corrosion mechanisms, and hydrogen evolution in alkaline media. From experimental thermal records, solidification parameters were determined, including the velocities of liquidus isotherm movement and the cooling rates. The primary dendritic spacings (λ_1) of the alloy microstructures were measured and correlated with thermal parameters and hydrogen generation.

Hydrogen evolution rates in alkaline media at different microstructural scales were determined experimentally. The results indicate that increasing the temperature of the alkaline solution enhanced hydrogen production by the alloys. The hydrogen generation rates of the alloys studied were nearly identical and consistent with those reported in the literature for aluminum alloys. The activation energies of the more refined microstructures of both alloys were higher than those of coarser microstructures, as the latter contained a greater amount of aluminum available to interact with hydroxide ions, favoring hydrogen production. Above 30 °C, the high availability of aluminum led to the formation of a passivating layer, which impeded the interaction between hydroxide ions and aluminum, marking a transition from chemical reaction-controlled kinetics to mass transfer-controlled kinetics.

Keywords: Hydrogen production. Al-Zn-Fe alloys. Corrosion. Alkaline Solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Bauxita	8
Figura 2 – Esquema simplificado do processo <i>Bayer</i>	8
Figura 3 – Esquema simplificado do processo <i>Hall-Heroult</i>	9
Figura 4 – Modos de transferência de calor entre metal, molde e ambiente	12
Figura 5 – Eventos do processo de solidificação	13
Figura 6 – Dispositivo de solidificação vertical ascendente: 1) controlador de temperatura; 2) refratário; 3) chapa molde; 4) água de refrigeração; 5) resistências elétricas; 6) computador; 7) registrador de temperatura; 8) lingoteira; 9) lingote; 10) termopares.	15
Figura 7 – Desenho esquemático mostrando o gráfico das velocidades em função da posição e os deslocamentos das isotermas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i>	17
Figura 8 – Desenho esquemático mostrando um gráfico do gradiente de temperatura à frente da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição	18
Figura 9 – Macroestrutura com transição colunar-equiaxial (TCE)	20
Figura 10 – Macrografia da liga Al-20%Zn-2%Bi. Ataque HF 1%	21
Figura 11 – Formação das três zonas da macroestrutura	22
Figura 12 – Atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação.....	23
Figura 13 – Morfologia da interface (S/L) durante a solidificação de uma liga binária Al-Zn.....	23
Figura 14 – Corte Transversal de uma estrutura celular	24
Figura 15 – Morfologia dendrítica, tipo cruz de malta.....	25
Figura 16 – Distâncias entre ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3).....	25
Figura 17 – Esquema para determinar os espaçamentos primários (λ_1) de uma seção transversal	26
Figura 18 – Esquema para determinar os espaçamentos secundários (λ_2) de uma seção longitudinal utilizando 5 braços da dendrita	26
Figura 19 – Arranjo estrutural dos materiais fundidos	29
Figura 20 – Esquema do crescimento dendrítico com indicações dos transportes longitudinal e lateral de soluto	30
Figura 21 – Diagrama de fases Ferro-Alumínio.....	32
Figura 22 – Curva de polarização anódica e catódica e as retas de <i>Tafel</i>	40

Figura 23 – Temperatura de reação na produção de H ₂ em solução NaOH (1-3 wt.%)	43
Figura 24 - Evolução do grau de reação com o tempo em diferentes temperaturas em solução aquosa de NaOH	44
Figura 25 – Fogareiro de Andersen.....	46
Figura 26 – Reator de Cassanelli.....	47
Figura 27 – Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$	48
Figura 28 – Determinação da energia de ativação.....	49
Figura 29 – Fluxograma das atividades.	52
Figura 30 – Forno mufla.....	53
Figura 31 – Chapa molde.....	54
Figura 32 – Lingoteira	54
Figura 33 – Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente.....	55
Figura 34 – Registrador de dados <i>Lynx</i>	55
Figura 35 – Microscópio <i>Olympus</i> com câmera fotográfica <i>Olympus</i>	57
Figura 36 – Medidor de vazão de hidrogênio	58
Figura 37 – Manta aquecedora.	58
Figura 38 – Balão de vidro.	59
Figura 39 – (a) Sílica-gel; (b) dissecante (peneira molecular).....	59
Figura 40 – Desenho esquemático do aparato para a produção de hidrogênio. 1) medidor de vazão do gás; 2) sílica-gel; 3) dissecante; 4) tubo de silicone; 5) balão de vidro; 6) manta aquecedora; 7) termopares; 8) registrador de dados; 9) computador com software de aquisição de dados.	60
Figura 41 – Diagrama de fases do sistema pseudo-binário Al-x%Zn-0,5%Fe .	61
Figura 42 – Diagrama de fases do sistema pseudo-binário Al-x%Zn-1,5%Fe .	62
Figura 43 – Tempos de passagem da isoterma <i>liquidus</i> pelos termopares	65
Figura 44 – Curva de deslocamento da Isoterma <i>liquidus</i>	66
Figura 45 – Velocidade de resfriamento.....	67
Figura 46 – a) Derivadas nos cruzamentos das curvas de resfriamento com a T _L ; b) Taxa de resfriamento em função do tempo; c) Taxa de resfriamento em função da posição.....	68
Figura 47 – Corte longitudinal do lingote. a) Peça para macrografia; b) Peça para micrografia; c) Amostras da micrografia e análise do material	69

Figura 48 – Sequência de cortes para testes de produção de hidrogênio a) Peça para macrografia; b) Peça para micrografia; c) Amostra da geração de H ₂	70
Figura 49 – Curva de resfriamento da liga Al-5%Zn-0,5%Fe.....	73
Figura 50 – Curva de resfriamento da liga Al-5%Zn-1,5%Fe.....	73
Figura 51 – Curvas de deslocamento da isoterma liquidus das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.....	75
Figura 52 – Velocidades das isotermas <i>liquidus</i> das ligas das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.....	75
Figura 53 – Taxas de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.....	77
Figura 54 – Macroestruturas das ligas (a) Al-5%Zn-0,5%Fe; (b) Al-5%Zn-1,5%Fe.....	78
Figura 55 – Microestruturas transversais das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.....	80
Figura 56 – Espaçamentos dendríticos primários das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.....	80
Figura 57 – Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.....	81
Figura 58 – Comparativo dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe com ligas de outros autores.....	82
Figura 59 – Simulação <i>Thermo-Calc</i> da liga Al-5%Zn-0,5%Fe (a) Fração em volume das fases em função da temperatura; (b) Caminhos de solidificação Scheil e em equilíbrio.....	83
Figura 60 – Simulação <i>Thermo-Calc</i> da liga Al-5%Zn-1,5%Fe (a) Fração em volume das fases em função da temperatura; (b) Caminhos de solidificação Scheil e em equilíbrio.....	83
Figura 61 – Microanálise MEV-EDS da liga Al-5%Zn-0,5%Fe.....	85
Figura 62 – Microanálise MEV-EDS da liga Al-5%Zn-1,5%Fe.....	86
Figura 63 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe na posição 5 mm – 31,9 μm.....	87
Figura 64 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe na posição 40 mm – 78,2 μm.....	87

Figura 65 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe na posição 5 mm – 16,3 μm	88
Figura 66 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe na posição 40 mm – 53,2 μm	88
Figura 67 – Intermetálicos ricos em ferros das ligas Al-5%Zn-0,5 Fe e Al-5%Zn-1,5 Fe	89
Figura 68 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Al-5%Zn-0,5%Fe	89
Figura 69 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Al-5%Zn-1,5%Fe	90
Figura 70 – Vazão de H ₂ das ligas na solução NaOH 1 Molar a 30 °C	91
Figura 71 – Vazão de H ₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 40 °C	92
Figura 72 – Vazão de H ₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 50 °C	92
Figura 73 – Produção de H ₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 30 °C	93
Figura 74 – Produção de H ₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 40 °C	93
Figura 75 – Produção de H ₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 50 °C	93
Figura 76 – Amostra com 10 mm de diâmetro e sem ataque químico	96
Figura 77 – Amostras da liga Al-5%Zn-0,5%Fe após os ensaios de produção de H ₂	96
Figura 78 – Amostras da liga Al-5%Zn-1,5%Fe após os ensaios de produção de H ₂	97
Figura 79 – Intermetálicos da liga Al-5%Zn-0,5%Fe após 120 min de geração de H ₂ em solução 1 Molar de NaOH a 30°C.....	98
Figura 80 – Intermetálicos da liga Al-5%Zn-1,5%Fe após 120 min de geração de H ₂ em solução 1 Molar de NaOH a 30°C.....	99
Figura 81 – Taxa média de produção de H ₂ da liga Al-5%Zn-0,5%Fe	102
Figura 82 – Taxa média de produção de H ₂ da liga Al-5%Zn-1,5%Fe	102
Figura 83 – Taxas médias de produção e espaçamentos dendríticos primários da liga Al-5%Zn-0,5%Fe	104
Figura 84 – Taxas médias de produção e espaçamentos dendríticos primários da liga Al-5%Zn-1,5%Fe	104
Figura 85 – Comparativo das taxas médias de produção e espaçamentos dendríticos primários das ligas	105
Figura 86 – Conversão da liga de alumínio na temperatura de 30 °C.....	107

Figura 87 – Conversão da liga de alumínio na temperatura de 40 °C.....	107
Figura 88 – Conversão da liga de alumínio na temperatura de 50 °C.....	108
Figura 89 – Diagrama de <i>Arrhenius</i> para a reação de produção do hidrogênio da liga Al-5%Zn-0,5%Fe	109
Figura 90 – Diagrama de <i>Arrhenius</i> para a reação de produção do hidrogênio da liga Al-5%Zn-1,5%Fe	110
Figura 91 – Densidades de energia gravimétrica e volumétrica para vários compostos	113
Figura 92 – Produção de hidrogênio da posição 40 mm ($\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$) da liga Al-5%Zn-0,5%Fe	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Poder Calorífico Inferior de combustíveis (PCI)	2
Tabela 2 – Potenciais de eletrodo (V).	33
Tabela 3 – Concentrações em massa dos componentes das ligas (% em peso)	61
Tabela 4 – Posições dos termopares após as solidificações das ligas.	72
Tabela 5 – Produção de H ₂ em mL·g ⁻¹ ·cm ⁻² da liga Al-5%Zn-0,5%Fe em 120 minutos.....	100
Tabela 6 – Produção de H ₂ em mL·g ⁻¹ ·cm ⁻² da liga Al-5%Zn-1,5%Fe em 120 minutos.....	100
Tabela 7 - Taxas de produção de hidrogênio desta pesquisa e em outros estudos, considerando a área inicial das amostras.	103
Tabela 8 – Ângulos entre as retas das taxas médias de produção de H ₂ das duas ligas.....	106
Tabela 9 – Valores de K _{RQ} em min ⁻¹ para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe.....	108
Tabela 10 – Valores de K _{RQ} em min ⁻¹ para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe.....	109
Tabela 11 – Fator pré-exponencial e energia de ativação da equação de <i>Arrhenius</i> para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe	110
Tabela 12 – Fator pré-exponencial e energia de ativação da equação de <i>Arrhenius</i> para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe	110
Tabela 13 – Tempo de abastecimento de um cartucho do automóvel <i>Mirai</i> da <i>Toyota</i>	114

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação das ligas de alumínio.....	10
Quadro 2 – Características dos tipos de corrosão	33
Quadro 3 – Aplicações do hidrogênio	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
CALPHAD	<i>Calculation of Phase Diagrams</i> . Cálculo de Diagramas de Fases
CCC	Cúbico de Corpo Centrado
DRX	Difratômetro de Raio-X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> . Espectroscopia de Dispersão de Energia
GED	<i>Gravimetric Energy Density</i> . Densidade de Energia Gravimétrica
GEE	Gases de Efeito Estufa
GPS	Grupo de Pesquisa em Solidificação
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> . Potencial de Circuito Aberto
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> . Membrana de Troca de Prótons
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> . Célula a Combustível com Membrana de Troca de Prótons.
POL	Polarização Potenciodinâmica
SRC	Super Resfriamento Constitucional
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NBR	Norma Brasileira
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
TCE	Transição Colunar-Equiaxial
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo
UNISANTA	Universidade Santa Cecília
VED	<i>Volumetric Energy Density</i> . Densidade de Energia Volumétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Coefficiente linear; Ampère
a	Expoente experimental das equações de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy; constante real
adm	Adimensional
Al	Elemento químico alumínio
atm	Atmosfera
α	Ordem da reação, fase alfa
b	Constante real
bar	Unidade de medida de pressão
Bi	Elemento químico Bismuto
β	Fase beta
c	Constante real
C	Elemento químico Carbono; Constante das equações de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy que depende do tipo de liga
Ca	Elemento químico Cálcio
Cl	Elemento químico Cloro
C_0	Concentração inicial do soluto
C_{OH^-}	Concentração de íons hidróxido
cm	Centímetro
Cu	Elemento químico Cobre
°C	Graus Celsius
d	Diâmetro do grão; constante real
di	Derivadas pontuais
dt	Derivada em relação ao tempo
dT/dt	Taxa de resfriamento
$\partial T / \partial x$	Gradiente térmico junto à isoterma <i>liquidus</i>
$\partial x / \partial t$	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>
ΔT	Diferença de temperatura
Δx	Diferença de posição
e	Constante real
E	Potencial de corrosão
E_a	Energia de ativação
E_{corr}	Potencial de corrosão
<i>et al.</i>	E outros
FCC_A1	Fase alumínio de corpo de face centrada
Fe	Elemento químico Ferro
ϕ	Diâmetro
ϕ_{med}	Taxa média de produção de hidrogênio

f	Grau de reação; constante real
g	Gramas; gasoso
G_L	Gradiente térmico
H	Elemento químico Hidrogênio
H^+	Íon Hidrogênio
HB	Dureza Brinell
HCP_A3	Fase zinco com estrutura cristalina hexagonal compacta
HF	Ácido fluorídrico
Hg	Elemento químico Mercúrio
i	Corrente elétrica
i_{corr}	Corrente de corrosão
In	Elemento químico Índio
J	Joule
K	Velocidade da reação; Elemento químico Potássio; Kelvin
k	Coefficiente angular da reta
K_0	Fator pré-exponencial
kg	Quilograma
kJ	Quilo Joule
K_{RQ}	Constante da velocidade da reação química
K_{TM}	Constante de transferência de massa
kWh	Quilowatt hora
L	Comprimento médio entre dendritas, líquido, litro
L_i	Distância entre dendritas ($i = 1,2,3..$)
ln	Logaritmo natural
log	Logaritmo decimal
λ_C	Espaçamento celular
λ_1	Espaçamento interdendrítico primário
λ_2	Espaçamento interdendrítico secundário
λ_3	Espaçamento interdendrítico terciário
μA	Microampere
M	Molar
m	Metro
Mg	Elemento químico Magnésio
min	Minuto
MJ	Mega Joule
mL	Mililitro
μm	Micrometro
mm	Milímetro
mol	Massa molecular de uma substância
MPa	Mega Pascal

Mn	Elemento químico Manganês
Mt	Mega tonelada
mV	Milivolt
N	Elemento químico Nitrogênio
n	Número de braços dendríticos
Na	Elemento químico Sódio
nm	Nanômetro
NO _x	Óxidos formados de Nitrogênio
η_{Al}	Taxa controlada
O	Elemento químico Oxigênio
OH ⁻	Íons hidróxido
%	Porcentagem
P	Posição da isoterma <i>liquidus</i> , Elemento químico Fósforo
Pa	Pascal
Pb	Elemento químico Chumbo
P _i	Posições dos termopares (i = 1,2,3..)
PH	Produção de hidrogênio
pH	Potencial hidrogeniônico
R	Constante universal dos gases perfeitos
R ²	Coefficiente de ajuste das curvas experimentais
r _{H2}	Cinética de produção de hidrogênio
r _{Al}	Velocidade de consumo de alumínio
ρ_{Al}	Densidade Molar do alumínio
S	Sólido, Elemento químico Enxofre
s	segundo
Sb	Elemento químico Antimônio
SO _x	Óxidos formados de Enxofre
σ_e	Tensão de escoamento do material
S/L	Sólido/Líquido
σ_i	Valor do cruzamento da curva com o eixo de escoamento do material
Si	Elemento químico Silício
S _L	Posição da isoterma <i>liquidus</i>
S _s	Posição da isoterma <i>solidus</i>
Sn	Elemento químico Estanho
T	Temperatura
t	Tempo, tonelada
T ₀	Temperatura ambiente
t ₀	Tempo inicial do ensaio
Ti	Elemento químico Titânio
t _i	Tempos pontuais (i = 1,2,3..)

t_f	Tempo final do ensaio
T_L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>
t_L	Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i>
T_s	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>
T_v	Temperatura de vazamento
\dot{T}	Taxa de resfriamento
\dot{T}_i	Taxas de resfriamento pontuais ($i = 1,2,3..$)
θ	Ângulo entre o feixe incidente e determinados planos do metal em ensaios de DRX
u.a.	Unidade arbitrária
V	Volt, velocidade, potencial de corrosão
VH	Vazão de hidrogênio
V_i	Velocidades pontuais ($i = 1,2,3..$)
V_L	Velocidade de deslocamento da Isoterma <i>liquidus</i>
V_s	Velocidade da Isoterma <i>solidus</i>
x	Posição, variável real
W	Watt
Wt. %	Peso percentual
Zn	Elemento químico Zinco
Zr	Elemento químico Zircônio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Importância.....	1
1.2. Problemática.....	3
1.3. Justificativa.....	5
1.4. Objetivo.....	6
1.4.1. Objetivo geral.....	6
1.4.2. Objetivos específicos.....	7
1.5. Fundamentação teórica.....	7
1.5.1. O Alumínio.....	7
1.5.2. O Zinco e o Ferro.....	11
1.5.3. Solidificação.....	11
1.5.3.1 Dispositivo para solidificação direcional vertical ascendente	15
1.5.4. Parâmetros térmicos.....	16
1.5.4.1 Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L).....	17
1.5.4.2 Gradiente térmico (G_L).....	18
1.5.4.3 Taxa de resfriamento (\dot{T}).....	19
1.5.5. Macroestrutura.....	19
1.5.5.1 Zona coquilhada.....	20
1.5.5.2 Zona colunar.....	20
1.5.5.3 Zona equiaxial.....	21
1.5.6. Microestrutura.....	22
1.5.7. Segregação.....	28
1.5.8. Intermetálicos das ligas de alumínio.....	30
1.5.9. Corrosão.....	32
1.5.9.1 Corrosão por pite.....	34
1.5.9.2 Corrosão intergranular e granular.....	35
1.5.9.3 Corrosão de ligas de alumínio.....	35
1.5.10. Técnicas para caracterização da resistência à corrosão.....	39
1.5.10.1 Extrapolação de <i>Tafel</i>	40
1.5.11. Produção de hidrogênio utilizando alumínio e suas ligas.....	41
1.5.11.1 Reatores para a produção de hidrogênio.....	45
1.5.11.2 Influência da temperatura na velocidade de reação.....	47
1.5.11.3 Densidade de energia volumétrica e gravimétrica.....	50
2. MATERIAIS E MÉTODOS	52
2.1. Materiais.....	53
2.1.1. Material para a fundição, solidificação e ensaio metalográfico.....	53
2.1.2. Material para produção de hidrogênio.....	57
2.1.3. Softwares para obtenção e análise dos dados.....	60
2.2. Método.....	61
2.2.1. Parâmetros térmicos.....	64
2.2.2. Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> pelos termopares.....	64
2.2.3. Deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	65
2.2.4. Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L).....	66
2.2.5. Taxa de resfriamento (\dot{T}).....	67
2.2.6. Estruturas de solidificação.....	68
2.2.7. Produção de hidrogênio.....	70
2.2.8. Análise MEV/EDS.....	71
2.2.9. Difração de Raio-X (DRX).....	72

2.2.10. Polarização potenciodinâmica (POL)	72
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
3.1. Parâmetros térmicos	72
3.1.1. Curvas de resfriamento das ligas	72
3.1.2. Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i>	74
3.1.3. Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> (V_L)	75
3.1.4. Taxa de resfriamento (\dot{T})	76
3.2. Estruturas de solidificação	77
3.2.1. Macrografia	77
3.2.2. Micrografia transversal	78
3.2.3. Espaçamento dendrítico	80
3.2.4. Análises CALPHAD, EDS e DRX	82
3.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica (POL)	89
3.4. Produção de hidrogênio	91
3.4.1. Parâmetros cinéticos da equação de <i>Arrhenius</i>	106
3.4.2. Densidades energéticas e exemplos práticos	112
4. CONCLUSÕES	116
4.1. Trabalhos futuros	117
REFERÊNCIAS	118

1. INTRODUÇÃO

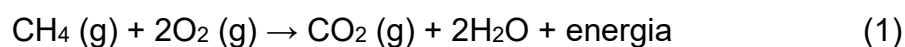
1.1. Importância

A sociedade industrializada moderna é dependente de fontes de energia que, em sua maioria, são oriundas de derivados de petróleo, carvão e gás natural — todos ricos em carbono —, cujas queimas causam a emissão de gás carbônico e, portanto, são as principais responsáveis pelo efeito estufa e seus significativos impactos ambientais, contribuindo, assim, para as mudanças climáticas, o aumento da temperatura global e suas consequências (TIAN *et al.*, 2022). Além disso, o aumento do consumo energético dos países em desenvolvimento fez com que o custo do petróleo se elevasse nos últimos anos (HOLLADAY *et al.*, 2009). Atualmente, 80% da população mundial utiliza energia proveniente de combustíveis fósseis (ABBASSI *et al.*, 2022), gerando emissões de dióxido de carbono (CO₂) no globo, que passaram de 5,1 bilhões de toneladas em 2022 (I.E.A., 2025). A matriz energética do Brasil está entre as mais limpas do mundo, com fontes renováveis representando 49,1% da matriz energética, percentual muito superior à média global. Em termos per capita, a emissão brasileira de gases de efeito estufa está entre as menores, quando comparada a outros países (INSIDEEVS, 2025 A).

As preocupações com os danos ambientais e a futura escassez de combustíveis fósseis, em decorrência do aumento da demanda energética mundial, vêm impulsionando a busca por novas tecnologias para a produção de energia alternativa aos combustíveis fósseis, provenientes de fontes renováveis e não poluentes (BICÁKOVÁ e STRAVA, 2012; KANDPAL e BROMAN, 2014; OCAL e ASLAN, 2013). Nesse contexto, o hidrogênio é reconhecido por muitos como parte da solução, sendo uma das alternativas mais promissoras como fonte de energia, devido à sua alta entalpia de combustão (XU *et al.*, 2018; TASHIE-LEWIS e NNABUIFE, 2021). Dessa forma, a procura anual mundial de hidrogênio foi superior a 97 Mt em 2023 e atingiu aproximadamente 100 Mt em 2024 (I.E.A., 2025).

Atualmente, uma variedade de meios de transporte emprega células de hidrogênio como força motriz, como automóveis, ônibus e trens de passageiros (DEUTSCHLAND.DE, 2024). A combustão de um combustível de origem fóssil,

que apresenta carbono em sua composição, é ilustrada na Equação 1, utilizando o metano (CH₄) como exemplo. Na Equação 2, tem-se a combustão do hidrogênio (H₂), para efeito comparativo.



A combustão do metano (CH₄) produz o poluente dióxido de carbono (CO₂), enquanto a combustão de hidrogênio libera apenas água (H₂O). A eficiência dos combustíveis é dada pela energia liberada em uma mesma quantidade de massa (SILVA, 2016). Apresenta-se na Tabela 1 o poder calorífico inferior durante a combustão do hidrogênio, metano, gasolina e outros combustíveis.

Tabela 1 – Poder Calorífico Inferior de combustíveis (PCI)

Combustível	PCI (MJ.kg⁻¹)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,5
Propano	50,4
Gasolina	40,5
Diesel	44,8
Metanol	20,0

Fonte: Santos e Santos, 2005.

Conforme evidenciado na Tabela 1, o poder calorífico inferior (PCI) do hidrogênio supera significativamente o dos demais combustíveis convencionais. Aliado ao fato de sua combustão produzir somente água e energia, de sua capacidade energética ser maior do que qualquer outra substância conhecida e de poder ser produzido por fontes renováveis, o hidrogênio é considerado o vetor energético do futuro (BERNARDES, 2009; BROWN, LEMAY e BURSTEN, 2005). Além das aplicações energéticas, o hidrogênio também pode ser utilizado na recuperação ambiental para degradação de poluentes e geração sustentável de combustível por meio de semicondutores de heterojunção. Nesse processo, um material sólido é ativado pela incidência de luz, gerando pares elétron-lacuna. Essas cargas fotoinduzidas participam de reações de oxirredução que resultam na produção de hidrogênio. Adicionalmente, tais processos fotoinduzidos demonstram capacidade para degradar diversos poluentes orgânicos, viabilizar a conversão e o armazenamento de energia via redução fotocatalítica do CO₂, sintetizar compostos orgânicos, além de promover a redução de minérios de ferro utilizando hidrogênio como agente redutor (BAHADORAN *et al.*, 2022).

1.2. Problemática

No cenário atual, as tecnologias existentes para a produção de hidrogênio em escala comercial, e que possam contribuir para o início da mudança da matriz energética, ainda não estão plenamente resolvidas, devido a diversos problemas, tais como: o fato de não ser encontrado livre em sua forma molecular na natureza, a dificuldade de armazenagem do hidrogênio e a sua alta inflamabilidade (PORCIÚNCULA, 2013).

Por não ser encontrado em sua forma molecular, mas combinado com outros elementos, como o oxigênio, o nitrogênio e o carbono, o hidrogênio necessita de métodos industriais para a sua produção. O hidrogênio, para ser usado como fonte energética na sua forma molecular H_2 (hidrogênio gasoso), precisa ser separado dos elementos com os quais está combinado. É importante a análise da matéria-prima para que haja ganhos ambientais na produção de hidrogênio, uma vez que fontes renováveis e não renováveis podem ser utilizadas (DE SÁ *et al.*, 2014). Atualmente, mais de 90% do hidrogênio utilizado na indústria energética está ligado aos combustíveis fósseis, envolvendo processos que resultam em emissões significativas de poluentes (DINCER, 2012; SOLTANI *et al.*, 2021).

Dependendo das matérias-primas e da rota de produção, o hidrogênio é classificado por cores, como, por exemplo, cinza, azul e verde (ATILHAN *et al.*, 2021). O hidrogênio cinza é obtido através da reforma de combustíveis fósseis (MARTINEZ *et al.*, 2014; CHALLIWALA *et al.*, 2017). Mais de 95% do hidrogênio global é produzido pela reforma de fontes fósseis, e cerca da metade dessa produção é proveniente da reforma a vapor de gás natural ou de xisto (SAFARI e DINCER, 2020; SAZALI, 2020). Quando as emissões de carbono são capturadas, armazenadas ou utilizadas, como na reforma a seco (NOURELDIN *et al.*, 2015), o hidrogênio é designado como azul. Os hidrogênios cinza e azul causam impactos ambientais consideravelmente altos. O hidrogênio verde é oriundo de matérias-primas e de fontes de energia renováveis — entre elas, a eólica, hídrica e solar —, que atualmente são as mais utilizadas para a sua produção (D'AMORE-DOMENECH e LEO, 2019; ONDREY, 2020).

Stenina e Yaroslavtsev (2023) forneceram uma visão geral abrangente dos métodos contemporâneos de produção de hidrogênio, com foco em seus

avanços tecnológicos, impactos ambientais e considerações econômicas. Eles discutiram diversas técnicas, incluindo eletrólise, processos termoquímicos e métodos biológicos, destacando sua eficiência, escalabilidade e potencial para integração em sistemas de energias sustentáveis. A revisão enfatizou a necessidade de otimizar essas tecnologias para alcançar uma produção de hidrogênio econômica e ecologicamente correta, crucial para a transição para uma economia de baixo carbono. Além disso, os autores examinaram as oportunidades e os desafios associados a cada método, oferecendo percepções sobre seu futuro desenvolvimento e aplicação no contexto das demandas globais de energia e das metas climáticas.

Anand *et al.* (2025) discutiram abordagens convencionais e avançadas, incluindo técnicas de eletrólise da água, como eletrólise alcalina, eletrólise por membrana de troca de prótons e eletrólise de óxido sólido, bem como processos inovadores, como produção biológica de hidrogênio por meio de biofotólise, fermentação, reações biológicas de deslocamento água-gás e células a combustível microbianas. Eles concluíram que a relação custo-benefício e os benefícios ambientais desses métodos dependerão de avanços tecnológicos no projeto de reatores, de materiais e da eficiência catalítica. Além disso, a integração do hidrogênio verde com essas tecnologias emergentes reforça seu papel na redução da pegada de carbono e na promoção da sustentabilidade.

Wang *et al.* (2024) exploraram a integração de plasma não térmico com processos catalíticos para aumentar a produção de hidrogênio. Os autores discutiram como essa combinação melhoraria a eficiência e a seletividade da reação, oferecendo um caminho promissor para a geração de hidrogênio limpo, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa (GEE).

Gu *et al.* (2024) investigaram os mecanismos microscópicos do plasma aquoso induzido por laser para a produção de hidrogênio. A pesquisa demonstrou que a intensa excitação a laser de água líquida gera plasma fora de equilíbrio, em um estado quente-denso, levando à formação de moléculas de hidrogênio (H_2), oxigênio (O_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O estudo revelou que a taxa de recozimento e o comprimento de onda do laser podem modular a proporção do produto, com uma eficiência de conversão de energia de aproximadamente 9,2%. Além disso, o hidrogênio está sendo cada vez mais explorado em aplicações metalúrgicas, como na redução direta de pelotas de óxido de ferro,

onde a porosidade desempenha um papel crucial na difusividade do hidrogênio e na cinética da reação (QIU *et al.*, 2023).

Uma outra forma de produção de hidrogênio de baixo carbono é por meio da corrosão eletroquímica de metais, onde ocorrem reações de oxirredução entre um metal e a água ou ácido. A grande vantagem desse processo é que ele ocorre de forma espontânea, sem a necessidade da utilização de corrente elétrica (GENTIL, 2011). O alumínio é um metal que está se tornando atrativo para a obtenção de hidrogênio devido à sua abundância, à alta produção teórica de 1.247 mL de hidrogênio por grama de alumínio a 25 °C, à segurança ambiental dos produtos da reação e ao seu baixo custo (ILYUKHINA *et al.*, 2012).

Junto com outros elementos químicos, as ligas de alumínio estão se tornando promissoras para a produção de hidrogênio devido à forma relativamente simples de sua geração, à emissão zero de poluentes e à alta densidade volumétrica de armazenamento do gás (EOM; CHO e KWON, 2011; QIAO *et al.*, 2019; DAVIES *et al.*, 2022; DU PREEZ e BESSARABOV, 2019). Além das vantagens citadas anteriormente, a produção de hidrogênio a partir do alumínio e de suas ligas pode ser realizada com descartes domésticos e industriais, como latas de bebidas e peças de dispositivos eletrônicos e mecânicos, incentivando, assim, um novo caminho para a reciclagem desses materiais (PORCIÚNCULA, 2013).

Stauffer *et al.* (2021) estudaram como gerar hidrogênio combinando material descartado de alumínio com água, com a finalidade de utilizá-lo em veículos com célula a combustível, caldeiras produtoras de calor, turbinas a gás geradoras de eletricidade, sistemas para armazenar energia renovável e muitas outras aplicações.

1.3. Justificativa

Utilizar alumínio primário produzido pelo processo *Hall-Héroult* para a geração de hidrogênio, por meio da reação de alumínio com água, não é competitivo em termos de custo, quando comparado às técnicas mais tradicionais, como a reforma de metano a vapor e a eletrólise da água (ESKIN, 2024). Devido a isso, o alumínio reciclado e suas ligas são mais desejáveis para fins de geração de hidrogênio. Vale mencionar que o ferro é uma impureza comum encontrada em ligas de alumínio recicladas, cujo teor aumenta a cada ciclo de fusão do

material, uma vez que não existe método economicamente viável para removê-lo completamente (WAGSTAFF, 2018). Portanto, estudar ligas com essas condições, especialmente aquelas com composições de interesse comercial, é de suma importância para entender o impacto das fases ricas em ferro na produção de hidrogênio. Isso se aplica às ligas de alumínio da série 7XXX, cuja composição tem o zinco como principal elemento de liga. Embora as ligas comerciais contenham vários outros elementos, este trabalho visa contribuir para uma compreensão a partir de uma liga básica alumínio-zinco, contaminada por ferro, oriundo de material reciclado.

O teor de 5% em peso de zinco foi utilizado devido à sua tendência a promover um comportamento corrosivo relativamente ativo, o que pode ser favorável à produção de hidrogênio. Esse nível de zinco é considerado o teor ideal para reduzir o potencial de corrosão do alumínio (SALINAS, GARCIA e BESSONE, 1999) e é tido como ótimo para a fabricação de ânodos de sacrifício à base de alumínio (ARCHANA, ARUN e SREELEKSHMI, 2020; SHIBLI e GEORGE, 2007). A escolha de 0,5% em peso de ferro baseou-se em sua relevância no contexto da reciclagem, uma vez que esse teor é comumente encontrado em ligas de alumínio contaminadas por esse metal (CANTÉ et al., 2018). Considerando que os ciclos de reciclagem de ligas de alumínio elevam o teor de ferro, serão investigados os efeitos de um percentual maior desse elemento na produção de hidrogênio, ou seja, 1,5% em peso. Para essa proposta, os estudos foram conduzidos a partir das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, solidificadas de forma ascendente e em regime transiente de extração de calor. As amostras, com diferentes escalas microestruturais, foram imersas em solução aquosa de hidróxido de sódio, com concentração de 1 Molar, em diferentes temperaturas.

1.4. Objetivo

1.4.1. Objetivo geral

Investigar as correlações entre a microestrutura bruta de solidificação e a produção de hidrogênio das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe (em percentagem em peso), em solução de hidróxido de sódio 1 Molar, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Analisar as variáveis térmicas de solidificação das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, em regime transiente de extração de calor e na forma unidirecional ascendente.

2. Identificar a macroestrutura e a microestrutura das ligas, em diversas posições dos lingotes solidificados a partir da interface metal/molde, e propor leis de crescimento microestrutural em função da taxa de resfriamento.

3. Identificar as estruturas cristalinas e as composições presentes nas ligas, por meio de análises em Difratorômetro de Raios X e em Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado à Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS).

4. Analisar os resultados dos experimentos de liberação de hidrogênio com amostras obtidas de diferentes posições dos lingotes solidificados das ligas, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, em solução alcalina de NaOH 1 Molar.

5. Correlacionar as escalas microestruturais das ligas com as vazões e as produções de hidrogênio obtidas nas três temperaturas ensaiadas.

6. Identificar os parâmetros da equação de *Arrhenius*, a partir da variação de temperatura da solução alcalina de NaOH 1 Molar, para ambas as ligas.

1.5. Fundamentação teórica

1.5.1. O Alumínio

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre e reconhecido como o mais moderno dos metais. Era desconhecido ao longo do tempo devido ao fato de não ocorrer naturalmente em sua forma metálica, mas sempre combinado com outros elementos, principalmente o oxigênio, com o qual forma um óxido muito duro denominado alumina (CONSTANTINO *et al.*, 2002). A leveza, a boa fluidez e a resistência à corrosão são algumas das propriedades que tornaram o alumínio um dos metais mais versáteis utilizados pelas indústrias, sendo empregado na construção de automóveis, aviões, portas e esquadrias, trocadores de calor, entre outros produtos (DAVIS, 2007; TOTTEN, 2003). Quando puro e recozido, é um metal leve, com peso específico de $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, possuindo ponto de fusão de 660,2 °C, limite de tração de 49 MPa, tensão de escoamento de 13 MPa, dureza de 25 HB e alongamento de aproximadamente 40%

(LOSEKANN, 2007).

A bauxita (Figura 1), que é formada pelo desgaste natural de rochas como granito e basalto, é o minério mais utilizado para a produção do alumínio, sendo que, para se obter uma tonelada de alumínio, são necessárias cerca de 4 toneladas de bauxita (IN THE MINE, 2025; ESPÓSITO, 2006).



Figura 1 – Bauxita
Fonte: ABAL, 2025.

A produção do alumínio primário passa por diversas etapas. A alumina (Al_2O_3) é obtida a partir da bauxita pelo processo *Bayer*, que é constituído de três etapas principais: extração, precipitação e calcinação, conforme ilustrado na Figura 2.

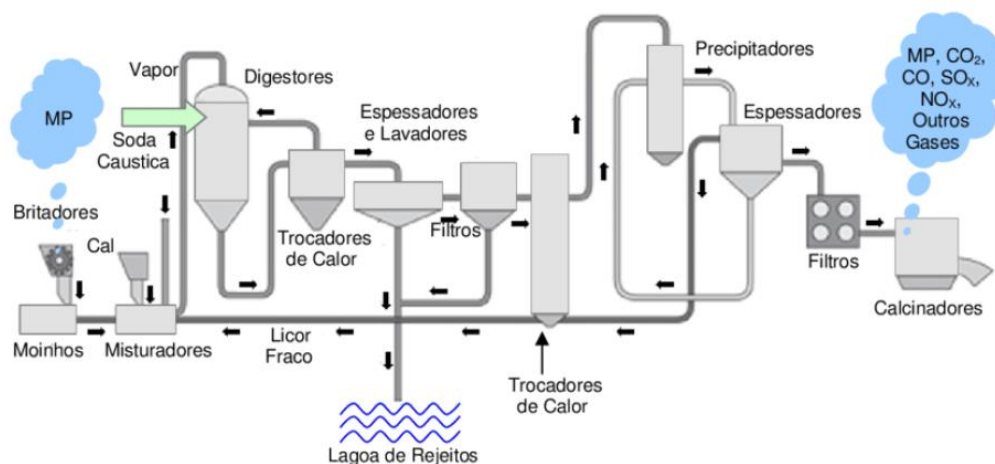


Figura 2 – Esquema simplificado do processo *Bayer*
Fonte: Silva, 2010

Os cristais obtidos ao final deste processo são classificados e separados de acordo com o seu tamanho, sendo, então, calcinados para a obtenção da alumina (SILVA, 2010). Posteriormente, a alumina é encaminhada para o processo de redução eletrolítica (Figura 3), denominado *Hall-Héroult*, gerando, dessa forma, o alumínio primário, com pureza entre 99,5% e 99,99%, além de pequenas concentrações de impurezas, como ferro e silício (MARTINS, 2008).



Figura 3 – Esquema simplificado do processo *Hall-Héroult*

Fonte: Silva, 2010

O processo de produção do alumínio primário gera significativos impactos ambientais. Na extração da bauxita, os impactos decorrentes da mineração incluem a destruição de florestas, a contaminação da água e as emissões atmosféricas. A lama vermelha, gerada na etapa de refino, por exemplo, deve ser devidamente tratada e disposta em barragens; caso contrário, pode contaminar o lençol freático. Nos processos *Bayer* e *Hall-Héroult*, são lançados na atmosfera materiais particulados e gases poluentes, como, por exemplo, CO₂, CO, NO_x, SO_x, entre outros (SILVA, 2010; COSTA, 2022).

A produção de alumínio contribui com cerca de 3% de todas as emissões de GEE no mundo. A produção de alumínio demanda cerca de $13 \cdot 10^{18}$ J de energia por ano, o que corresponde a aproximadamente 1% do consumo total de energia global. O alumínio é um material infinitamente reciclável: atualmente, cerca de 75% de todo o alumínio produzido ao longo da história – quase um bilhão de toneladas métricas – ainda está em uso. A reciclagem envolve a refusão do metal, processo que consome apenas 5% da energia necessária para produzir alumínio a partir do minério de bauxita. A síntese primária de alumínio consome cerca de 45 kWh/kg devido à alta entalpia de seu óxido e gera aproximadamente 12 kg de CO₂/kg, enquanto a refusão da sucata de alumínio demanda apenas 2,8 kWh/kg, graças ao baixo ponto de fusão do metal, e gera cerca de 0,6 kg de CO₂/kg (RAABE *et al.*, 2022).

A estimativa global para a demanda de alumínio é de que ela aumente de

duas a três vezes até 2050. Para que se atinja a meta de redução de 50% nas emissões de GEE até o mesmo ano, é necessário que as emissões por tonelada de alumínio produzida sejam reduzidas em pelo menos 75%. Para as indústrias de alumínio, será um grande desafio, pois o refino da bauxita em alumina e a redução da alumina em alumínio metálico são processos de alto consumo energético e impactos ambientais (ESKIN, 2024).

Devido à maior tolerância ao teor de impurezas, as ligas de alumínio oriundas de sucata e possivelmente contaminadas com ferro são amplamente utilizadas em fundições. Isso gera redução no consumo energético da manufatura, nos impactos ambientais e nos custos do produto final, já que o material reciclado possui menor custo que o alumínio primário (GAUSTAD, OLIVETTI e KIRCHAIN, 2012). Com a adição de elementos de liga, as propriedades mecânicas do alumínio aumentam, ampliando suas aplicações (HATCH, 1984). Os principais elementos presentes nas ligas de alumínio são cobre, magnésio, silício, manganês e zinco. As ligas de alumínio são divididas em duas categorias: trabalháveis e fundidas, que adquirem propriedades mecânicas específicas nessas condições. De acordo com suas composições, reguladas pela norma ABNT NBR ISO 209:2010, as ligas trabalháveis e fundidas subdividem-se em subclasses, como mostrado na Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação das ligas de alumínio.

Ligas Trabalháveis		Ligas Fundidas	
Série	Família	Série	Família
1XXX	Mínimo de 99% de Al	1XX.X	Mínimo de 99% de Al
2XXX	Al-Cu e Al-Cu-Mg	2XX.X	Al-Cu
3XXX	Al-Mn	3XX.X	Al-Si-Cu-Mg
4XXX	Al-Si	4XX.X	Al-Si
5XXX	Al-Mg	5XX.X	Al-Mg
6XXX	Al-Mg-Si	6XX.X	Al-Si-Mg
7XXX	Al-Zn-Mg e Al-Zn-Mg-Cu	7XX.X	Al-Zn
8XXX	Outros elementos	8XX.X	Al-Sn
9XXX	Série não usada	9XX.X	Outros elementos de liga

Fonte: Cardarelli, 2000.

As ligas trabalháveis das séries 1XXX, 3XXX, 4XXX (que não contêm magnésio) e 5XXX não são endurecidas por meio do tratamento térmico de envelhecimento; porém, suas durezas podem ser aumentadas por encruamento. As ligas das séries 2XXX, 4XXX (que contêm magnésio), 6XXX, 7XXX e 8XXX podem ser endurecidas por envelhecimento (ASKELAND e WRIGHT, 2014).

1.5.2. O Zinco e o Ferro

O zinco, presente na série 7XXX das ligas de alumínio, é um metal que aparece em diversos ambientes naturais (MEDEIROS, 2012). Trata-se de um elemento químico branco-azulado, de símbolo Zn, com densidade de 7,1 g/cm³. Como metal puro, apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta e baixo ponto de fusão, a 419,5 °C. Quando laminado a quente, sua resistência à tração pode atingir o valor de 173 MPa, sua dureza Brinell alcançar 43 HB e alongamento de 50% (CARDARELLI, 2000; VAN VLACK, 1970).

Por não apresentar boas propriedades mecânicas quando comparado aos aços comuns, o zinco é raramente utilizado como metal puro. Entretanto, encontra ampla aplicação industrial quando ligado a outros metais, devido ao seu baixo custo, à sua excelente precisão dimensional e à sua facilidade de fundição (MAPELLI, MAFALTTI e OLIVEIRA, 2014).

O ferro possui símbolo atômico Fe, densidade de 7,87 g/cm³, ponto de fusão a 1.539 °C, estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e módulo de elasticidade médio, a 20 °C, de 20.103 kg/mm² (VAN VLACK, 1970). Nas ligas de alumínio, o ferro é normalmente considerado uma impureza, possuindo solubilidade muito baixa — entre 0,03% e 0,05% em peso, na temperatura eutética (MONDOLFO, 1976).

Devido à facilidade de captação de materiais reciclados de alumínio pelas indústrias, é grande a possibilidade de esse material estar contaminado por ferro. Isso pode provocar mudanças na sequência de solidificação, com o surgimento de fases primárias contendo ferro antes da cristalização dos grãos de alumínio e, dessa forma, gerar intermetálicos grosseiros, que podem agir como pontos iniciadores de trincas e prejudicar as propriedades mecânicas do material (MORAES e TENÓRIO, 2003; PUNCREOBUTR, 2014).

1.5.3. Solidificação

A solidificação de metais e suas ligas é caracterizada como um fenômeno de transformação, em que uma fase líquida se transforma em uma fase sólida quando as condições termodinâmicas fazem com que o sólido apresente menor energia livre, tornando-se mais estável devido à liberação de calor latente. A transferência de calor ocorre devido a troca de energia térmica pelas seguintes formas: condução no metal e no molde; transferência newtoniana entre metal e

molde; convecção no metal líquido e entre o molde e o ambiente e radiação entre o molde e o ambiente (SANTOS, 2006; GARCIA, 2007). Apresenta-se, na Figura 4, uma ilustração de um sistema de solidificação unidirecional de um lingote, com os modos de transferência de calor citados anteriormente.

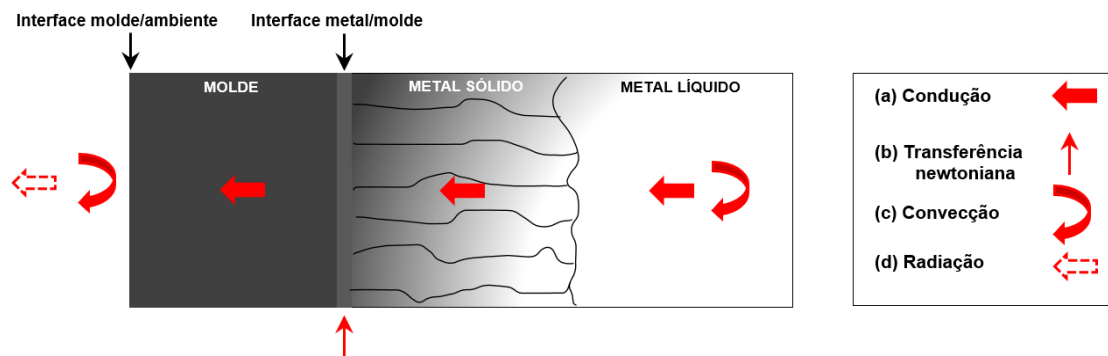


Figura 4 – Modos de transferência de calor entre metal, molde e ambiente

Fonte: Garcia, 2007 (modificado).

Na prática metalúrgica, o objetivo da solidificação é dar forma ao metal líquido vazado — em temperaturas superiores à de solidificação — dentro da cavidade de um molde com a geometria pretendida. Apesar de o processo ser simples, diversos eventos ocorrem durante a solidificação que precisam ser controlados para não comprometer as características e o desempenho do produto final.

O processo de solidificação pode dar origem a heterogeneidades físicas, resultantes da variação do volume específico do metal, como rechupes, trincas de contração e porosidades; ou ainda, gerar heterogeneidades químicas, como segregações de impurezas ou de elementos da liga, em escala micro ou macroscópica. Também podem surgir heterogeneidades estruturais, como tipo, distribuição, tamanho e orientação dos grãos cristalinos (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978). Os resultados das pesquisas na área de solidificação permitem conhecer as causas e os efeitos dessas heterogeneidades, que indicam os parâmetros de controle. Tais parâmetros podem ser manipulados para otimizar os processos de fundição e maximizar a qualidade e o desempenho do produto final.

Mostra-se, na Figura 5, a sequência de correlações existentes entre os parâmetros do processo de solidificação (velocidade de solidificação, gradientes térmicos, taxa de resfriamento e composição química do metal) e os fatores de qualidade do metal solidificado (estrutura, segregação e defeitos). Essas correlações se verificam por meio dos eventos próprios da solidificação, como a nucleação e crescimento da fase sólida, a redistribuição do soluto durante o

processo e as variações da morfologia da interface sólido/líquido (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978).

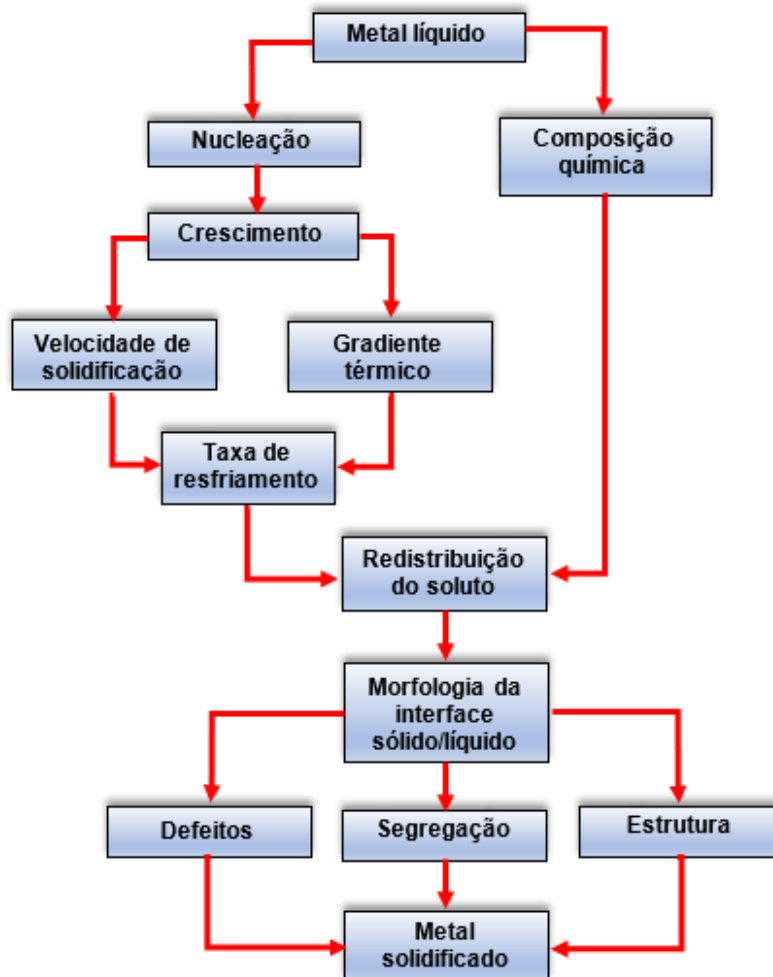


Figura 5 – Eventos do processo de solidificação

Fonte: Campos Filho e Davies, 1978 (modificado).

Determinada a composição química da liga, é a cinética que ocorre na transformação líquido/sólido que determinará as características do metal solidificado (GARCIA, 2007).

A taxa de resfriamento do metal é influenciada diretamente pela temperatura de vazamento e pela temperatura do molde utilizado para a extração de calor. Enquanto isso, o processo termodinâmico é responsável pela rejeição de soluto, que, pelas diferentes densidades do metal, induz a transferência de calor por convecção. A redistribuição de soluto depende diretamente da composição da liga investigada. As transferências de calor e de massa determinam a morfologia de crescimento, que resulta na formação da microestrutura do material. As características mecânicas e químicas do produto solidificado são dependentes dessa microestrutura formada (QUARESMA *et al.*, 2000; GARCIA, 2007;

FREITAS *et al.*, 2014 A e B; BRITO *et al.*, 2016; COSTA, 2016).

Para entender os processos de solidificação, vários estudos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos. Em muitas dessas pesquisas, a técnica da solidificação unidirecional tem sido utilizada para a caracterização dos aspectos da macroestrutura, da microestrutura e para a análise da segregação de soluto.

Estes estudos estão divididos em duas categorias: a solidificação em condições estacionárias de extração de calor e a solidificação em regime transiente de extração de calor. Em condições estacionárias, a velocidade de crescimento e o gradiente de temperatura são controlados de forma independente e mantidos constantes ao longo do experimento, como na técnica *Bridgman/Stockbarger*. Essa técnica permite analisar a influência de cada variável térmica de forma isolada, sendo extremamente útil para determinar as relações quantitativas entre os aspectos da microestrutura (como os espaçamentos interdendríticos) e as variáveis térmicas da solidificação (GARCIA, 2007).

A maioria dos experimentos que avalia os espaçamentos dendríticos e seus modelos teóricos de crescimento é realizada em processos de solidificação em regime transiente de extração de calor, nos quais o calor do sistema é retirado por um fluido refrigerante — como a água — em contato com a superfície externa do molde (ROSA, 2007). Por incluir grande parte dos processos industriais de solidificação, esse tipo de experimento é de fundamental importância. Nessa condição, o gradiente de temperatura e a velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal (GARCIA, 2007).

Diante da escassez de modelos teóricos de crescimento dendrítico em condições de solidificação unidirecional em regime transiente, têm sido realizadas pesquisas teórico-experimentais, como as conduzidas pelo Grupo de Pesquisas em Solidificação (GPS) da Unicamp [www.gps.dema.fem.unicamp.br] e por pesquisadores da Unisanta [www.unisanta.br]. Esses trabalhos permitem avaliar a influência dos parâmetros térmicos (velocidades de crescimento, gradientes térmicos e taxas de resfriamento) sobre a macroestrutura e a microestrutura de sistemas metálicos, em ampla faixa de concentração de soluto.

As análises teórico-experimentais podem ser realizadas em três tipos de aparatos que permitem mapear termicamente a solidificação e os parâmetros gerados, para posterior correlação com as estruturas formadas. De acordo com as condições que se pretende nos estudos, a solidificação poderá ser realizada

em três tipos de dispositivo: o direcional vertical ascendente, o direcional vertical descendente e o horizontal.

1.5.3.1 Dispositivo para solidificação direcional vertical ascendente

A solidificação unidirecional vertical ascendente é um processo amplamente difundido e utilizado em pesquisas com ligas metálicas, conforme demonstrado em diversos trabalhos, como os de Cruz (2008), Goulart (2010), Feitosa (2013) e Brito (2016). Garcia e Prates (1978) foram os primeiros a utilizar esse modelo no Brasil, com o objetivo de aferir um modelo matemático-analítico exato. A vantagem de se estudar ligas solidificadas por esse método está no fato de se obter uma ampla faixa de microestruturas a partir de um único experimento, em diferentes posições ao longo da direção de extração de calor. Além disso, a compreensão da formação microestrutural é favorecida, uma vez que desconsidera os efeitos bidimensionais e tridimensionais, permitindo uma correlação mais clara com os parâmetros térmicos envolvidos. Apresenta-se na Figura 6, de forma esquemática, o dispositivo de solidificação vertical ascendente utilizado nesta tese.

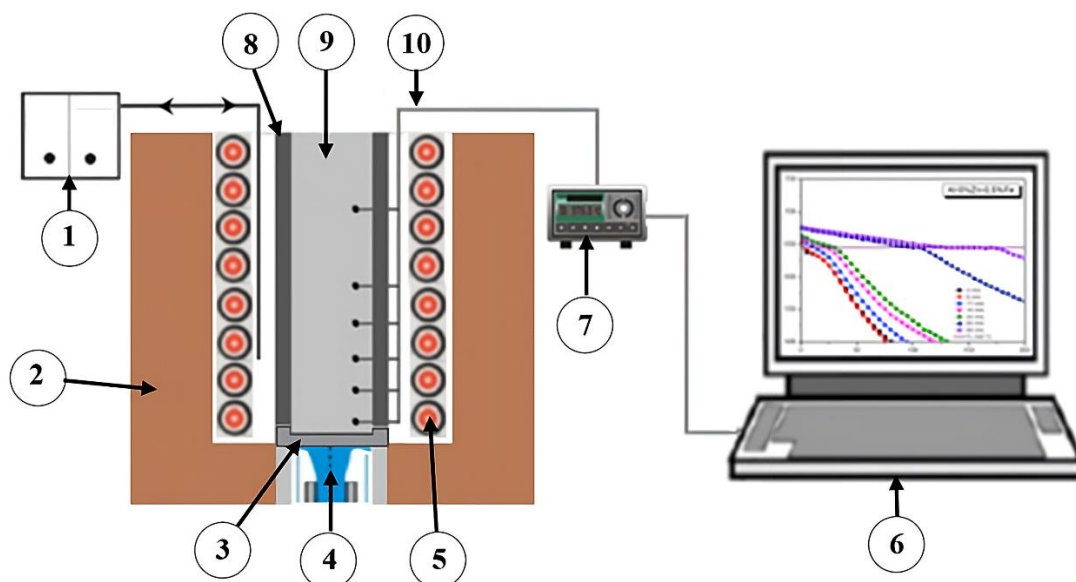


Figura 6 – Dispositivo de solidificação vertical ascendente: 1) controlador de temperatura; 2) refratário; 3) chapa molde; 4) água de refrigeração; 5) resistências elétricas; 6) computador; 7) registrador de temperatura; 8) lingoteira; 9) lingote; 10) termopares.

Fonte: Garcia, 2007 (modificado).

Segundo Garcia (2005), o metal fundido, após ser inserido em uma temperatura adequada na lingoteira, tem sua solidificação iniciada após a abertura da água de refrigeração, dirigida à parte inferior do molde. Dessa forma, a

solidificação do metal ocorre de baixo para cima. Um conjunto de termopares, inseridos no metal líquido em várias posições a partir da interface chapa/molde, permite os registros térmicos e, conseqüentemente, a determinação das variáveis térmicas de solidificação, por meio de um sistema computadorizado.

Segundo Goulart (2010), neste experimento a ação da gravidade atua no sentido contrário ao da solidificação e, dessa forma, o próprio peso do lingote melhora o contato térmico com a chapa-molde refrigerada. De acordo com Garcia (2005), nesse dispositivo não ocorrem correntes convectivas, nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de densidade, devido ao perfil de temperaturas no líquido ser crescente em direção ao topo do lingote, e o líquido mais denso estar localizado na fronteira de transformação sólido/líquido. Com isso, a análise experimental e os cálculos teóricos são isentos desse complicador, uma vez que a transferência de calor dentro do lingote é realizada por condução térmica unidimensional.

1.5.4. Parâmetros térmicos

As crescentes exigências e a procura das indústrias por materiais com propriedades mecânicas mais elevadas tornam o controle do processo de solidificação de metais e suas ligas cada vez mais estudado, visando à obtenção de produtos com propriedades mais homogêneas e adequadas ao uso prático. Esses estudos procuram estabelecer a influência dos parâmetros térmicos e operacionais do processo de solidificação nas estruturas resultantes dos metais e suas ligas, a fim de encontrar relações que aumentem o desempenho mecânico dos produtos finais. Os resultados dessas pesquisas normalmente são apresentados em forma de relações matemáticas, relacionando os parâmetros e as estruturas, com o objetivo de proporcionar orientações para as indústrias em seus processos de fundição.

A cinética de solidificação de metais e suas ligas em regime transiente de extração de calor é um processo dinâmico, com mudança de fase, no qual a energia térmica é transferida da fase líquida para o meio externo, através do molde, possibilitando a nucleação e o crescimento da fase sólida. A eficiência da extração de calor do processo depende das propriedades térmicas do metal, do material e da geometria do molde, do contato térmico na interface do conjunto metal/molde e das características do meio que irá absorver calor, como a água

ou o ar (MELO *et al.*, 2005).

Como as estruturas finais das solidificações dos metais e suas ligas são dependentes dos parâmetros térmicos, é importante compreender a teoria da solidificação para o planejamento e a programação de todo o processo. Os parâmetros térmicos mais investigados, e que influenciam a morfologia macro e microestrutural, são: a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), o gradiente térmico (G_L) e a taxa de resfriamento (\dot{T}) (GARCIA, 2007).

1.5.4.1 Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L)

Se a temperatura na ponta da ramificação dendrítica primária for igual à temperatura *liquidus*, a velocidade da ponta será igual à velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), como esquematizado na Figura 7, em que T_L é a temperatura da isoterma *liquidus*, T_S a temperatura da isoterma *solidus*, S_S a posição da isoterma *solidus*, S_L a posição da isoterma *liquidus* e V_S a velocidade da isoterma *solidus*.

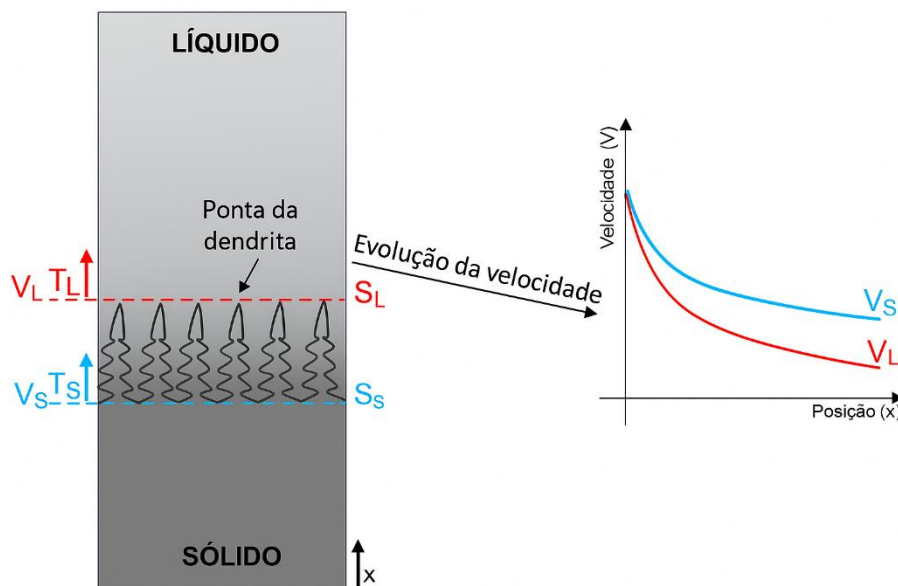


Figura 7 – Desenho esquemático mostrando o gráfico das velocidades em função da posição e os deslocamentos das isotermas *solidus* e *liquidus*

Conceitualmente, a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* representa o movimento que a interface sólido/líquido realiza em função do tempo, ao longo da solidificação do metal. Ela é maior nas regiões mais próximas ao molde e menor em posições mais afastadas da interface metal/molde, devido ao aumento da resistência térmica ocasionada pela camada solidificada. A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* é definida pela equação (GARCIA,

2007):

$$V_L = \frac{\delta x}{\delta t} \quad (3)$$

1.5.4.2 Gradiente térmico (G_L)

O gradiente térmico é a forma com que a temperatura está distribuída por unidade de comprimento. O gradiente térmico no líquido, junto à isoterma *liquidus*, é definido através da seguinte equação (GARCIA, 2007):

$$G_L = \frac{\delta T_L}{\delta x} \quad (4)$$

Na Figura 8, o cálculo do gradiente térmico em certo instante, é representado pela razão entre diferença de temperatura ΔT e a diferença da posição Δx .

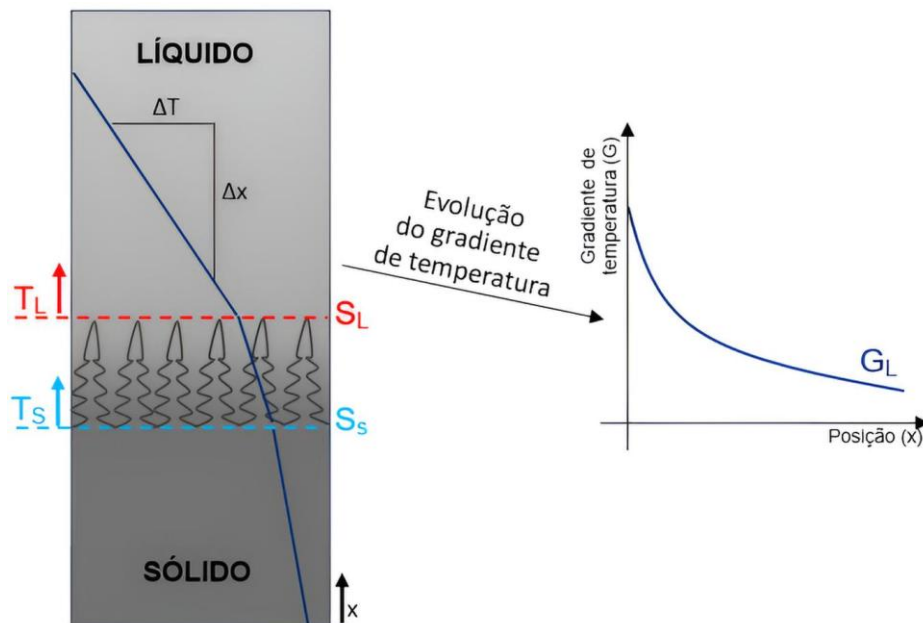


Figura 8 – Desenho esquemático mostrando um gráfico do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição

Em processos de solidificação em regime transiente de extração de calor, a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e o gradiente térmico (G_L) são interdependentes, variando livremente com o tempo e com a posição dentro do metal (CRUZ, 2008). Um alto gradiente térmico favorece o surgimento de grãos colunares ou dendríticos, e tanto a velocidade da isoterma quanto o gradiente térmico tendem a decair com o decorrer da solidificação (GARCIA 2007).

1.5.4.3 Taxa de resfriamento (\dot{T})

A taxa de resfriamento (\dot{T}), junto à isoterma *liquidus* é um importante parâmetro do processo de solidificação que indica a diminuição de temperatura em função do tempo. Em termos gerais, é o quanto de calor retirado da peça em um determinado instante no processo de solidificação e, também, é definida como a inclinação da curva de resfriamento no momento da sua passagem pela temperatura *liquidus*. A Equação 5 representa matematicamente uma das formas de determinar a taxa de resfriamento (GARCIA, 2007).

$$\dot{T} = \frac{\delta T_L}{\delta t} = \left(\frac{\delta T_L}{\delta x}\right)_{x=S_L} \cdot \left(\frac{\delta x}{\delta t}\right)_{x=S_L} \quad (5)$$

Em que,

$\frac{\delta T_L}{\delta x}$ é o gradiente térmico junto a isoterma *liquidus*.

$\frac{\delta x}{\delta t}$ é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

A Equação 6 mostra que a taxa de resfriamento também pode ser representada pelo produto entre o gradiente térmico (G_L) e a velocidade de solidificação (V_L).

$$\dot{T} = G_L \cdot V_L \quad (6)$$

1.5.5. Macroestrutura

O processo de solidificação é realizado por estágios, após a formação de núcleos sólidos no líquido, com o crescimento dos grãos por caminhos favoráveis, os quais formarão a macroestrutura do sólido. Pode-se definir a macroestrutura como a distribuição, orientação, forma e dimensão dos grãos cristalinos (GARCIA, 2008). Na macroestrutura de uma peça solidificada podem ser definidas três zonas diferentes: coquilhada, colunar, equiaxial e uma estrutura mais complexa conhecida como transição colunar/equiaxial (TCE), conforme mostrado na Figura 9.

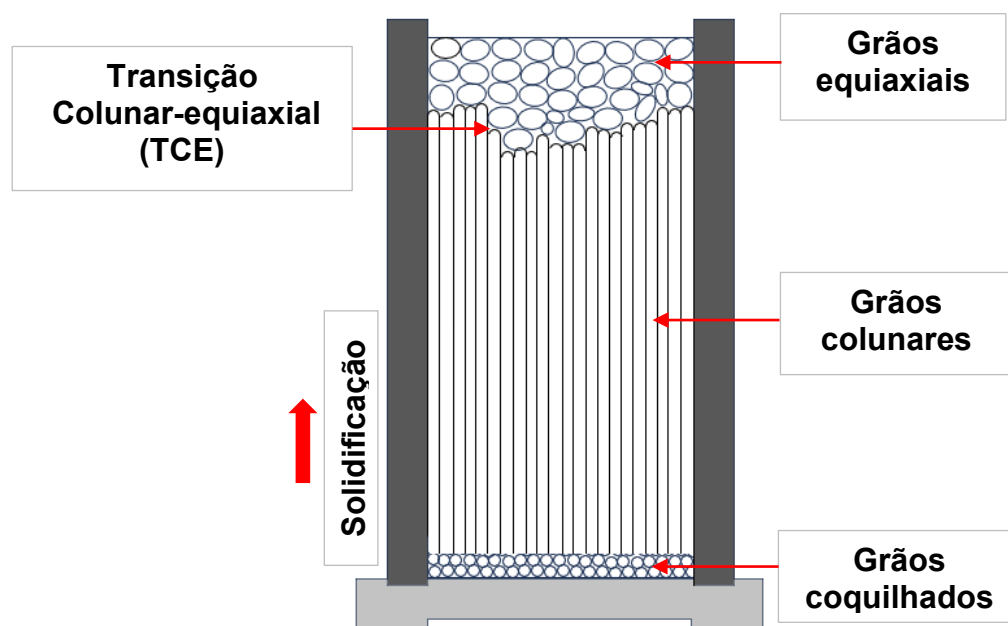


Figura 9 – Macroestrutura com transição colunar-equiaxial (TCE)

1.5.5.1 Zona coquilhada.

A formação macroestrutural desta região se apresenta como uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, formada junto à interface entre o metal líquido e a chapa molde fria. O contato entre estas partes provoca uma alta diminuição de temperatura (super-resfriamento), causando uma acentuada nucleação dos grãos com orientações aleatórias. Como esses grãos não têm tempo suficiente para se desenvolverem, devido à rápida solidificação junto às paredes do molde, é gerada uma fina camada de grãos de pequenas dimensões, quase sempre uniformes e de crescimento aleatório, denominada zona coquilhada (BOWER e FLEMINGS, 1967). O tamanho dessa zona depende de vários fatores, como as propriedades termofísicas do material do molde, o coeficiente de transferência de calor metal/molde e a temperatura de vazamento do metal líquido (GARCIA, 2007).

1.5.5.2 Zona colunar.

A formação macroestrutural desta zona é de grãos alongados e alinhados paralelamente ao fluxo de maior extração de calor. Ela se inicia com o crescimento de núcleos formados pelo rápido resfriamento do líquido no início da solidificação, os quais apresentam direções cristalográficas favoráveis à da extração de calor. Devido ao rápido crescimento desses núcleos, os grãos coquilhados que estiverem fora das direções cristalográficas favoráveis ao crescimento

colunar são bloqueados e impedidos de crescer. Os grãos da zona colunar são alongados e bem maiores que os da zona coquilhada, e apresentam direções cristalográficas fortemente orientadas (WALTON E CHALMERS, 1959). Na Figura 10, é vista a macroestrutura colunar formada na solidificação com extração transiente de calor no sentido vertical ascendente de uma liga Al-20%Zn-2%Bi.



Figura 10 – Macrografia da liga Al-20%Zn-2%Bi. Ataque HF 1%
Fonte: Travassos Junior, 2021

1.5.5.3 Zona equiaxial.

A zona equiaxial se caracteriza pela formação de grãos cristalinos que crescem em direções cristalográficas aleatórias, conhecidos como equiaxiais, e que são bem maiores que os grãos da zona coquilhada. A zona equiaxial apresenta, na sua formação, um crescimento competitivo com a frente colunar. Se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles passam a crescer de forma colunar; porém, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for grande e apresentar alto volume de cristais, esses grãos têm tempo suficiente para formar uma fração volumétrica capaz de bloquear o crescimento colunar (PAULISCH *et al.*, 2015). A Figura 11 mostra, de forma esquemática, a formação das três zonas da macroestrutura.

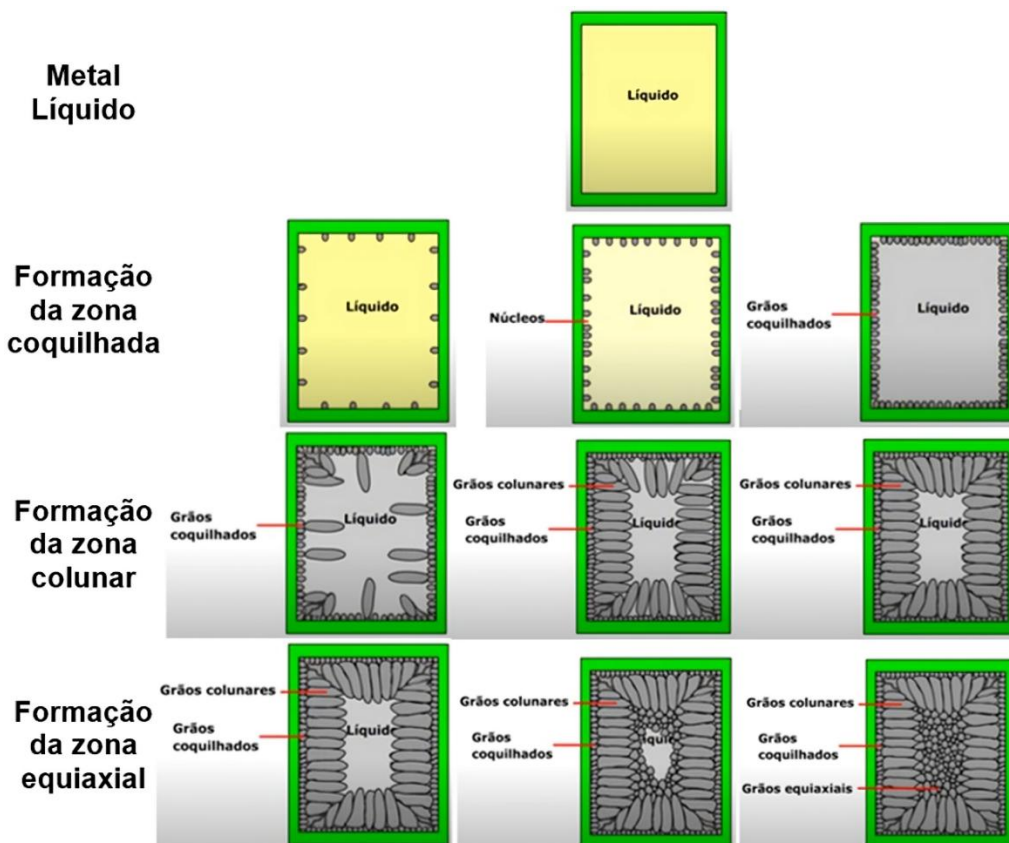


Figura 11 – Formação das três zonas da macroestrutura
 Fonte: CIMM, 2023 (modificado).

1.5.6. Microestrutura

A formação da microestrutura é resultante das instabilidades durante a solidificação do material, provocadas pelos parâmetros térmicos e pelas alterações nos parâmetros constitucionais presentes na fase líquido/sólido (GARCIA, 2007).

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga têm forte relação com a evolução da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante a solidificação (PEIXOTO, 2009). A segregação do soluto ou do solvente faz com que haja uma distribuição deste material de forma não uniforme à frente da interface (S/L), dando origem a instabilidades. Esta rejeição de material, durante a solidificação, inicia um gradiente térmico à frente da interface (S/L) menor que o gradiente térmico do perfil de temperatura *liquidus*, fazendo surgir o fenômeno do super-resfriamento constitucional (SRC), que favorece a instabilidade e a nucleação (GARCIA, 2007). Esta instabilidade produz diferentes morfologias que, de acordo com as variáveis que compõem o SRC, são identificadas como planares, celulares e dendríticas.

Na Figura 12, é vista a influência da concentração inicial do soluto (C_0), do gradiente térmico (G_L), da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e do super-resfriamento constitucional (SRC) na instabilidade da interface (S/L), para a formação das morfologias planas, celulares e dendríticas.

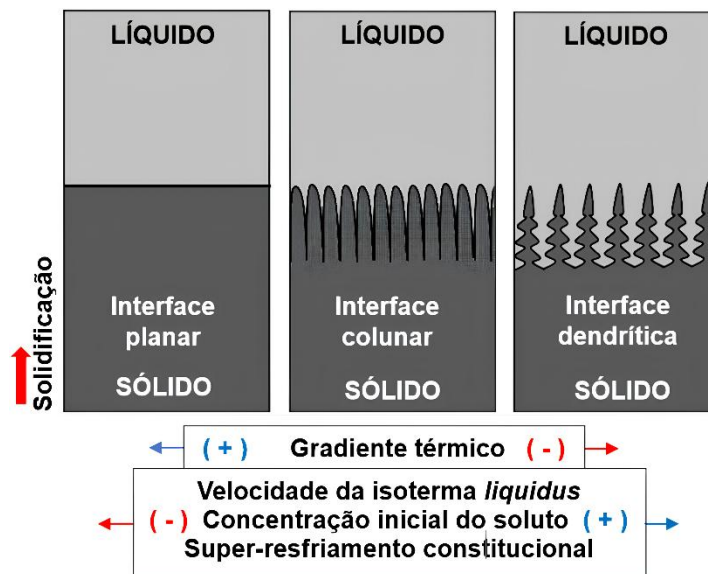


Figura 12 – Atuação das variáveis térmicas na formação das estruturas de solidificação

Para compreender o crescimento da microestrutura de um material através do processo de solidificação, pode-se exemplificar com sistemas que se solidificam em regime estacionário. Com o gradiente térmico (G_L) fixo, uma certa composição nominal (C_0) e variando-se a velocidade de crescimento, verifica-se que, para baixas velocidades, a interface (S/L) será planar, seguindo a forma da isoterma. Se a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) aumentar, a frente de solidificação poderá apresentar protuberâncias e formar um padrão periódico, conhecido como crescimento celular e crescimento dendrítico (com as ramificações secundárias ficando definidas). Este comportamento e evolução da interface (S/L), em função da variação da velocidade de crescimento, é observado em ligas metálicas (BRITO, 2016) e pode ser visto na Figura 13.

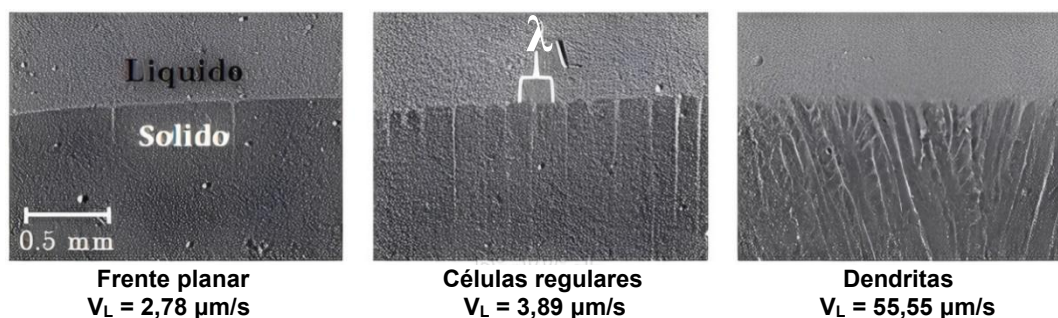


Figura 13 – Morfologia da interface (S/L) durante a solidificação de uma liga binária Al-Zn
Fonte: Salloum-Abou-Jaoude, 2014 (modificado).

No processo de solidificação de ligas metálicas diluídas, a interface (S/L) normalmente apresenta uma morfologia celular quando há a presença de um pequeno super-resfriamento constitucional (Figura 14).

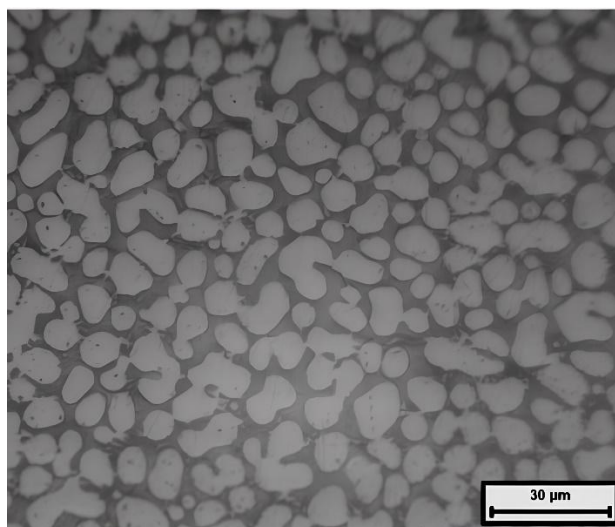


Figura 14 – Corte Transversal de uma estrutura celular

Fonte: Brito, 2016 (modificado).

Se o super-resfriamento for suficiente para iniciar uma instabilidade na interface (S/L), ocorre a formação de uma protuberância que se projeta na interface do líquido super-resfriado até um ponto em que o super-resfriamento apenas mantenha a força motriz de crescimento. Crescendo, essas protuberâncias rejeitam soluto, e sua concentração lateral se torna maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nestas condições, elas adquirem uma forma instável que se estende por toda a interface, degenerando a situação plana para uma morfologia celular. Dessa maneira, o crescimento de células regulares se dá perpendicularmente à interface (S/L), na direção de extração do fluxo de calor e praticamente independente da orientação cristalográfica (GOULART, 2010).

Aumentando o grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem maiores instabilidades, fazendo com que a estrutura celular passe para a estrutura dendrítica. De forma simultânea, a seção transversal da célula, devido a efeitos de natureza cristalográfica, começa a desviar da forma circular original, passando a apresentar um formato tipo cruz de malta (Figura 15).

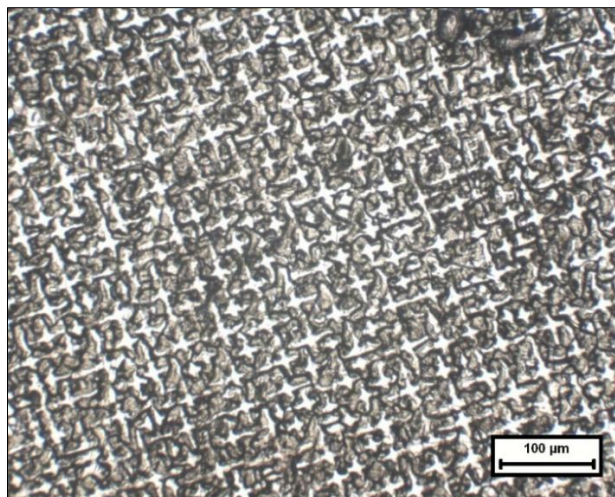


Figura 15 – Morfologia dendrítica, tipo cruz de malta
 Fonte: Bertelli, 2012.

Com a rejeição de soluto, os braços secundários aparecem em direções cristalográficas perpendiculares aos ramos primários (GARCIA, 2007). Os parâmetros térmicos de solidificação também exercem forte influência na instabilidade da interface (S/L). Com o aumento da velocidade de avanço da interface, começam a surgir as ramificações secundárias, o que, realmente, define a morfologia dendrítica (BRITO, 2016).

As distâncias entre os centros das células e as ramificações ou braços dendríticos são conhecidas como espaçamentos intercelulares ou interdendríticos. Mostra-se, na Figura 16, a esquematização dos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários de uma liga metálica.

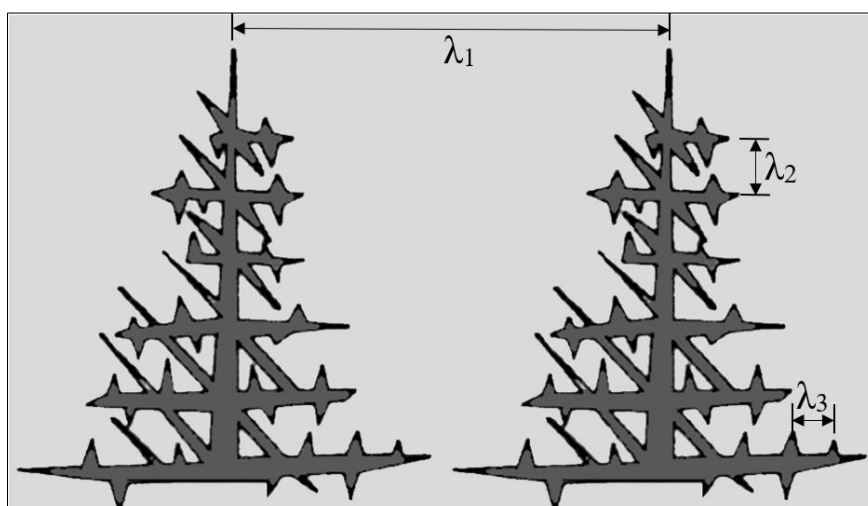


Figura 16 – Distâncias entre ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3)

As medições dos espaçamentos primários sobre a seção transversal de uma amostra podem ser obtidas pelo método do triângulo, proposto por Gunduz

e Çadirli (2002). Este método aplica o critério de vizinhança, em que a medida do espaçamento primário (λ_1), por exemplo, é igual a média das distâncias entre o centro geométrico das três dendritas adjacentes (Figura 17), ou seja, $\lambda_1 = (L_1+L_2+L_3)/3$.

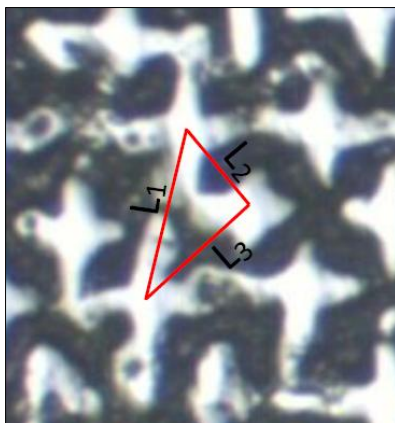


Figura 17 – Esquema para determinar os espaçamentos primários (λ_1) de uma seção transversal

Fonte: Bertelli, 2012 (modificado)

Na pesquisa de Gunduz e Çadirli (2002), é visto um método para a determinação dos espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) sobre a seção longitudinal de uma ramificação dendrítica primária. Este método determina o valor do espaçamento dendrítico secundário pela razão entre a distância entre o primeiro e o último braço secundário de uma ramificação dendrítica primária pelo número de braços (n), subtraído de uma unidade, ou seja, $\lambda_2 = L/(n-1)$.

Na Figura 18 está representado o comprimento médio (L) medido entre cinco braços dendríticos ($n=5$).

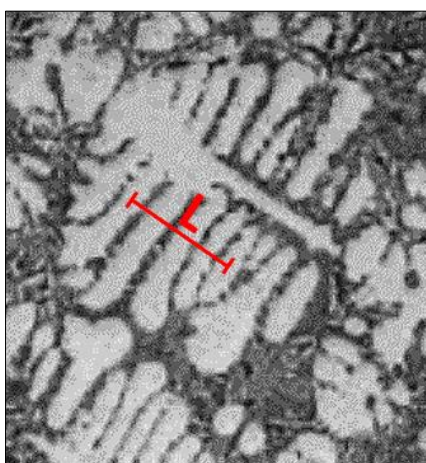


Figura 18 – Esquema para determinar os espaçamentos secundários (λ_2) de uma seção longitudinal utilizando 5 braços da dendrita

Fonte: Garcia, 2005 (modificado)

As medidas destas distâncias interdendríticas são utilizadas para associar

os efeitos dos parâmetros térmicos atuantes no processo de solidificação com a microestrutura formada no metal solidificado, gerando funções matemáticas que descrevem essas relações (GOULART, 2010).

Estes modelos possibilitam a previsão dos parâmetros microestruturais, baseados nas diversas condições de solidificação. Na década de 1950, com o surgimento do modelo proposto por *Hall-Petch*, passou-se a estudar a correlação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas. Eles propuseram a Equação 7, que relaciona o diâmetro do grão (d) com a tensão de escoamento do material (σ_e) (GOULART, 2010).

$$\sigma_e = \sigma_i + k \cdot d^{-0,5} \quad (7)$$

Em que,

- σ_i é valor do cruzamento da curva com o eixo σ_e
- σ_e é a tensão de escoamento do material
- k é o coeficiente angular da reta
- d é o diâmetro do grão

Hunt e Lu (1996) e Bouchard e Kirkaldy (1997) desenvolveram modelos para espaçamentos interdendríticos primários, para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor, estabelecendo relações entre os parâmetros estruturais e os parâmetros térmicos de solidificação, na forma generalizada, de acordo com a Equação 8.

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C \cdot (G_L, V_L, \dot{T})^{-a} \quad (8)$$

Em que,

- λ_c é o espaçamento celular
- λ_1 é o espaçamento dendrítico primário
- λ_2 é o espaçamento dendrítico secundário
- C é uma constante que depende do tipo de liga
- G_L é o gradiente térmico
- V_L é a velocidade da isoterma *liquidus*
- \dot{T} é a taxa de resfriamento
- a é um expoente experimental e reportado na literatura para uma série de ligas.

Como exemplo, Rosa (2007) encontrou, para ligas hipoeutéticas do

sistema Pb-Sb solidificadas no sentido vertical ascendente, as seguintes leis experimentais: espaçamentos celulares ($\lambda_C = \dot{T}^{-0,55}$), espaçamentos dendríticos primários ($\lambda_1 = 115 \cdot \dot{T}^{-0,55}$) e espaçamentos dendríticos secundários ($\lambda_2 = 7,7 \cdot V_L^{-1,1}$).

A macroestrutura e a microestrutura podem influenciar o comportamento mecânico dos materiais (VERÍSSIMO, 2017). Entretanto, é reconhecido que a microestrutura, através dos espaçamentos celulares ou dendríticos, tem uma influência mais imediata (ROOY, 1988). Osório *et al.* (2006 A) constataram que a microestrutura, além de influenciar as propriedades mecânicas do material, age também na resistência à corrosão de ligas não-ferrosas.

As pesquisas de Quaresma *et al.* (2000) com ligas Al-Cu, Osório *et al.* (2003) com ligas Zn-Al e Goulart *et al.* (2006) com ligas Al-Si relacionaram os limites de escoamento e de resistência à tração com os espaçamentos dendríticos e constataram que essas características mecânicas melhoraram com a diminuição dos espaçamentos estruturais. Portanto, os sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica (GARCIA, 2007).

Estabelecer correlações entre estruturas brutas de solidificação e as propriedades decorrentes é uma tarefa complexa que se inicia pela análise dos diferentes aspectos estruturais. As características mecânicas e químicas dos produtos metálicos solidificados dependem do arranjo microestrutural, mas, principalmente, do tamanho de grão, dos espaçamentos dendríticos, lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões, da porosidade, entre outros aspectos (GARCIA, 2005).

1.5.7. Segregação

As distâncias entre os espaçamentos intercelulares e interdendríticos primários e secundários são utilizadas na determinação dos efeitos dos parâmetros de solidificação referentes à microestrutura formada. Esses efeitos, em conjunto com a porosidade, os contornos de grão e os produtos segregados, são responsáveis pelas características mecânicas resultantes do material. Na Figura 19, vê-se o arranjo estrutural responsável por estas características.

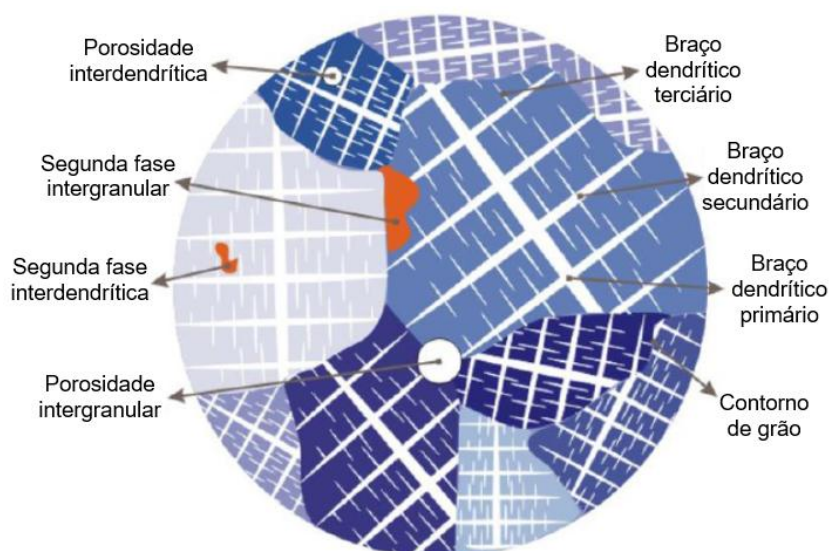


Figura 19 – Arranjo estrutural dos materiais fundidos

Fonte: Rosa, 2007.

Dos diversos fatores que agem durante a solidificação, a segregação é um dos fenômenos mais comuns e que mais influenciam as propriedades do material. Ela atua deteriorando, de forma localizada, as propriedades físicas e químicas do material (GOMES, 2012; FERREIRA, 2004; GOULART, 2005).

Segundo Chang e Stefanescu (1996), é difícil obter homogeneidade composicional nas ligas fundidas, devido à inevitável redistribuição de soluto durante a solidificação. Essa falta de homogeneidade da composição resultante é conhecida como segregação, podendo ser descrita como qualquer diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição uniforme de elementos químicos. Ela se manifesta com a rejeição de soluto, com a presença de impurezas na interface sólido/líquido (S/L) da liga ou com um componente impuro, sendo distribuída durante o processo de solidificação por meio do transporte de massa (GARCIA, 2007).

O fenômeno da microsegregação ocorre pela variação na distribuição da composição química em nível microestrutural, como em dendritas e grãos. Ela pode ser reduzida significativamente por tratamentos térmicos de homogeneização, devido às distâncias envolvidas em seu processo estarem na ordem de 10 a 100 μm . Por outro lado, a heterogeneidade química em nível macroscópico é definida como macrossegregação. Essa é difícil de ser removida, pois suas distâncias normalmente variam da superfície ao centro da peça fundida, o que, dependendo do seu tamanho, inviabiliza qualquer tipo de tratamento térmico de homogeneização (GOMES, 2012). A macrossegregação pode causar grandes

variações nas propriedades físicas e mecânicas de peças fundidas, limitando seu desempenho (CHANG e STEFANESCU, 1996).

Pode-se observar, na Figura 20, que a morfologia dendrítica, a partir do sólido formado, provoca rejeição de soluto tanto na lateral quanto na longitudinal. O transporte de soluto longitudinal ocorre de forma paralela às ramificações dendríticas primárias e provoca a macrossegregação, enquanto a rejeição lateral do soluto, que ocorre perpendicular a essas ramificações, é responsável pela microsegregação (GARCIA, 2007).

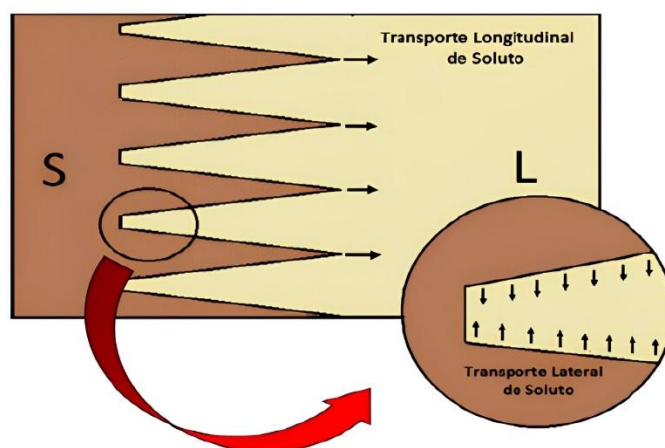


Figura 20 – Esquema do crescimento dendrítico com indicações dos transportes longitudinal e lateral de soluto
Fonte: Dantas (2014).

1.5.8. Intermetálicos das ligas de alumínio

Os compostos intermetálicos pertencem a uma classe de materiais que consiste em uma liga com fases ordenadas, formada por dois ou mais elementos metálicos, em que diferentes átomos ocupam pontos específicos na rede cristalina. A forte ligação entre esses átomos resulta em propriedades físicas e mecânicas peculiares. Os intermetálicos diferem das ligas convencionais por possuírem estrutura cristalina ordenada até uma temperatura crítica (NRC, 1984; SAUTHOFF, 1989; KUMAR, 1995).

Segundo Polmear (1995), as partículas intermetálicas normalmente encontradas em ligas de alumínio podem ser classificadas em três tipos: precipitados, partículas constituintes e dispersóides.

Os precipitados apresentam-se de forma esférica, de agulha, ripa, placa, entre outras formas. Quando estão dispersos homoganeamente, seus efeitos são difíceis de perceber, mas, quando concentrados no contorno de grão, podem gerar corrosão intergranular e sob tensão. Os elementos como cobre, magnésio,

silício, zinco e lítio normalmente causam precipitações nas formas típicas $MgZn_2$, Mg_2Al_3 , Al_2Cu e $Al_{32}Zn_{49}$ (HATCH, 1984; SEARLES *et al.*, 2001).

As partículas constituintes se formam durante a solidificação das ligas de alumínio e não são totalmente dissolvidas durante processos termomecânicos subsequentes. O comportamento eletroquímico dessas partículas é, em geral, muito diferente do comportamento da fase da matriz circunvizinha e, em consequência, a corrosão por pite está normalmente associada às frações de partículas constituintes presentes na liga (BUCHHEIT, 1995; ILEVARE *et al.*, 2004; SCHNEIDER *et al.*, 2004; NAKAZATO *et al.*, 2001). Os elementos de liga mais comuns em partículas constituintes são o cobre, ferro, silício, manganês e magnésio, nas formas típicas Al_3Fe e Al_2Cu_2Fe (POLMEAR, 1995).

Os dispersóides são pequenas partículas altamente insolúveis no alumínio, como o cromo, titânio, zircônio e manganês. Essas partículas são formadas em altas temperaturas e são utilizadas para controlar o tamanho do grão e o processo de recristalização. São exemplos típicos: Al_3Ti , Al_6Mn , $Al_{20}Cu_2Mn_3$ e Al_3Zr (PEREIRA, 2010).

Os materiais intermetálicos, em particular os aluminetos de ferro, possuem propriedades mecânicas e resistência à oxidação superiores às de alguns aços inoxidáveis, podendo, inclusive, substituí-los. Além das boas propriedades físicas e mecânicas, existe a possibilidade de produzi-los a partir de material reciclado (MATSUURA e WATANABE, 2004).

Os aluminetos de ferro Al_2Fe , Al_5Fe_2 , Al_3Fe , $Al-Fe$ e $Al-Fe_3$, de acordo com o diagrama de fases da Figura 21, são estáveis em temperatura ambiente. Eles se tornam mais frágeis com o aumento do teor de alumínio e, dessa maneira, os intermetálicos Al_2Fe , Al_5Fe_2 e Al_3Fe apresentam problemas de fragilidade, enquanto os intermetálicos ricos em ferro, $Al-Fe$ e $Al-Fe_3$, são mais utilizados devido à boa resistência à corrosão e às propriedades mecânicas (BAZZI, 2008). Devido a essas características, as pesquisas sobre os intermetálicos estão sendo focadas nas fases ricas em ferro, como os estudos de Liu (1993) e Sikka, Viswanathan e McKamey (1993), que desenvolveram uma família de intermetálicos $Al-Fe_3$ com formulação otimizada para resistência à corrosão.

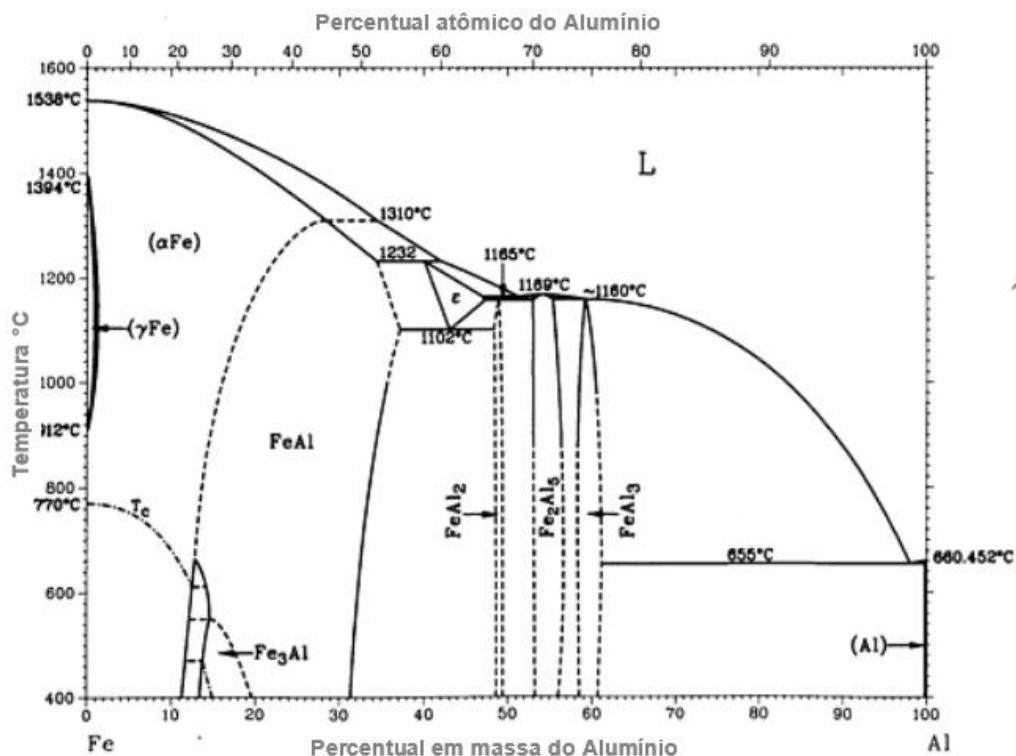


Figura 21 – Diagrama de fases Ferro-Alumínio

Fonte: ASM Metals Handbook (1992)

1.5.9. Corrosão

Segundo Cabral e Mannheimer (1979), corrosão é uma palavra derivada do latim *corrodere*, cujo significado é “destruição gradativa”. A corrosão é um processo lento, progressivo e de rápida deterioração das propriedades de um metal, como sua aparência, seu aspecto superficial e suas propriedades mecânicas.

No passado, o termo oxidação era frequentemente utilizado para designar o que hoje é comumente chamado de corrosão. No entanto, a primeira palavra é a mais adequada, pois a corrosão é uma reação eletroquímica durante a qual o metal é oxidado, transformando-se, geralmente, em óxido, ou seja, no estado em que o mineral existia (VARGEL, 2004). O principal meio de corrosão é a água, cujo processo corrosivo ocorre pela condensação da umidade em uma superfície (SANTOS, 2005).

Gentil (2011) define a corrosão como a deterioração de um material por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão é mais comum em metais e ligas metálicas, mas pode ocorrer em outros tipos de materiais, como os polímeros e cerâmicos.

A corrosão em metais pode ser definida como perda de massa, devido à

retirada de elétrons do metal corroído, ou também como um processo de oxirredução, em que o metal que oxida, ou seja, que perde elétrons, é o que sofre corrosão (GENTIL, 2011). As principais características da ação química ou eletrolítica estão apresentadas na Quadro 2.

Quadro 2 – Características dos tipos de corrosão

Natureza da corrosão	Características
Eletroquímica	Presença de água Temperatura abaixo do ponto de orvalho Formação de pilhas ou células eletroquímicas
Química	Ausência de água Temperatura acima do ponto de orvalho Interação direta entre o metal e o meio

Fonte: Nunes, 2007.

A corrosão, de forma específica, é um processo em que duas ou mais reações eletroquímicas ocorrem de forma simultânea e espontaneamente, sendo que, pelo menos, uma seja de natureza anódica e a outra, catódica. A reação anódica de dissolução faz com que o metal forneça elétrons à reação catódica de redução e gere, por unidade de tempo, uma carga elétrica. Se, porventura, os elétrons produzidos não forem removidos, a reação de dissolução do metal cessa e ocorre o equilíbrio eletroquímico (SCULLY, 1975; EVANS, 1981).

Mostra-se, na Tabela 2, o potencial de corrosão de alguns metais, em que os de maiores valores são considerados metais mais nobres que os de menores valores. Como exemplo, o ferro, com potencial -0,43 V, é mais nobre que o zinco, com potencial -0,76 V. Neste caso, o zinco é o ânodo, o metal que corrói, e o ferro, o cátodo, o metal protegido.

Tabela 2 – Potenciais de eletrodo (V).

Metal	Potencial Padrão
Cu	+0,34
Sn	-0,10
Fe	-0,43
Zn	-0,76
Mn	-1,04
Al	-1,34
Mg	-1,55

Fonte: Akimov, 1957 (modificado).

Segundo Wolyneec (2003), uma reação anódica importante é a que resulta na passivação do metal, com a formação, em sua superfície, de uma película protetora de óxido. Em alguns metais reativos, como o alumínio, esta película

viabiliza a existência deste material no meio ambiente. Caso não se formasse esta película protetora, o alumínio e suas ligas seriam totalmente oxidados, através de uma reação cujo calor gerado chega a ser explosivo.

A corrosão possui diversas formas de apresentação, e sua classificação pode ser de acordo com a natureza do meio corrosivo, pelo mecanismo de corrosão ou pela sua morfologia. A classificação pela morfologia é a mais útil para a análise de falhas dos materiais (DAVIS, 2000).

De acordo com Gentil (2011), a morfologia auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas de proteção contra a corrosão; daí a importância de conhecer as características fundamentais das formas de corrosão.

1.5.9.1 Corrosão por pite

Uma das formas conhecidas de corrosão é o pite, cuja palavra é oriunda do inglês *pit*, cujo significado é “cavidade”. A corrosão por pite é localizada em pontos ou em pequenas áreas da superfície do metal, que produzem pequenas cavidades, com fundo em forma angulosa e profundidade, normalmente, maior do que o seu diâmetro. Pode ocorrer em alguns pontos do material, enquanto outras partes não sofrem o ataque corrosivo (GALVELE, FRANKENTHAL, KRUGER, 1978; GENTIL, 2011; FERREIRA *et al.*, 2002).

Os pites se originam a partir de heterogeneidades na composição química da superfície metálica e/ou de discontinuidades na camada passiva, causadas por arranhões, pela presença de inclusões não metálicas, fases deletérias, fendas, trincas, riscos, entre outras. Uma outra forma de origem dos pites é a interação dos metais com meios agressivos, como o íon cloreto Cl^- (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 2005).

O processo de corrosão por pites é de natureza eletroquímica, pois a pequena região exposta funciona como ânodo, a região protegida funciona como cátodo e o meio corrosivo, como eletrólito. A corrosão por pites é característica de materiais metálicos formadores de película protetora. Isso resulta da pilha ativa-passiva nos pontos nos quais a camada passiva é rompida (NUNES, 2007). Este tipo de corrosão é um dos mais destrutivos, pois causa perfurações em equipamentos, com apenas uma pequena perda de massa da estrutura. Devido à sua pequena dimensão e por, geralmente, estar escondido por resíduos da

corrosão, o pite é difícil de ser detectado (DEXTER, 1987; FERREIRA *et al.*, 2002).

1.5.9.2 Corrosão intergranular e granular

A corrosão eletroquímica pode ocorrer quando existir heterogeneidade entre o metal e o meio corrosivo, pois a diferença de potencial resultante possibilita a formação de áreas anódicas e catódicas.

Nos contornos dos grãos cristalinos, os átomos apresentam desarranjos devido ao encontro entre os grãos, gerando imperfeições no interior dos metais. A região entre dois grãos é heterogênea, pois, não somente pode variar a orientação dos átomos, como também podem se formar, nesta área, pequenas partículas de fase diferente da solução sólida inicial, gerando, com isso, potenciais diferentes entre os grãos e seus contornos. Geralmente, o contorno dos grãos funciona como área anódica em relação ao grão, que funciona como área catódica. Dessa forma, o ataque preferencial no contorno dos grãos (intergranular), em muitas ligas e metais, é um fenômeno eletroquímico. Em certas soluções, pode acontecer o contrário: o contorno do grão é catódico em relação ao grão anódico, como no ataque granular do alumínio (99,986% puro) em solução de HCl (10–20% em peso).

Outros fatores que geram diferentes potenciais são os grãos orientados em diferentes direções, como também os grãos mais refinados de um metal, que possuem energia interna mais alta do que um grão mais grosseiro (GENTIL, 2011).

1.5.9.3 Corrosão de ligas de alumínio

O alumínio é um material instável, que não existe na natureza sob a forma elementar e cuja tendência natural é voltar à condição de minério. Entretanto, o fenômeno de passivação — a formação de uma camada de óxido em sua superfície — torna o alumínio resistente à corrosão na maior parte dos ambientes naturais (GENTIL, 2011). O processo de passivação se divide nos seguintes estágios: a adsorção química inicial do ar; o crescimento e a estrutura de uma fina camada de óxido; o final da passivação, ou saturação; e a resistência ou sacrifício da superfície a um eventual ataque de um meio corrosivo (RODRIGUEZ,

2003). O alumínio fica mais nobre por ação dessa camada de óxido, que acaba impedindo que um volume maior do material seja corroído. Por outro lado, a passivação não torna o alumínio imune à corrosão (MARTENDAL, 2016).

Os tipos mais comuns de corrosão do alumínio são: corrosão por pites, corrosão em frestas, corrosão galvânica, corrosão intergranular (incluindo esfoliação) e corrosão filiforme (PANOSSIAN, 1993), sendo a corrosão galvânica a que mais provoca deterioração no alumínio e em suas ligas.

Assim, apesar de a camada de óxido diminuir a propensão do alumínio à corrosão, existem metais que são mais nobres do que o alumínio passivado. Em contato com algum desses materiais — diretamente ou por meio de um eletrólito —, o alumínio sofrerá, portanto, corrosão galvânica (MARTENDAL, 2016). Os elementos de liga (ativadores) comumente adicionados ao alumínio são: cobre, manganês, silício, magnésio, zinco, gálio, índio e estanho. O cobre, zinco, estanho e manganês, por serem mais nobres que o alumínio, fazem com que o seu potencial de corrosão aumente, enquanto o magnésio, por ser mais ativo que o alumínio, diminui o potencial de corrosão da matriz de alumínio (KHIRECHE *et al.*, 2014).

Streicher (1949) estudou a dissolução de alumínio comercialmente puro em soluções alcalinas e o efeito das impurezas, da concentração de hidróxido de sódio (NaOH), da temperatura, entre outras variáveis do processo. Colocou, em solução de NaOH, folhas de alumínio de 1 mm a 2 mm de espessura, com 50 mm de diâmetro, uma alça de 38 mm e revestimento plástico, que deixaram as amostras com uma área exposta de 40,5 cm². Sempre que o metal apresentava perda de massa, observava-se um precipitado na sua superfície. Concluiu que quantidades crescentes de impurezas aumentavam a taxa de dissolução, sendo o ferro o agente mais efetivo. Verificou, ainda, que o efeito da temperatura na taxa de dissolução pode ser representado pela equação de *Arrhenius* e que a taxa atinge um valor máximo na concentração 5,5 Molar de NaOH, diminuindo acima desse valor.

Freitas *et al.* (2018) solidificaram, a partir de metais comercialmente puros, a liga Al-3%Zn-1%Mg, em regime transiente de extração de calor no sentido vertical ascendente, e retiraram amostras do lingote solidificado associadas a diferentes taxas de resfriamento. Com taxas de resfriamento entre 33 °C/s e 3,5 °C/s, obtiveram espaçamentos dendríticos primários (λ_1) entre 27,7 μm e

78,3 μm . Os testes de corrosão, em solução 0,15 Molar de cloreto de sódio a 25 °C, em amostras de diferentes espaçamentos dendríticos, formaram áreas anódicas e catódicas que afetaram o comportamento eletroquímico da liga. Concluíram que a amostra da posição 5 mm, de microestrutura mais refinada, apresentou maior resistência à corrosão, pois esse arranjo microestrutural melhorou a distribuição das fases intermetálicas Al_2Mg e $\text{Al}_2\text{Mg}_{17}$.

Khireche *et al.* (2014) estudaram os efeitos da corrosão ao adicionar zinco e estanho ao alumínio puro, em uma solução de cloreto de sódio a 3% em peso, e o comportamento da corrosão em amostras de Al, Al-Zn e Al-Zn-Sn. Concluíram que a presença de zinco e estanho nos contornos de grão leva à corrosão intergranular e que a ativação do alumínio aumenta na seguinte ordem: Al; Al-5%Zn; Al-5%Zn-0,1%Sn; Al-5%Zn-0,2%Sn; Al-5%Zn-0,4%Sn.

Sameljuk *et al.* (2004) e Freitas *et al.* (2018) verificaram que intermetálicos enriquecidos com zinco e magnésio são responsáveis pelo início da corrosão por pite em ligas do sistema Al-Zn-Mg.

O intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Al_3Fe) é catódico em relação à matriz de alumínio e, quando presente, promove um ataque de pite na superfície em condutores líquidos (HATCH, 1984).

Nas ligas Al-Mg, o magnésio apresenta solução sólida na matriz de alumínio e, frequentemente, precipita a fase Al_3Mg_2 nos contornos de grão, diminuindo a resistência à corrosão da liga Al-Mg (QUE *et al.*, 2018).

Ferdian *et al.* (2017) estudaram as ligas Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,5%Cu e Al-5%Zn-1%Cu e o comportamento da corrosão observado nelas, em teste eletroquímico, em solução aquosa de cloreto de sódio a 3,5%, na temperatura ambiente. Eles mostraram que a adição de 5% de zinco no alumínio reduziu o seu potencial de corrosão para valores mais negativos, contribuindo para a quebra da camada passiva, e que o acréscimo de 0,5% e 1,0% de cobre na liga Al-5%Zn diminuiu ainda mais o potencial, aumentando a taxa de corrosão. O exame metalográfico mostrou que um maior teor de cobre gera uma maior precipitação deste metal nos contornos de grão do alumínio. Esse precipitado reduziu a proteção do filme passivo e aumentou a taxa de corrosão da liga Al-Zn-Cu.

O elemento de liga mais comum adicionado ao ânodo de sacrifício de alumínio é o zinco. A adição de zinco entre 2,5% e 5,75% em peso destina-se a eliminar a passividade do alumínio, pela formação de uma segunda fase que

impede a formação de uma camada passiva homogênea sobre o alumínio (MU-AZU e YARO, 2011; KHIRECHE *et al.*, 2014; LAMECHE-DJEGHABA *et al.*, 2014).

Pratesa *et al.* (2019) estudaram as ligas Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,5%Si e Al-5%Zn-1%Si, quanto à corrosão e aos efeitos da presença da fase intermetálica β -Al₉Fe₂Si₂ nas ligas. O potencial de corrosão cresceu com o aumento da porcentagem de silício adicionada à liga, devido a esse elemento possuir potencial maior que o alumínio e a alguns de seus átomos estarem dissolvidos na matriz de alumínio. A corrosão de forma microgalvânica ocorreu ao longo da área interdendrítica, onde a fase intermetálica se formou.

Ferdian *et al.* (2019) pesquisaram a eficiência de ânodos de sacrifício de alumínio com os elementos de liga zinco, silício e cobre, em corrente de baixa tensão, usando água do mar. Utilizando 5% em peso de zinco como segundo elemento na liga de alumínio, concluíram que, quanto maior a adição de cobre e silício como terceiro elemento, maior será a resistência à corrosão. A adição de cobre e silício afeta a forma do grão da liga, dando origem a precipitados, e, quanto maior a adição desses elementos, mais suaves se tornam as formas dos grãos, fazendo com que os precipitados se concentrem mais nos seus contornos.

Brito (2016) desenvolveu uma pesquisa sobre a influência dos parâmetros térmicos da solidificação das ligas Al-3%Mg e Al-3%Mg-1%Si na definição da microestrutura, e os correlacionou com a resistência à corrosão. Os ensaios de corrosão foram realizados em solução 0,06 Molar de cloreto de sódio, na qual a liga Al-3%Mg-1%Si apresentou melhor comportamento eletroquímico para matrizes celulares e dendríticas mais refinadas. A liga Al-3%Mg apresentou comportamento contrário, onde a morfologia dendrítica mais grosseira mostrou-se mais resistente à corrosão por pites.

Kliskic *et al.* (1998) ressaltaram que o aumento do teor de soluto em ligas Al-Sn acarretou a diminuição da resistência à corrosão.

Osório *et al.* (2006 B) concluíram que microestruturas refinadas da liga Al-10%Sn, solidificada de forma direcional, apresentaram menores taxas de corrosão do que estruturas mais grosseiras.

A adição de 5% de zinco, seguida de pequenas adições de estanho (0,1–0,4%), ativou significativamente o alumínio, devido ao deslocamento dos

potenciais de corrosão e pite para valores mais eletronegativos (KHIRECHE, 2014).

A investigação de Barros *et al.* (2019), quanto à corrosão da liga Al-9%Sn-5%Zn, constatou que a amostra com microestrutura mais grosseira, na posição 40 mm da interface de solidificação, apresentou menor densidade de corrente de corrosão do que a amostra com microestrutura mais refinada, na posição 5 mm.

Feitosa (2013) pesquisou as ligas monotéticas Al-1,2%Pb, Al-2,0%Bi e Al-5,5%In e a influência das microestruturas na resistência ao desgaste e à corrosão, bem como os efeitos dos espaçamentos dendríticos terciários da liga Pb-Sb quanto à resistência à corrosão. Concluiu que as três ligas apresentaram maior resistência à corrosão com microestruturas mais grosseiras. Na liga Al-2,0%Bi, isso ocorreu devido às deformações localizadas nas fronteiras entre a matriz de alumínio e as partículas de bismuto e às menores relações entre áreas catódicas e anódicas. Na liga Al-1,2%Pb, ocorreu devido às tensões geradas nas fronteiras das duas fases no estágio final de crescimento e também à formação de células galvânicas entre o alumínio e o chumbo. Na liga Al-5,5%In, foi devido às deformações nas interfaces alumínio-índio e ao potencial corrosivo das partículas de índio.

1.5.10. Técnicas para caracterização da resistência à corrosão

Todo metal possui um potencial quando imerso em uma solução contendo seus próprios íons, e na ausência de reações que interfiram no processo. Com uma corrente circulando por esse metal, o potencial variará, e seu novo valor dependerá da corrente aplicada. É comum, na corrosão, que os potenciais iniciais e de equilíbrio termodinâmico sejam diferentes, devido a outras reações envolvidas no processo. O potencial inicial, ou de corrosão, também pode variar ao se circular uma corrente pelo eletrodo. Nos dois casos — equilíbrio ou corrosão — a associação da circulação de corrente e das variações de potencial é definida como polarização (GENTIL, 2011).

As curvas de polarização permitem estudar o comportamento macroscópico da interface metal/eletrólito. Porém, por ser uma técnica estacionária, o acesso a dados sobre a cinética das reações que ocorrem na interface metal/eletrólito não é possível, pois apenas a etapa lenta dos processos é conhecida. Em

virtude disso, foram desenvolvidas técnicas não estacionárias, como a de impedância eletroquímica, para melhor compreensão dos processos eletroquímicos (JAMBO e FÓFANO, 2008).

1.5.10.1 Extrapolação de *Tafel*

Existe um método, baseado em conceitos eletroquímicos, que permite determinar a taxa de corrosão e a suscetibilidade à corrosão de materiais específicos em diferentes meios eletrolíticos (MASCAGNI, 2009).

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação de um material foi verificada empiricamente por *Tafel*. Conforme a Figura 22, a polarização catódica ou anódica se inicia a partir do potencial de corrosão em equilíbrio (OCP), e para cada sobretensão é registrada uma corrente correspondente. O ramo anódico representa a faixa de potencial pela qual ocorre a corrosão do metal, e o ramo catódico representa a faixa de potencial pela qual ocorrem os processos de redução. Os processos mais habituais de corrosão são a redução de O_2 em meios aerados com pH neutro e a redução de H^+ em meio ácido, quando se tratar de metais ativos (OTERO, 2012).

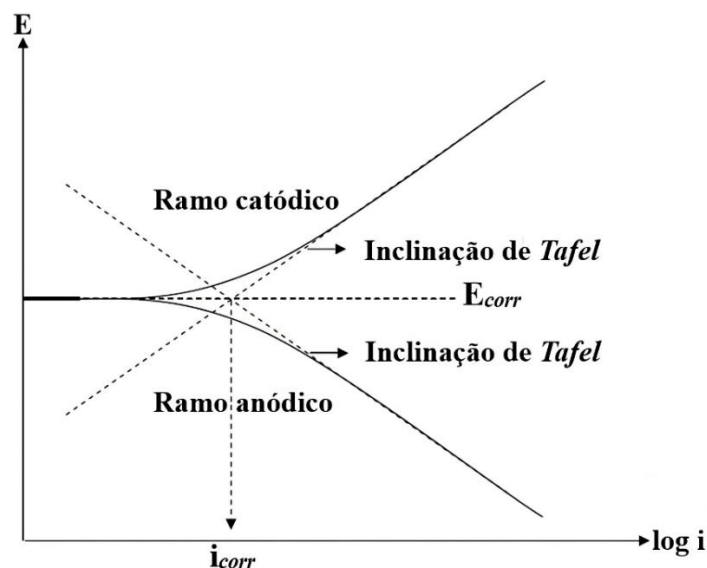


Figura 22 – Curva de polarização anódica e catódica e as retas de *Tafel*

Fonte: Wolyneec (2003).

À medida que a polarização avança, os fenômenos catódico e anódico tornam-se independentes e aproximam-se das retas definidas por *Tafel*. Essas retas são traçadas tangencialmente aos ramos catódico e anódico e, ao extrapolá-las, determinam-se o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente de corrosão

(I_{corr}). Com o valor do potencial de corrosão, é avaliada a nobreza do material, ou seja, a sua tendência de não reagir com o meio e atuar como uma camada passiva (GENTIL, 2011; WOLYNEC, 2003).

1.5.11. Produção de hidrogênio utilizando alumínio e suas ligas

Formado por apenas um próton, um elétron e nenhum nêutron, o hidrogênio é o átomo mais leve e simples que existe, encontrando-se, normalmente, em forma gasosa, compondo o gás diatômico H_2 (SOUZA, 2009; CRUZ, 2010). Não tem cor nem odor; sua densidade é de $0,0899 \text{ kg/m}^3$ a 0°C e 1 atm, e seu ponto de ebulição é de $-252,8^\circ\text{C}$ a 1 atm. É inflamável entre as concentrações de 4% e 75% de hidrogênio por volume, sendo que 1 grama de hidrogênio ocupa o espaço de aproximadamente 11 litros sob pressão atmosférica (GOMES NETO, 2005).

O hidrogênio tem papel significativo na indústria, sendo aplicado em vários segmentos, como insumo químico ou fonte de energia, conforme exemplificado na Quadro 3.

Quadro 3 – Aplicações do hidrogênio

Segmentos	Aplicação
Refino de petróleo	Remoção de enxofre de combustíveis e hidrocraqueamento.
Processos químicos	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica.
Indústria farmacêutica	Fabricação de sorbitol, utilizado em cosméticos, vitaminas, surfactantes e adesivos.
Indústria alimentícia	Utilizado na hidrogenação de óleos e no aumento da saturação de gorduras.
Processos metalúrgicos	Agente redutor de minérios metálicos.
Indústria eletrônica	Utilizado no processo de fabricação de semicondutores.
Geração de energia	Utilizado como fonte de energia térmica em queimadores ou como insumo de células a combustíveis

Fonte: Cruz, 2010.

Devido às mudanças climáticas e à busca por recursos energéticos não poluentes, o hidrogênio surge como uma eficiente fonte alternativa de energia renovável.

Um dos processos mais recentes e promissores é aquele baseado na reação química do alumínio imerso em água com uma base forte. O hidrogênio gerado por esse processo pode abastecer células a combustível e motores (CASSANELLI, 2016).

Um dos problemas das ligas utilizadas para a produção de hidrogênio, por meio da reação entre alumínio e água, é a passivação do metal, causada pela presença de uma camada aderente de óxido de alumínio que se forma na sua superfície e impede que a água entre em contato com o interior do metal, dificultando sua corrosão (AMBERCHAN *et al.*, 2022; WŁODARCZYK e WŁODARCZYK, 2020; DAVIES, DU PREEZ e BESSARABOV, 2022; YAVOR *et al.*, 2013).

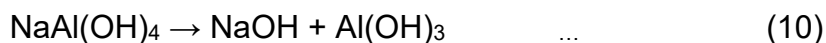
Por não reagir diretamente com a água, utilizam-se álcalis em solução aquosa, como, por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A formação de íons hidróxido (OH^-) rompe o filme protetor de óxido no alumínio, fazendo com que ele libere hidrogênio por meio de sua corrosão no meio alcalino (YOLCULAR *et al.*, 2022; TENG *et al.*, 2012; CHAI *et al.*, 2014).

A adição, ao alumínio, de metais de baixo ponto de fusão, como o estanho, bismuto, zinco, índio e gálio, pode impedir a formação da camada passiva e aumentar a taxa de produção de hidrogênio (OUYANG *et al.*, 2021; QIAO *et al.*, 2019; DU PREEZ e BESSARABOV, 2019; KHIRECHE *et al.*, 2014).

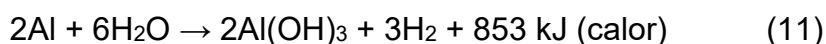
O processo de ativação do alumínio ocorre por meio das partículas constituintes, que atuam como cátodos (QIAO *et al.*, 2019). De acordo com Hsieh, Her e Chen (2012), utilizando o hidróxido de sódio para a remoção da camada de óxido de alumínio, ocorrem as seguintes reações:



Uma vez esgotada, a reação de geração de hidrogênio pode ser regenerada:



Adicionando-se as equações 9 e 10 tem-se a reação global do processo:



Na Equação Global 11, a reação para produção de hidrogênio é fortemente exotérmica e, segundo Ma *et al.* (2012), a energia liberada nessa reação é de 853 kJ de calor para cada 2 mols de alumínio reagido.

Segundo Hsieh, Her e Chen (2012), a geração de hidrogênio com folhas de alumínio, utilizando hidróxido de sódio entre 1% e 3%, alcança maiores temperaturas de reação com o aumento da concentração da solução. Quando a

produção é cessada, a temperatura do recipiente diminui de forma mais lenta, até igualar-se à temperatura ambiente, como observado na Figura 23.

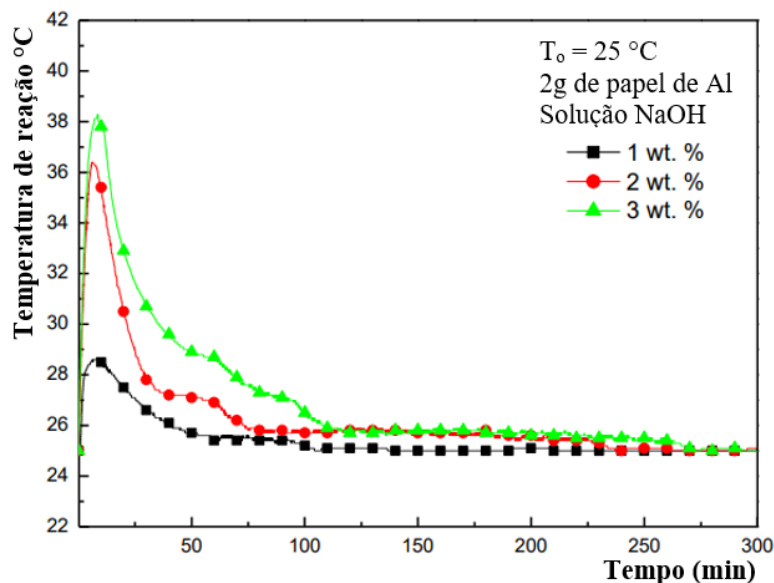


Figura 23 – Temperatura de reação na produção de H₂ em solução NaOH (1-3 wt.%)
 Fonte: Hsieh, Her e Chen, 2012 (modificado).

Ma *et al.* (2012) propuseram a utilização da água do mar, rica em cloreto de sódio, como opção para aumentar a produção de hidrogênio e finalizar a reação em um tempo menor, caso fosse utilizada água deionizada.

Oliveira, Pignata e Dantas (2015) concluíram que, independentemente da concentração da solução utilizada de hidróxido de sódio e da geometria da amostra de alumínio, o aumento de temperatura implicou em uma maior produção de hidrogênio. Observaram, também, que o maior rendimento na produção de hidrogênio foi obtido empregando-se solução 2 Molar de hidróxido de sódio. Quanto à geometria, tiras de alumínio foram as que apresentaram melhor resultado.

Hiraki *et al.* (2005) estudaram a produção de hidrogênio a partir de resíduos de alumínio, utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio. Eles aqueceram as soluções a temperaturas variando entre 291 K e 333 K. Com a temperatura equilibrada, foram adicionando o alumínio à solução pré-aquecida. Os resultados indicaram que a taxa de reação foi significativamente influenciada pela temperatura inicial das soluções de NaOH. Em temperaturas iguais ou superiores a 313 K, os experimentos de geração de hidrogênio foram finalizados em tempos inferiores a 1.200 s, enquanto, na temperatura inicial de 291 K, o experimento foi finalizado com tempo superior a 2.400 s, como mostrado na Figura 24.

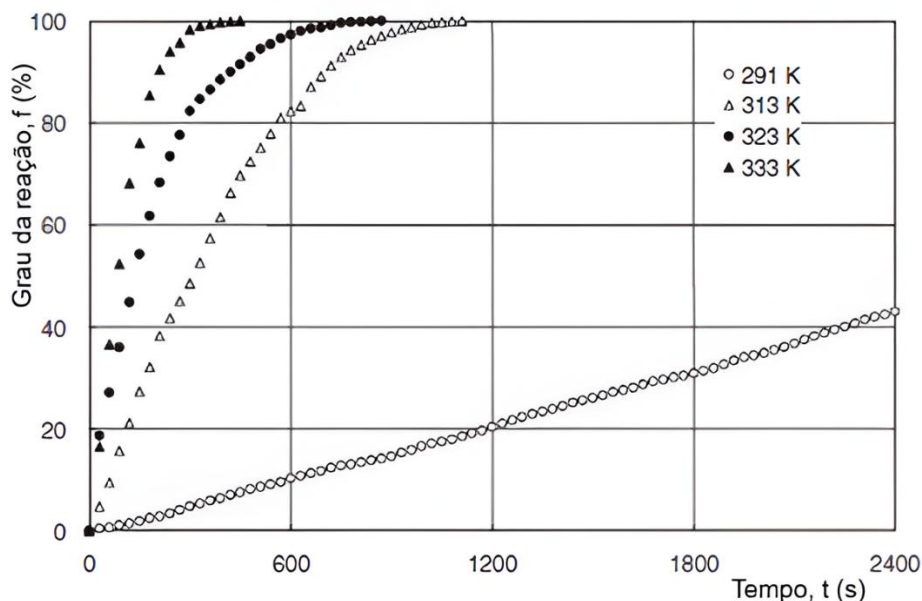


Figura 24 - Evolução do grau de reação com o tempo em diferentes temperaturas em solução aquosa de NaOH

Fonte: Hiraki *et al.*, 2005 (modificado).

Hiraki *et al.* (2007) e Hiraki e Akiyama (2009) investigaram os aspectos econômicos da utilização do alumínio como fonte de produção de hidrogênio. Perceberam que o processo envolvendo água e alumínio incidiu positivamente nos custos de produção do hidrogênio e que o resíduo de hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ possui uso industrial, diminuindo, portanto, ainda mais os custos.

Os alumínios reciclados são os mais indicados para a produção de hidrogênio e têm, invariavelmente, o elemento ferro como contaminante em suas composições (SALUEÑA BERNA *et al.*, 2023). A pesquisa de Eom *et al.* (2011) mostrou que a reação da liga Al-1%Sn-1%Fe, em solução alcalina, apresentou uma taxa de geração de hidrogênio maior do que a do alumínio puro e da liga Al-1%Fe. Observaram que o ferro acelera a produção de hidrogênio devido à corrosão intergranular e galvânica ocorrerem simultaneamente.

O estudo de Konno *et al.* (2021) mostrou que um refinamento microestrutural diminui a produção de hidrogênio nas ligas Al-1%Fe e Al-1,5%Fe.

Barros (2024) observou que a liga Al-5%Zn não apresentou uma tendência clara de aceleração ou desaceleração da evolução do hidrogênio em função das mudanças na escala de comprimento da microestrutura. Uma possível explicação para esse comportamento é que a microestrutura dessa liga se manifestou essencialmente como uma solução sólida, sem a presença de outras fases capazes de intensificar o processo de corrosão por meio da formação de células microgalvânicas. Nas ligas Al-5%Zn-0,5%Sn, Al-5%Zn-10%Sn e Al-

5%Zn-20%Sn, também investigadas, o comportamento foi distinto: a taxa de produção de hidrogênio aumentou com o refinamento da microestrutura.

Barros (2024) também verificou que, embora o refinamento da microestrutura acelerou a liberação de hidrogênio nas ligas Al-10%Zn-10%Sn e Al-10%Zn-20%Sn, suas taxas permaneceram inferiores às das ligas Al-5%Zn-10%Sn e Al-5%Zn-20%Sn. Nas ligas com 5%Zn, a intensa interação entre α -Alumínio e estanho favoreceram a formação de células microgalvânicas e aceleraram a corrosão, aumentando a produção de hidrogênio. Já nas ligas com 10%Zn, a presença de partículas ricas em zinco — mais eletropositivas que o estanho — pode ter levado à dissolução preferencial do zinco e à interação zinco e estanho, reduzindo o contato direto estanho e alumínio e, assim, diminuindo a cinética de geração de hidrogênio.

A fundição é uma das principais formas de produção de ligas de alumínio, cuja solidificação é altamente útil para compreender as evoluções microestruturais. Com a escolha da forma de solidificação, é possível correlacionar a microestrutura resultante com as propriedades mecânicas e com a geração de hidrogênio das ligas. As propriedades mecânicas geralmente melhoram com o refinamento da microestrutura, mas isso não é garantido para a geração de hidrogênio, devido à natureza eletroquímica das fases microestruturais e à agressividade do ambiente corrosivo (BARROS, 2022).

1.5.11.1 Reatores para a produção de hidrogênio

O primeiro reator para produção de hidrogênio foi criado por Andersen e Andersen (2003), conforme mostrado na Figura 25. Eles esperavam que o reator pudesse produzir uma quantidade de hidrogênio suficiente para ser utilizada como fogareiro em locais remotos.

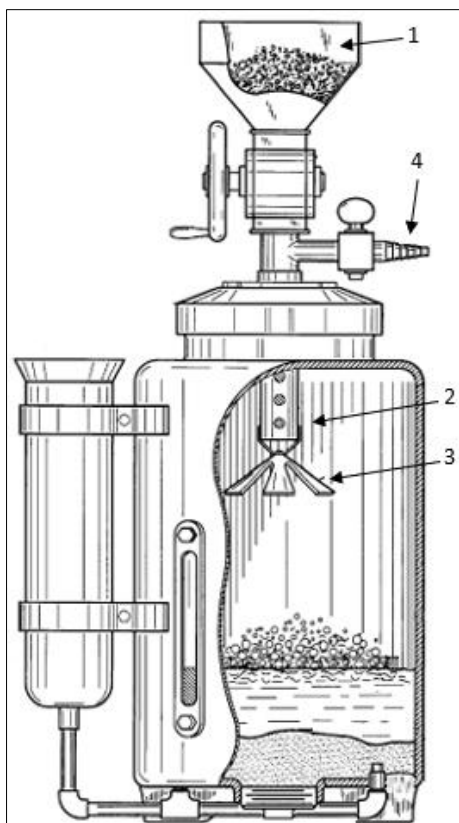


Figura 25 – Fogareiro de Andersen

Fonte: Andersen e Andersen, 2003 (modificado).

O processo é mecânico e simples: o alumínio entra pelo cone (1) e passa pelo tubo de descida (2). O dissipador (3) espalha o alumínio na solução de água com hidróxido de sódio. O hidrogênio gerado escapa pelo tubo de descida (2) e sai para uso pela válvula (4). Segundo Andersen e Andersen (2003), a reação química que ocorre é a citada na Equação 11. Uma observação dos autores é que a reação gera grande quantidade de calor e que o alumínio, na forma de placas delgadas, reage mais rapidamente com a água, enquanto o alumínio em pó reage instantaneamente na presença do hidróxido de sódio.

Jung *et al.* (2008) criaram um reator para produzir hidrogênio utilizando alumínio em forma de *pellets*, para reagir em diferentes concentrações de hidróxido de sódio e na presença de óxido de cálcio (CaO), promovendo a reação. À medida que a proporção do óxido aumentava, maiores conversões ocorriam. Concluíram que a combinação de hidróxido de sódio e óxido de cálcio destrói mais rapidamente a camada de passivação que impede a oxidação do alumínio.

Cassanelli (2016) projetou e construiu um reator de hidrogênio, visto na Figura 26. O reator é controlado e produz hidrogênio de acordo com a necessidade da aplicação. É utilizado, no equipamento, uma solução de hidróxido de

sódio e alumínio, que pode ser retirado da solução, parando o processo. A reação química é controlada pela temperatura ou pelo fluxo de hidrogênio, ou seja, o referido reator tem a função de limitar a quantidade de hidrogênio produzido, por meio do acompanhamento das variáveis monitoradas na reação química. Concluiu que o reator seria menos custoso se operasse com controle de temperatura, visto que um termômetro convencional custa cerca de um quinto do valor de aquisição de um medidor de hidrogênio.



Figura 26 – Reator de Cassanelli
Fonte: Cassanelli, 2016 (modificado).

Cassanelli (2016), em seus experimentos, utilizou água deionizada e hidróxido de sódio como reagentes, além de dois tipos de alumínio: latas de bebidas e chapas de liga metálica 1200. As amostras de alumínio foram cortadas com tamanho aproximado de 18 mm x 40 mm x 0,5 mm, cujas massas variavam em torno de 0,95 grama. Na análise experimental, foram encontrados barita e gibsita nos resíduos sólidos do reator. O resíduo pode ser utilizado na produção de alumínio através do processo *Hall-Hérault*, que consome menos energia que o processo de produção de alumínio primário (JUNG *et al.*, 2008).

1.5.11.2 Influência da temperatura na velocidade de reação

A temperatura é um fator importante para um processo em estado sólido, devido ao fato de a energia de ativação ser exponencialmente proporcional à temperatura para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produto (CABRELON *et al.*, 2007). Essa relação, conhecida como Equação de *Arrhenius*,

mostra a relação entre a velocidade da reação (K) e a temperatura (T), e está expressa na Equação 12 (ATKINS, 1998).

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Em muitas reações, o logaritmo natural da velocidade de reação e o inverso da temperatura, quando colocados em gráfico, geram uma linha reta. Este comportamento é expresso matematicamente introduzindo dois parâmetros: um representando a interceptação da reta com o eixo das abscissas, representando o inverso da temperatura, e outro, a inclinação da reta.

O parâmetro (K_0), denominado fator pré-exponencial ou fator de frequência, corresponde à interceptação da reta com o eixo da ordenada quando o inverso da temperatura tende a zero (temperatura infinita), conforme visto na Figura 27. O parâmetro E_a , denominado energia de ativação, é obtido a partir da inclinação da reta ($-E_a/R$), em que R é a constante universal dos gases (ATKINS, 1998).

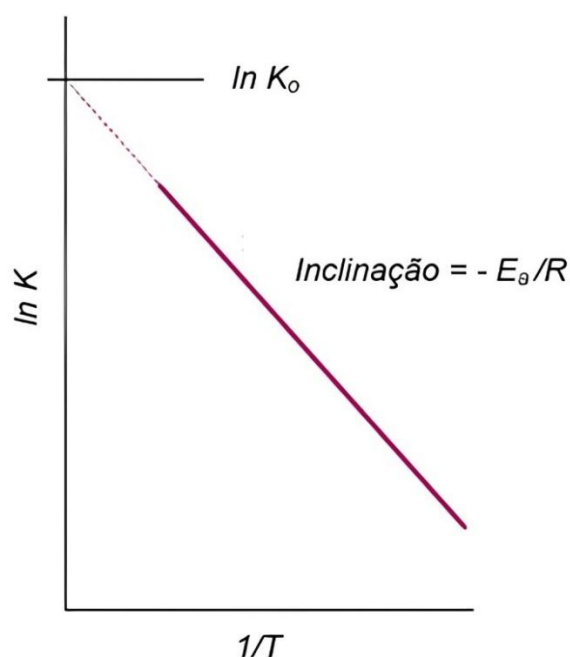


Figura 27 – Gráfico de $\ln K$ versus $1/T$
 Fonte: Atkins, 1998 (modificado)

Sendo $\ln K$ inversamente proporcional a T , entende-se que, quanto maior a temperatura, maior será a velocidade da reação, ou quanto menor a temperatura, menor a velocidade. A energia de ativação, por ser um dado da inclinação da reta, indica que, quanto maior a energia, mais acentuada será a declividade. Uma alta energia de ativação significa que a taxa de reação depende fortemente

da temperatura. Se uma reação tiver energia de ativação zerada, sua taxa será independente da temperatura.

Para interpretar a energia de ativação (E_a), deve-se analisar como a energia potencial molecular muda durante uma reação química, conforme visto na Figura 28. A reação química se inicia com colisões entre moléculas e, à medida que o processo continua, as moléculas entram em contato, distorcem-se e começam a trocar ou descartar átomos. O clímax da reação ocorre no pico da energia potencial, que corresponde à energia de ativação. Após o máximo, a energia potencial cai à medida que os átomos se reorganizam no processo (ATKINS, 1998).

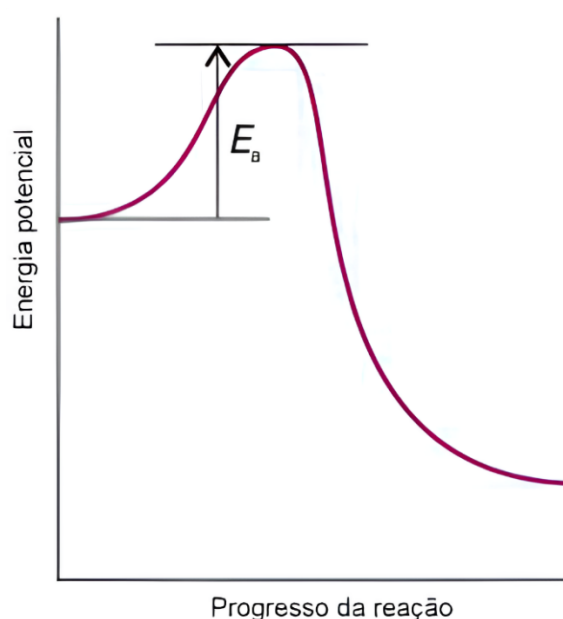


Figura 28 – Determinação da energia de ativação
Fonte: Atkins, 1998 (modificado)

A produção de hidrogênio a partir da corrosão do alumínio ocorre por meio de uma reação eletroquímica heterogênea, onde os íons hidroxila atuam como o reagente limitante, enquanto o alumínio, estando em excesso, participa continuamente do processo. A cinética de produção de hidrogênio (r_{H_2}) pode ser relacionada à velocidade de consumo do alumínio (r_{Al}), conforme expresso na Equação 13 (LEVENSPIEL, 1998).

$$r_{H_2} \frac{1}{3} = -r_{Al} \frac{1}{2} \quad (13)$$

No sistema, o alumínio, por estar na fase sólida, é atacado pelos íons hidróxido sem apresentar mobilidade no meio reacional. Dessa forma, a equação cinética global para a produção de hidrogênio pode ser expressa em função da

concentração dos íons hidróxido (C_{OH}), como mostrado na Equação 14 (LEVENSPIEL, 1998).

$$r_{H_2} = KC_{OH}^{\alpha} \quad (14)$$

Segundo Porciúncula *et al.* (2012), a ordem da reação (α) para reações eletroquímicas entre o alumínio e íons hidróxido é igual a 1. A constante de velocidade (K) é fortemente influenciada pela variação de temperatura, de forma que, por a reação ser exotérmica, a elevação da temperatura provoca um aumento significativo da constante de velocidade. Assim, deve-se relacionar a constante de velocidade com a variação de temperatura através da expressão de *Arrhenius*, conforme apresentado na Equação 15 (LEVENSPIEL, 1998).

$$K = K_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (15)$$

Em que:

K_0 é o fator pré-exponencial

E_a é a energia de ativação

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura

A equação de *Arrhenius* permite calcular a constante de velocidade em diferentes temperaturas, desde que sejam conhecidos a energia de ativação e o fator pré-exponencial, parâmetros que são determinados experimentalmente em função da concentração dos reagentes e da temperatura. No entanto, devido ao caráter heterogêneo da reação, que envolve um sólido e um líquido, a resistência à transferência de massa, causada pelo acúmulo dos produtos da reação, pode tornar-se um fator limitante. Esse efeito pode ser significativo, dependendo da concentração de íons hidróxido e do tempo de reação (YEOH e JOSHI, 2023). Portanto, a equação de *Arrhenius* deve ser aplicada para o cálculo da constante de velocidade apenas quando a reação química for o fator de controle predominante.

1.5.11.3 Densidade de energia volumétrica e gravimétrica.

O hidrogênio, como qualquer outro produto, precisa ser embalado, transportado, armazenado e transferido desde a produção até o uso final. Dentre

essas etapas, o armazenamento do hidrogênio é de grande importância, com respeito à segurança, densidade gravimétrica e viabilidade de armazenar e extrair o hidrogênio em pressões próximas à atmosférica e temperaturas abaixo de 200 °C. Para tal, é necessário o desenvolvimento de um sistema armazenador com elevada densidade volumétrica e gravimétrica, de custo baixo, estável e que não degrade durante os ciclos de uso (CONCEIÇÃO, 2014).

A densidade de energia volumétrica (VED) e gravimétrica (GED) são métricas importantes para sistemas de armazenamento de energia. O alto VED é vital para sistemas compactos, como dispositivos móveis e naves espaciais, bem como para sistemas leves e portáteis, como veículos elétricos e drones. Equilibrar a densidade de energia gravimétrica e volumétrica é um grande desafio no armazenamento de energia. A maioria dos sistemas tem GED mais alto que VED, o que os torna pesados em termos de capacidade energética. Por exemplo, veículos elétricos com baterias de alto GED podem ter autonomia limitada devido ao seu peso (ZBOTEK, 2025).

A densidade de energia gravimétrica mede a energia armazenada por unidade de massa, como, por exemplo, mega joule por quilograma (MJ/kg). A GED avalia a densidade de energia de baterias e outros dispositivos de armazenamento. Por exemplo, as baterias de íons de lítio têm uma densidade de energia gravimétrica de 0,360 a 0,954 MJ/kg. As baterias de chumbo-ácido têm uma densidade de energia gravimétrica de 0,108 a 0,180 MJ/kg. Isso significa que as baterias de íon-lítio armazenam mais energia por unidade de massa do que as baterias de chumbo-ácido (ZBOTEK, 2025).

A densidade de energia volumétrica é a quantidade de energia armazenada por unidade de volume e pode ser medida em mega joule por litro (MJ/L). Esta medida é usada para avaliar a densidade energética de células de combustível e outros dispositivos de armazenamento de energia. Como exemplo, as células de combustível de hidrogênio têm uma densidade de energia volumétrica de cerca de 3,6 a 5,4 MJ/L, enquanto a gasolina tem cerca de 32,4 a 34 MJ/L. Isso significa que a gasolina pode armazenar mais energia por unidade de volume do que as células a combustível de hidrogênio (ZBOTEK, 2025).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da produção de hidrogênio das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, solidificadas na forma unidirecional ascendente, em regime transiente de extração de calor, seguiu o fluxograma da Figura 29, onde, à esquerda, em negrito, está indicado o item que se deseja obter e, à direita, o fluxo de trabalho a ser seguido.

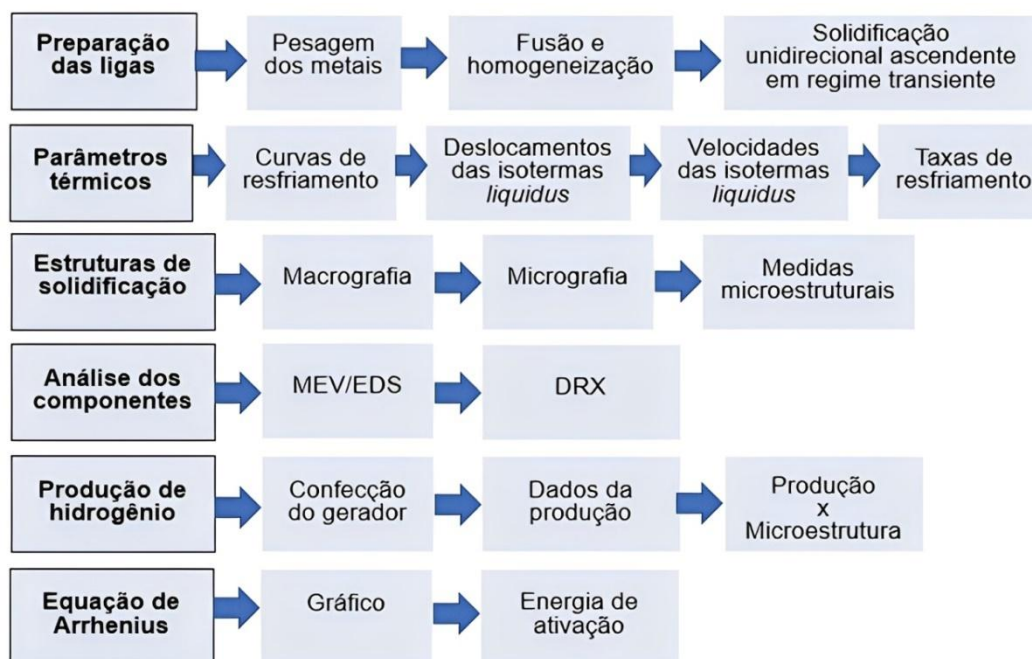


Figura 29 – Fluxograma das atividades.

Para alcançar os objetivos dos experimentos, os trabalhos foram divididos em seis partes principais:

- Fabricação dos lingotes das ligas, através da solidificação unidirecional vertical ascendente, em condições transientes de extração de calor.
- Registro das temperaturas para determinação das variáveis térmicas.
- Procedimento metalográfico para caracterização da macroestrutura e microestrutura.
- Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura e em Difrátômetro de Raios X, para a identificação dos elementos em várias posições das ligas.
- Confecção do gerador de hidrogênio e levantamento de dados da produção de hidrogênio, para comparação com a microestrutura de várias posições dos lingotes e com a solução de NaOH 1 Molar, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

f. Identificar os parâmetros da equação de *Arrhenius* a partir da variação de temperatura da solução alcalina de NaOH 1 Molar e determinar as energias de ativação das posições ensaiadas em ambas as ligas.

2.1. Materiais

2.1.1. Material para a fundição, solidificação e ensaio metalográfico

A realização dos procedimentos experimentais de solidificação foi feita com os seguintes equipamentos:

- Balança digital *Gehaka*, modelo BK5000, carga máxima de 5.100 g e mínima de 0,2 g, para a pesagem dos componentes das ligas e amostras para a produção de hidrogênio.
- Cadinho de carbetto de silício de capacidade 800 g de metal.
- Haste em aço inoxidável para homogeneização por agitação das ligas.
- Garra metálica para colocação e retirada do cadinho do interior do forno mufla e vazamento das ligas na lingoteira.
- Forno mufla *Quimis*, modelo Q318M24, 220 V, com potência 3.720 W e temperatura máxima de trabalho de 1.200 °C. O forno foi utilizado para fusão total das ligas no cadinho (Figura 30).



Figura 30 – Forno mufla

f. Chapa molde de aço carbono *AISI 1020*, com diâmetro interno de contato com a liga de 60 mm e espessura de 3 mm (Figura 31).

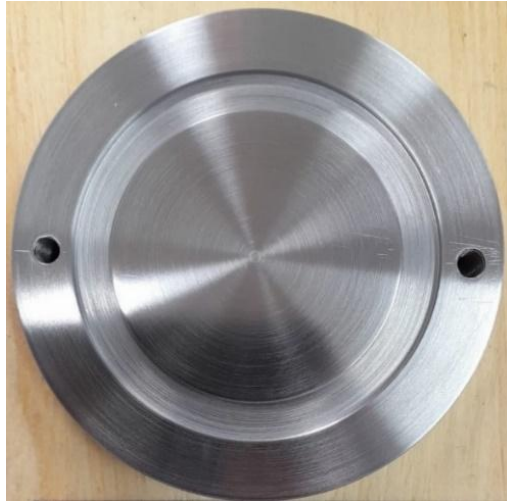


Figura 31 – Chapa molde

g. Lingoteira bipartida, com corpo de aço inoxidável austenítico *AISI* 310, com diâmetro interno de 60 mm, altura de 150 mm e espessura da parede de 7 mm. Possuía, na sua lateral, onze furos de 1,6 mm para a passagem dos termopares utilizados no registro das temperaturas durante a solidificação das ligas (Figura 32).

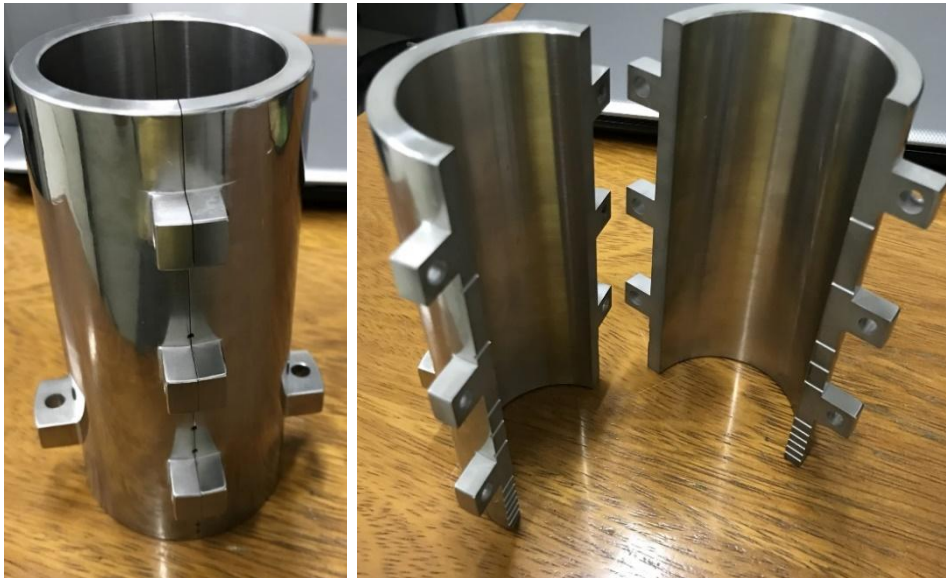


Figura 32 – Lingoteira

h. Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical, com controlador automático de temperatura, projetado e construído na Universidade Santa Cecília de Santos-SP por Matos e Bertelli (2018). O dispositivo possuía um conjunto de placas refratárias, resistências e sistema de refrigeração na base. A extração de calor da lingoteira, inserida no interior do dispositivo de solidificação, ocorre por meio de jatos de água dirigidos à sua base (Figura 33).



Figura 33 – Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente

- i. Aparato para a sustentação do dispositivo de solidificação, que consistia em um suporte de aço inoxidável com um tubo de água para refrigerar a base da lingoteira.
- j. Termopares tipo K: *Chromel–Alumel*, marca *Ecil*, com isolamento mineral e pote, diâmetro de 1,6 mm e faixa de utilização: -200 °C a 1.260 °C. Os termopares foram inseridos nos furos laterais da lingoteira e enviavam dados térmicos ao registrador de dados.
- k. Registrador de dados *Lynx*, modelo ADS0500, utilizado para registrar e enviar as variações de temperatura das ligas ao computador, desde o seu vazamento até o final da solidificação (Figura 34).



Figura 34 – Registrador de dados Lynx

- l. Computador *Lenovo*, modelo *Ideapad 330S*, processador *Intel Core i5-8250U*

utilizado para recebimento dos dados térmicos oriundos do registrador de dados.

Os ensaios de metalografia foram realizados com os seguintes equipamentos:

- a. Cut off *Arotec*, modelo *Aracor 60*, para corte das amostras para os ensaios micrográficos.
- b. Serradora horizontal semiautomática *Starrett*, modelo S4220/S4230, utilizada para o corte longitudinal dos lingotes.
- c. Serradora de bancada *Starrett*, modelo S1101, utilizada para corte transversal dos lingotes.
- d. Lixadeira metalográfica manual *Buehler*, modelo *Handmet 2 Roll Grinder*, com quatro pistas de 240, 320, 400 e 600 *mesh* de granulometria, com fluxo de água para eliminação de ranhuras grosseiras das amostras.
- e. Lixas de 1200 e 2000 *mesh* de granulometria para eliminação de ranhuras finas das amostras.
- f. Politriz metalográfica *Buehler*, modelo *Ecomet III Grinder* para polimento das amostras para posterior análise micrográfica.
- g. Pastas de diamante de 3 μm e 1 μm para polimento das amostras.
- h. Pano de *nylon* para polimento das amostras.
- i. Reagente químico composto de 0,5 mL de ácido fluorídrico (HF) e 50 mL de água destilada para a revelação metalográfica. O ácido fluorídrico é comumente utilizado na indústria, e a exposição cutânea a este agente causa uma dolorosa lesão de tecidos moles e uma lesão profundamente penetrante, além de toxicidade local e, às vezes, sistêmica, por fluoreto. O tratamento inclui cuidados locais da queimadura e aplicação de cálcio tópico e/ou parenteral. Várias organizações, como, por exemplo, o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH, 2025), fornecem recomendações para minimizar o risco de exposição ao ácido fluorídrico. Essas recomendações são: fornecer informações prévias sobre os riscos do ácido fluorídrico; limitar o tempo de exposição; usar capela com exaustor funcionando adequadamente; usar equipamentos de proteção individual, como óculos, luvas descartáveis e avental resistente a ácidos; usar calças compridas, mangas compridas e sapatos fechados; equipar a área de trabalho com chuveiro de segurança e estação de lavagem dos olhos; disponibilizar gluconato de cálcio para o tratamento da pele; e armazenar o ácido

fluorídrico adequadamente (GREENBERG e VEARRIER, 2022).

j. Ultrassom *Buehler Ultrasonic Cleaner* para a limpeza das amostras polidas.

k. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) *Inspect*, modelo S50, da UNIFESP de São José dos Campos.

l. Microscópio ótico *Olympus*, modelo BX60M, com câmera fotográfica acoplada *Olympus*, modelo EP50, para análise da macro e da micrografia das amostras (Figura 35).

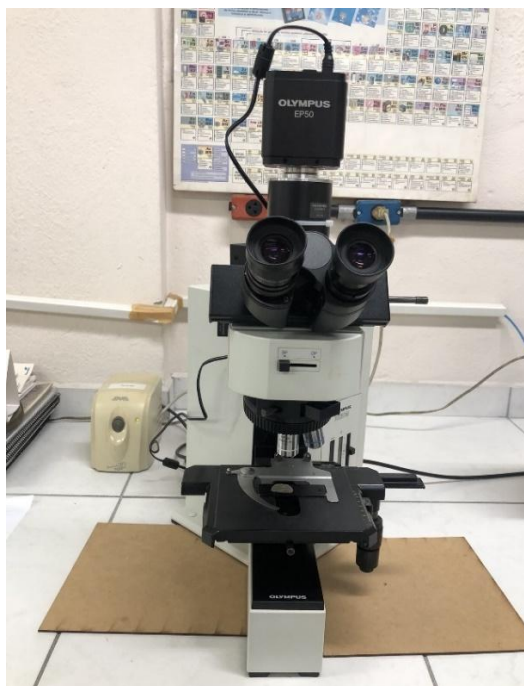


Figura 35 – Microscópio *Olympus* com câmera fotográfica *Olympus*.

m. Difratorômetro de Raio-X *Rigaku Miniflex 300*, da UNIFESP de Santos

2.1.2. Material para produção de hidrogênio.

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a produção de hidrogênio:

a. Medidor de Vazão *Aalborg*, modelo GFC17, range 0-200 mL/min, utilizado para as medições das vazões de hidrogênio produzidas nos experimentos (Figura 36).



Figura 36 – Medidor de vazão de hidrogênio

b. Manta aquecedora Satra, modelo MS903, capacidade 250 mL, potência 150 W e que aquece até a temperatura de 380 °C. Foi utilizada para o aquecimento da solução 1 Molar de hidróxido de sódio (Figura 37).



Figura 37 – Manta aquecedora.

c. Balão de vidro de 250 mL de volume, marca RBR, com dois bocais, um na vertical e outro a aproximadamente 45°, onde foram colocados a solução de hidróxido de sódio, os termopares e as amostras, conforme Figura 38.



Figura 38 – Balão de vidro.

d. Sílica-gel e dissecante (peneira molecular), para secagem do hidrogênio antes do gás entrar no medidor de vazão (Figura 39).

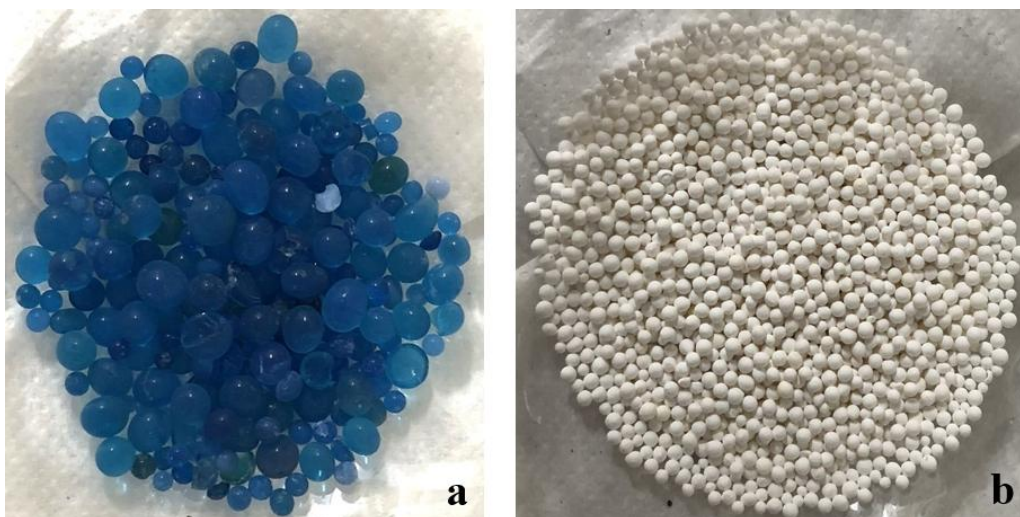


Figura 39 – (a) Sílica-gel; (b) dissecante (peneira molecular).

e. Registrador de dados *Lynx*, modelo ADS0500, utilizado para registrar e enviar as vazões de hidrogênio a um computador.

f. Computador *Lenovo*, modelo *Ideapad 330S*, processador *Intel Core i5-8250U* utilizado para recebimento dos dados das vazões oriundas do registrador de dados.

g. Aparato para a produção de hidrogênio, cujo desenho esquemático vê-se na Figura 40.

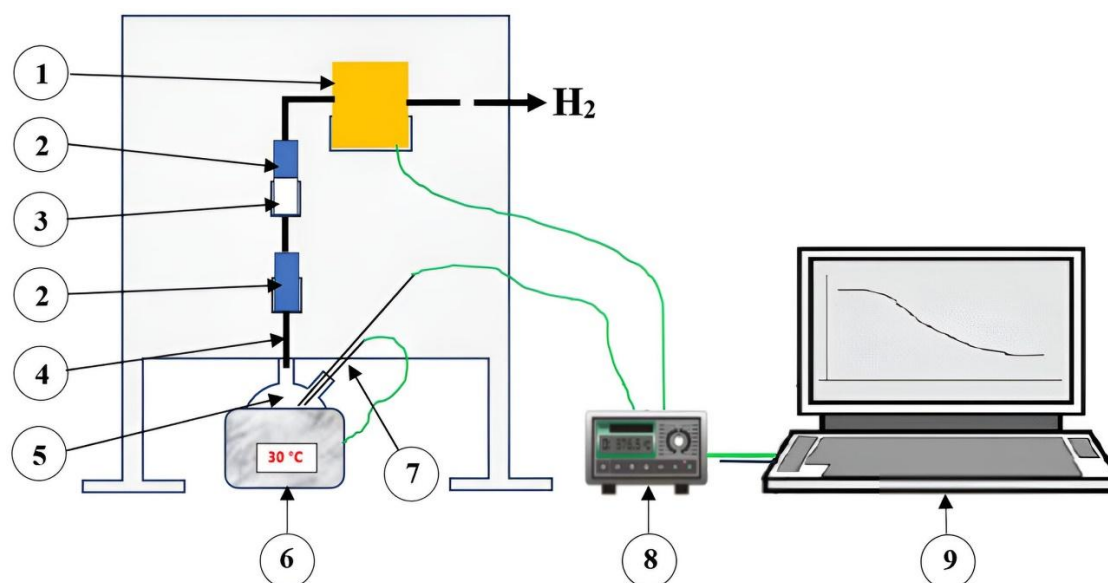


Figura 40 – Desenho esquemático do aparato para a produção de hidrogênio. 1) medidor de vazão do gás; 2) sílica-gel; 3) dissecante; 4) tubo de silicone; 5) balão de vidro; 6) manta aquecedora; 7) termopares; 8) registrador de dados; 9) computador com software de aquisição de dados.

h. Arco de serra e serra de ourives, marca *Gold Shark A*F*, 2/0 - 0,2 mm, utilizadas para o corte das amostras para a geração de hidrogênio.

2.1.3. Softwares para obtenção e análise dos dados.

Os seguintes aplicativos foram utilizados para a sistematização dos resultados experimentais:

- a. *Microsoft Excel*, para tabulações e formatação dos dados levantados durante a pesquisa.
- b. *Honestech 2.5*, para captura das imagens metalográficas das amostras.
- c. *ImageJ 1.52A*, para medição dos espaçamentos interdendríticos observados na micrografia.
- d. *AqDados 7.5.4*, marca *Lynx*, para aquisição dos dados gerados pela produção de hidrogênio.
- e. *AqDAnalysis 7.5.2*, marca *Lynx*, para transformação dos arquivos de dados gerados pela produção de hidrogênio em TXT.
- f. *Origin 8.5*, para a confecção dos gráficos da pesquisa.
- g. *X'Pert Highscore Plus 3.0* para a análise e identificação dos picos gerados pelo difratômetro.
- h. *Thermo-Calc* e seu banco de dados TCAL8.

2.2. Método

O método adotado incluiu experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente, em regime transiente, caracterização metalográfica avançada, identificação dos elementos em várias posições das ligas, produção de hidrogênio com amostras de diversas posições dos lingotes, em três temperaturas do eletrólito, e confecção de gráficos correlacionando os resultados.

Para a obtenção das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, foram utilizados alumínio comercialmente puro, além dos elementos zinco e ferro, com 99,99% de pureza. As principais impurezas encontradas no alumínio comercial foram os elementos zinco, cobre, magnésio, manganês e ferro. Na Tabela 3, estão indicadas as concentrações em massa de cada elemento.

Tabela 3 – Concentrações em massa dos componentes das ligas (% em peso)

Metal	Al	Zn	Fe	Mg	Mn	Cu	Si	C	P	Pb
Al	Balanço	0,05	0,40	0,01	0,05	0,02	-	-	-	-
Zn	-	Balanço	0,001	-	-	0,1	-	-	-	0,001
Fe	0,04	-	Balanço	-	0,15	-	0,01	0,002	0,01	-

Nas Figuras 41 e 42, são vistos os diagramas de fases dos sistemas pseudo-binários Al-x%Zn-0,5%Fe e Al-x%Zn-1,5%Fe, com as linhas de solidificação, correspondentes a 5% de zinco, tracejadas em vermelho.

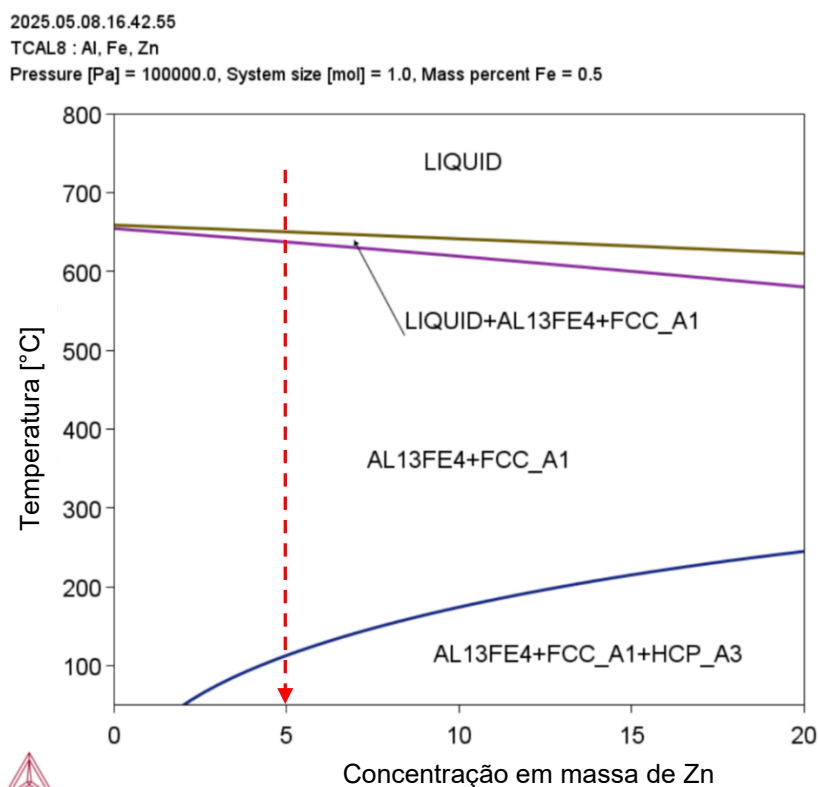


Figura 41 – Diagrama de fases do sistema pseudo-binário Al-x%Zn-0,5%Fe
 Fonte: Thermo-Calc (2008)

2025.05.08.16.39.16
 TCAL8 : Al, Fe, Zn
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Fe = 1.5

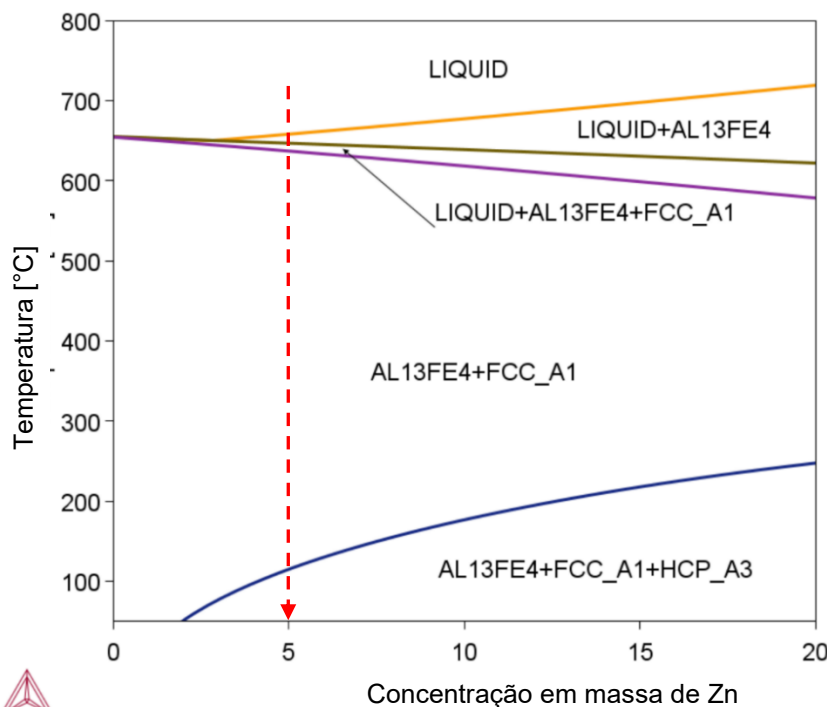


Figura 42 – Diagrama de fases do sistema pseudo-binário Al-x%Zn-1,5%Fe
 Fonte: Thermo-Calc (2008)

Os diagramas das Figuras 41 e 42 permitem uma visualização geral das fases presentes nas solidificações das ligas e mostram as temperaturas em que as transformações ocorrem, considerando a condição de equilíbrio.

A solidificação da liga Al-5%Zn-0,5%Fe, acima de 650 °C, começa com a fase líquida. Entre as temperaturas de aproximadamente 650 °C e 635 °C, aparecem três fases: a líquida, a intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ou Al_3Fe) e o alumínio (FCC_A1). Entre aproximadamente 635 °C e 100 °C, persistem as fases intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) e o alumínio (FCC_A1). Por fim, abaixo de 100 °C, formam-se as fases intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$), alumínio (FCC_A1) e zinco (HCP_A3).

A solidificação da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, acima de 660 °C, também se inicia com a fase líquida. Entre aproximadamente 660 °C e 650 °C, aparecem duas fases: a líquida e a intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$). Entre 650 °C e 635 °C, surgem três fases: líquida, intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) e alumínio (FCC_A1). De 635 °C até cerca de 100 °C, permanecem as fases intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) e alumínio (FCC_A1). Por fim, abaixo de 100 °C, são observadas as fases intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$), alumínio (FCC_A1) e zinco (HCP_A3).

O processo para a obtenção das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe foi idêntico. Os cálculos estequiométricos dos componentes das ligas foram realizados tomando como referência o elemento majoritário.

Para a liga com 0,5% em peso de ferro, foram inicialmente mensurados 710 g de alumínio. Em seguida, a massa de zinco foi estimada pela multiplicação da fração $0,05/0,945$ (resultando em 37,6 g), e a do ferro pela fração $0,005/0,945$ (resultando em 3,8 g), totalizando 751 g de liga.

Para a liga com teor de 1,5% de ferro em peso, partiu-se de 740 g de alumínio. A massa de zinco foi calculada pela fração $0,05/0,935$ (39,6 g) e a de ferro pela fração $0,015/0,935$ (11,9 g), totalizando 791 g de liga. Com exceção do alumínio, zinco e ferro, os outros elementos foram considerados desprezíveis neste estudo ($<0,1\%$).

Após o cálculo estequiométrico dos componentes das ligas, o alumínio foi adicionado ao cadinho previamente revestido com camadas de alumina e levado ao forno mufla, sendo aquecido a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a fusão completa do alumínio, o cadinho foi retirado do forno e reinserido após a adição do zinco e do ferro. Com os três elementos fundidos, o cadinho foi novamente retirado do forno para a homogeneização da liga com uma haste de aço inoxidável. Além da homogeneização, foi feita a inserção de gás argônio por cerca de 60 segundos para a eliminação de porosidades.

O cadinho foi recolocado no forno, mantendo-se um superaquecimento de 5% sobre a temperatura *liquidus* de aproximadamente $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtida no software *Thermo-Calc* (2008) para as duas ligas, conforme mostrado nas Figuras 41 e 42.

No intervalo de tempo da fusão dos três elementos metálicos, foi colocada na base da lingoteira uma chapa-molde intercambiável, a fim de permitir, através do seu resfriamento com água à temperatura ambiente, a extração de calor de forma unidirecional. A superfície de contato entre a chapa-molde e a liga a ser solidificada foi lixada até a granulometria 600 *mesh*. A lingoteira foi previamente recoberta com alumina e colocada no interior do dispositivo de solidificação unidirecional, que, por meio de resistências elétricas, foi pré-aquecido a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, evitou-se a solidificação imediata pelo contato do metal fundido com a superfície da lingoteira à temperatura ambiente, bem como a necessidade de refundir a liga.

Com a fusão total da liga, os óxidos da superfície líquida foram removidos

e o metal líquido foi vazado no interior da lingoteira, que estava pré-aquecida no dispositivo de solidificação. Decorridos aproximadamente cinco segundos após o vazamento das ligas na lingoteira, foi acionado e mantido um jato de água, à temperatura de 25 °C, na superfície inferior da chapa-molde, a uma distância de 50 mm e com vazão constante de aproximadamente 25 L/min, dando início à solidificação unidirecional ascendente, em regime transiente de extração de calor. Os processos de solidificação das duas ligas geraram lingotes cilíndricos de 100 mm de comprimento e 60 mm de diâmetro.

Na técnica utilizada de solidificação das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, o processo se deu no sentido contrário à ação gravitacional, com o peso do metal líquido favorecendo o contato térmico com a base refrigerada. O perfil térmico de resfriamento para diferentes posições ao longo dos lingotes foi determinado a partir de termopares do tipo K: *Chromel–Alumel*, inseridos na liga em sete posições distintas na lateral da lingoteira, e enviado ao registrador de dados. Com os dados térmicos coletados nos dois experimentos, foi possível estabelecer leis da evolução da microestrutura em função das variáveis térmicas, para uma gama de posições no lingote, a partir da interface metal/molde refrigerado.

2.2.1. Parâmetros térmicos

Os parâmetros térmicos do resfriamento das duas ligas foram determinados a partir das temperaturas obtidas pelos termopares e enviadas, a cada 0,2 segundos, ao registrador de dados *Lynx*, conectado a um computador. Os dados de cada termopar foram gravados em um bloco de notas, em forma de pares ordenados (tempo, temperatura), importados pelo *software Excel* e, após, geradas as curvas de resfriamento. Com essas curvas, foram determinadas a posição da isoterma *liquidus* em relação à interface metal/molde em função do tempo, a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e a taxa de resfriamento (\dot{T}).

2.2.2. Tempo de passagem da isoterma *liquidus* pelos termopares

O esquema da Figura 43 mostra as diversas posições dos termopares, com os respectivos tempos de cruzamento das isotermas *liquidus* com a temperatura T_L . A posição P_1 representa o termopar mais próximo da chapa molde, e

a posição P₅, o mais afastado.

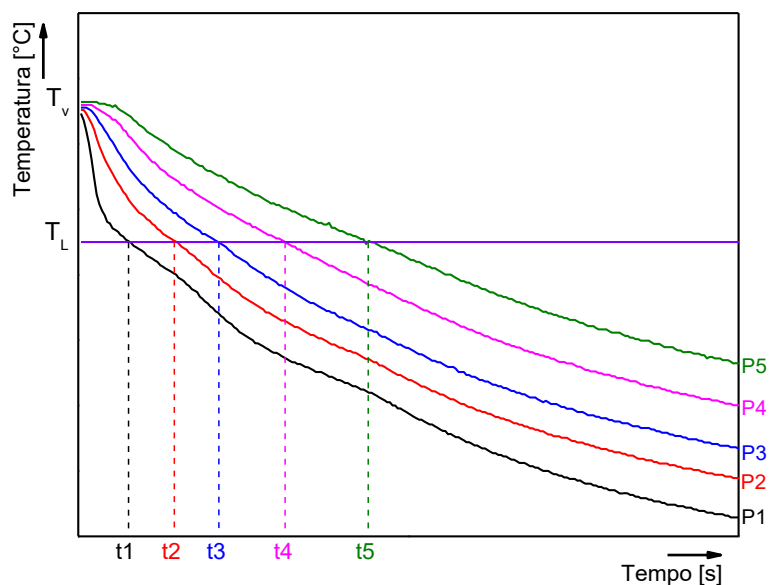


Figura 43 – Tempos de passagem da isoterma *liquidus* pelos termopares

Os tempos de passagem da isoterma *liquidus* (t_1, t_2, \dots) foram determinados no gráfico de resfriamento pela intersecção da reta horizontal que passa pela temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento monitoradas em cada termopar (P_1, P_2, \dots).

2.2.3. Deslocamento da isoterma *liquidus*

Os pares ordenados (P_i, t_i), formados pelas posições dos termopares e pelos tempos de passagem da isoterma *liquidus* por eles, foram tabelados no software Excel, e foi gerada a curva de deslocamento da isoterma (P) em função do tempo (t). A curva foi ajustada na forma exponencial $P(t) = a \cdot t^b$, sendo “a” e “b” constantes reais, e pode ser vista na Figura 44.

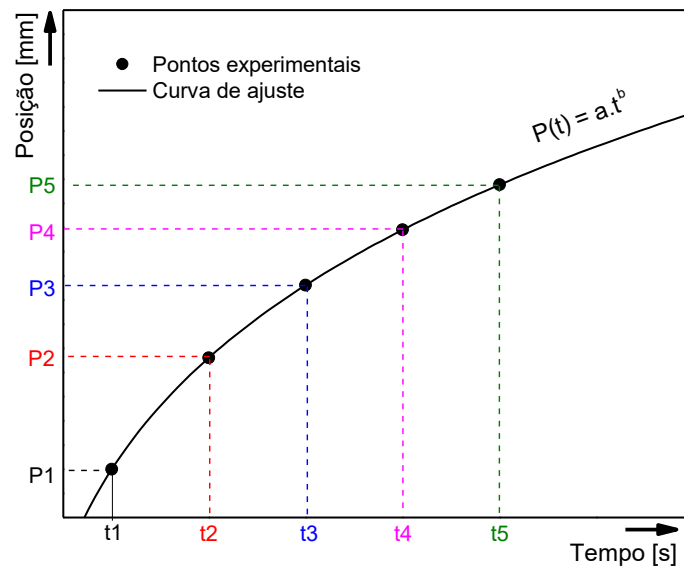


Figura 44 – Curva de deslocamento da Isoterma *liquidus*.

2.2.4. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L).

Com a derivada da curva de deslocamento da isoterma *liquidus* no instante da sua passagem em cada termopar, visto na Figura 45(a), determinou-se o gráfico da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) em função do tempo (t), $V_L(t) = c \cdot t^d$, sendo “c” e “d” constantes reais, visto na Figura 45(b). Na Figura 45(c), tem-se a velocidade em função da posição no lingote, $V_L(P) = e \cdot P^f$, em que “e” e “f” são constantes reais, que é obtida pela composição da velocidade em função do tempo com a função $P(t) = a \cdot t^b$, referente ao deslocamento da isoterma *liquidus*.

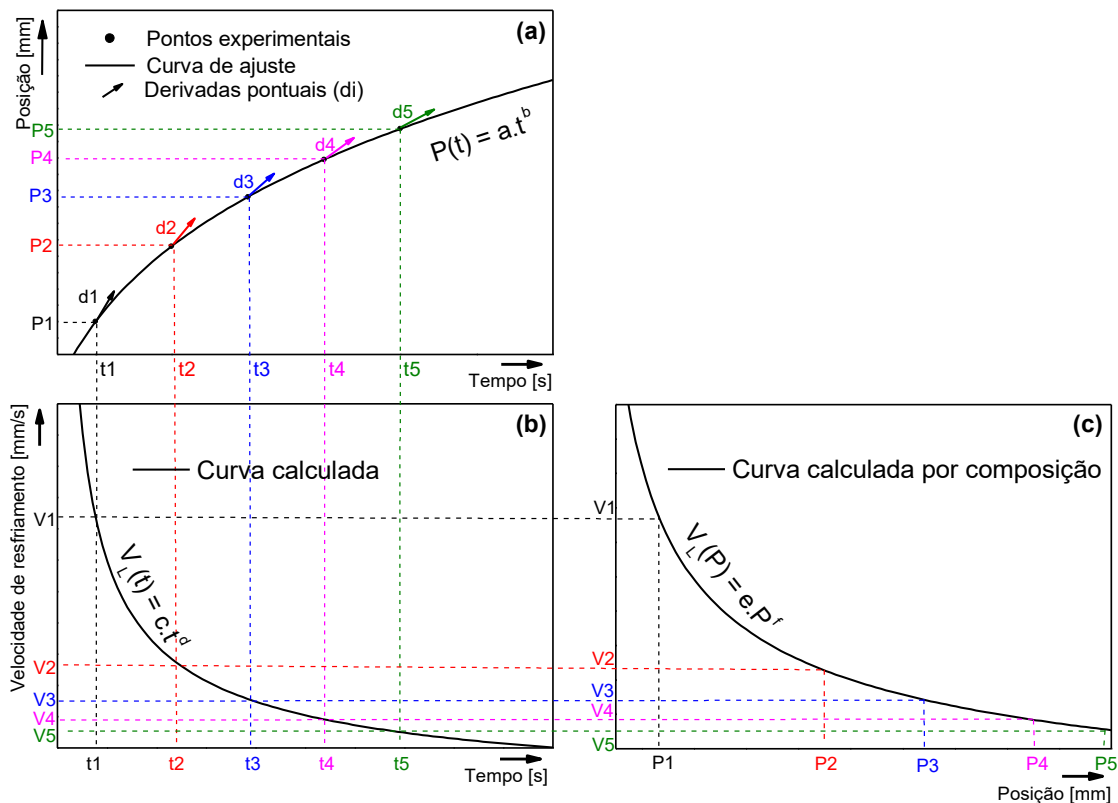


Figura 45 – Velocidade de resfriamento

2.2.5. Taxa de resfriamento (\dot{T})

A taxa de resfriamento (\dot{T}) foi determinada pelas derivadas das curvas de ajuste de resfriamento de cada termopar ao redor do ponto de cruzamento com a temperatura *liquidus*, ou seja, $\dot{T} = dT/dt$, conforme visto na Figura 46(a). As derivadas, os tempos e as posições dos termopares foram tabelados no software Excel e gerados os gráficos das taxas de resfriamento (\dot{T}), primeiramente em função do tempo (t) e depois em função da posição (P), como visto, respectivamente, nas Figuras 46(b) e 46(c).

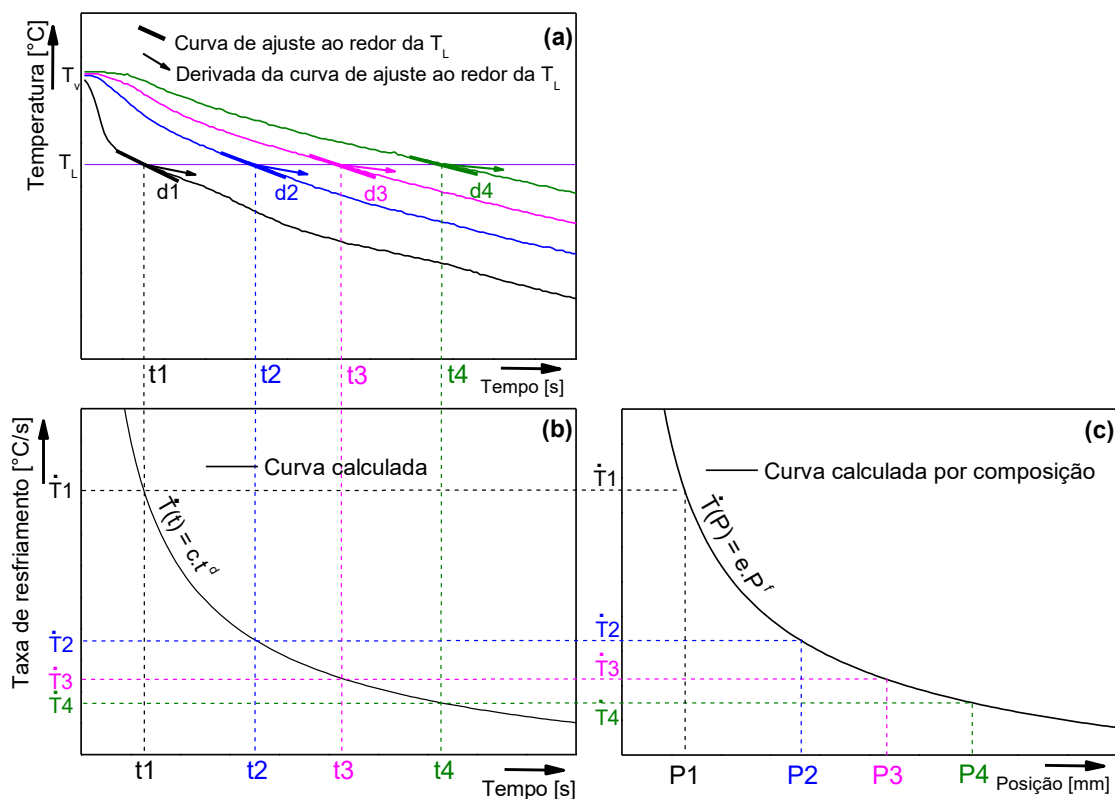


Figura 46 – a) Derivadas nos cruzamentos das curvas de resfriamento com a T_L ; b) Taxa de resfriamento em função do tempo; c) Taxa de resfriamento em função da posição

2.2.6. Estruturas de solidificação

Para a observação e registro da análise metalográfica das ligas, os lingotes gerados na solidificação foram seccionados ao meio, no sentido longitudinal ao avanço da interface sólido/líquida, sendo uma metade reservada, primeiramente, para a macrografia e a outra metade para a micrografia, conforme Figura 47(a) e 47(b).

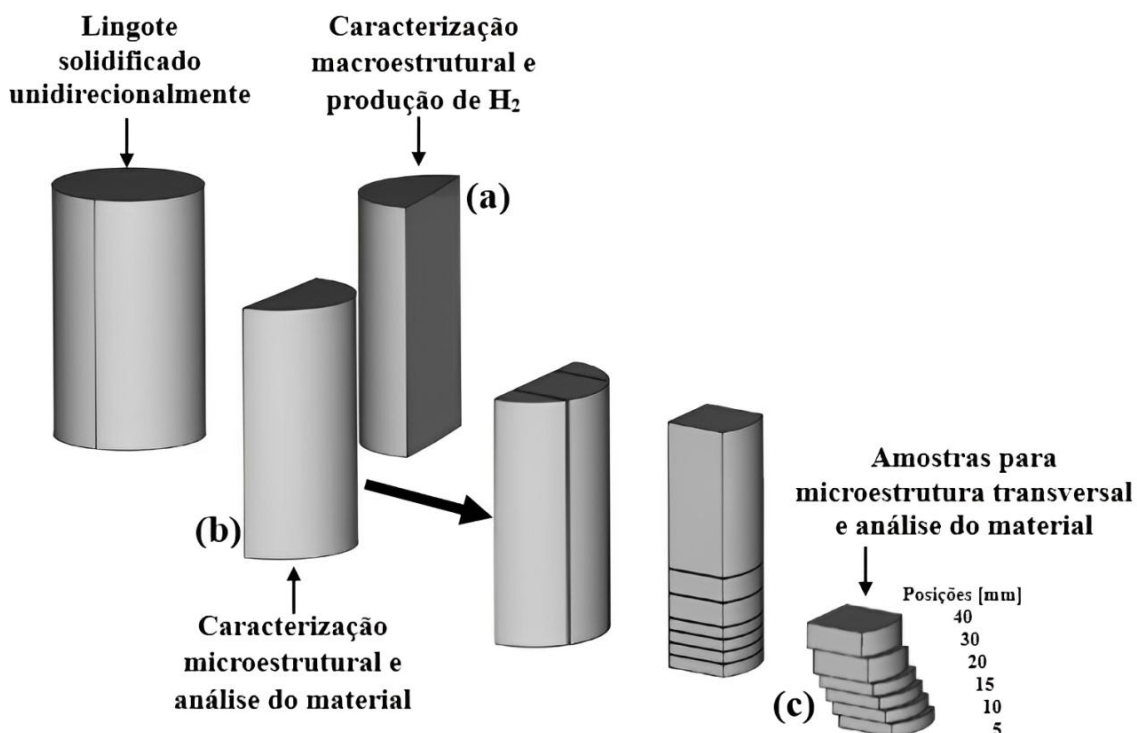


Figura 47 – Corte longitudinal do lingote. a) Peça para macrografia; b) Peça para micrografia; c) Amostras da micrografia e análise do material

Para a análise e caracterização da macroestrutura de cada liga, a face plana indicada na Figura 47(a) foi lixada até a granulometria 600 *mesh*. Após o lixamento, foi feita a revelação com reagente químico preparado com 0,5 mL de ácido fluorídrico e 50 mL de água destilada.

Para a observação e registro da análise da micrografia, a metade reservada para este ensaio, conforme a Figura 47(b), foi cortada nas suas extremidades no sentido longitudinal com a serradora de bancada *Starrett* e a parte central no sentido transversal com a *Cut Off*, a partir da interface metal/molde, conforme visto na sequência da Figura 47(c). Foram cortadas amostras dos lingotes das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe nas posições 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 30 mm e 40 mm.

As amostras foram lixadas nas granulometrias 180, 240, 320, 600, 1200 e 2000 *mesh*, invertendo a posição da amostra em 90° a cada mudança de lixa e, por fim, polidas na politriz *Buehler* com pastas de diamante de 3 e 1 μm , em pano de nylon. Após o polimento, foram feitos ataques químicos utilizando o reagente com 0,5 mL de ácido fluorídrico e 50 mL de água destilada.

As análises microestruturais foram realizadas no microscópio óptico *Olympus*, utilizando ampliações de 50 a 1000 vezes. As regiões mais significativas das amostras foram fotografadas pela câmera *Olympus*, acoplada ao

microscópio, e as imagens capturadas pelo software *Honestech 2.5*.

Com o software *ImageJ*, foram medidos os espaçamentos interdendríticos primários (λ_1) das amostras. Esses espaçamentos foram obtidos pela média das distâncias entre os centros de três dendritas adjacentes que formavam um triângulo, utilizando o método de Gündüz e Çadirli (2002), visto na fundamentação teórica. Em todas as amostras cortadas foram realizadas ao menos vinte medições dos espaçamentos interdendríticos primários (λ_1).

2.2.7. Produção de hidrogênio

Após o ensaio de macrografia realizado na peça da figura 48(a), ela foi seccionada para os ensaios de produção de hidrogênio, conforme sequência vista na Figura 48(c).

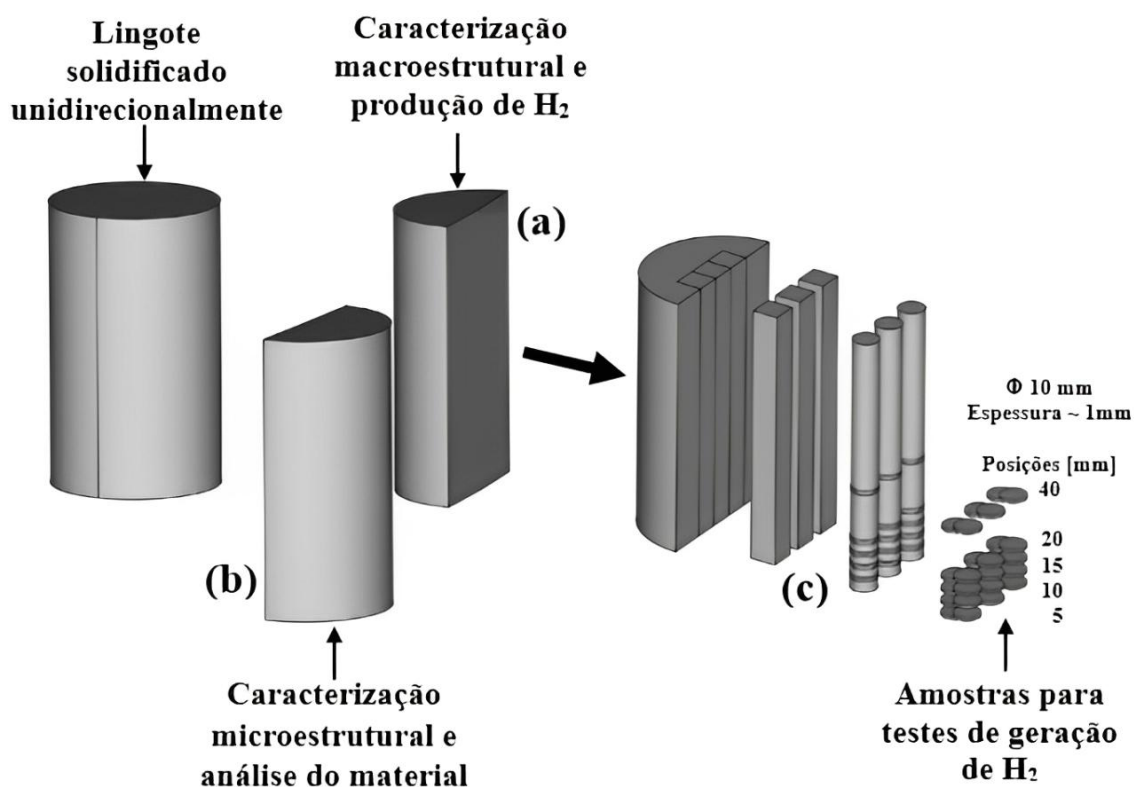


Figura 48 – Sequência de cortes para testes de produção de hidrogênio
a) Peça para macrografia; b) Peça para micrografia; c) Amostra da geração de H₂

Foram retiradas três peças retangulares no comprimento do lingote e torneadas com diâmetro de 10 mm. De cada cilindro resultante, foram cortadas duas amostras de aproximadamente $1 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ de espessura, das posições 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm e 40 mm, conforme visto mais à direita na Figura 48(c). Após os cortes, as amostras foram lixadas suavemente com lixa 360 *mesh*

para remover rebarbas superficiais, enxaguadas em água corrente, secas ao ar, desengorduradas em álcool isopropílico e, por fim, secas com pistola de ar quente.

Os ensaios foram realizados em solução 1 Molar de hidróxido de sódio, durante 120 minutos, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, utilizando o aparato visto na Figura 40. Primeiramente, foi colocado no balão de vidro 200 mL da solução 1 Molar de hidróxido de sódio. A solução alcalina foi preparada utilizando água destilada. Após isso, o balão com a solução foi colocado na manta aquecedora Satra, que elevou e manteve controlada a temperatura desejada (30 °C, 40 °C ou 50 °C) por meio de um termopar inserido em seu interior. A solução alcalina permaneceu na temperatura estabelecida durante 10 minutos antes da realização do experimento de geração de hidrogênio.

Para os testes, foram inseridas duas amostras de cada posição no balão, a fim de ampliar a área de contato com a solução alcalina. Uma vez iniciada a reação, o hidrogênio produzido escoou pela boca vertical do balão de vidro e passou por um sistema de secagem contendo sílica gel e peneira molecular (dessecante). Após a secagem, o gás teve sua vazão medida ao atravessar o medidor da marca *Aalborg*, cujos sinais foram enviados ao registrador *Lynx* e, posteriormente, a um computador, para elaboração e análise dos gráficos. Ao final de cada experimento, a solução alcalina foi substituída.

2.2.8. Análise MEV/EDS

Com o objetivo de melhor compreender a morfologia e a composição química dos constituintes interdendríticos, foram realizadas análises por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), em conjunto com a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Para isso, foi usado o microscópio eletrônico de varredura *Inspect*, modelo S50, da UNIFESP de São José dos Campos, com detector de microanálise de EDS. Com as imagens microestruturais geradas pelo MEV, foram realizadas análises de metalografia quantitativa, com a finalidade de determinar a fração das fases intermetálicas que constituem a microestrutura das ligas estudadas.

2.2.9. Difração de Raio-X (DRX)

Os padrões de DRX foram obtidos utilizando um difratômetro *Shimadzu*, modelo XRD-7000, da UNIFESP de Santos, com um intervalo 2θ de 15° a 90° , Cu-K α de radiação, com um comprimento de onda de 0,15406 nm. As análises de DRX foram realizadas em amostras que representassem a maior variação de taxa de resfriamento ao longo dos lingotes analisados. Foram realizadas medições para determinar a constituição das fases que formaram a microestrutura de cada liga em função da taxa de resfriamento.

2.2.10. Polarização potenciodinâmica (POL)

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, utilizando o Autolab PGSTAT128N, juntamente com o pacote de software NOVA, utilizando um sistema de três eletrodos, contendo um eletrodo de referência Hg/HgO com solução 1 Molar de hidróxido de sódio, um contra eletrodo de platina em forma de fio e, no eletrodo de trabalho, amostras mais refinadas e mais grosseiras das ligas. As varreduras POL foram conduzidas em temperatura ambiente. O eletrodo de trabalho, em contato com o eletrólito, era circular, com área de 0,20 cm², e previamente passado por um polimento de diamante de 0,25 μ m. Os testes foram realizados incrementando o potencial a uma taxa de varredura de 0,167 mV/s, começando de -300 mV e progredindo até 700 mV em relação ao Potencial de Circuito Aberto (OCP) medido inicialmente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Parâmetros térmicos

3.1.1. Curvas de resfriamento das ligas

Através de termopares posicionados ao longo do lingote, foram registrados os resultados térmicos das solidificações das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe. As posições dos termopares de cada liga, após a solidificação, estão indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Posições dos termopares após as solidificações das ligas.

Ligas	Posições (mm)						
Al-5%Zn-0,5%Fe	3,0	8,0	11,0	16,0	20,0	60,0	89,0
Al-5%Zn-1,5%Fe	3,0	7,0	11,0	15,0	19,0	43,0	90,0

As curvas de resfriamentos das duas ligas estão apresentadas nas Figuras 49 e 50.

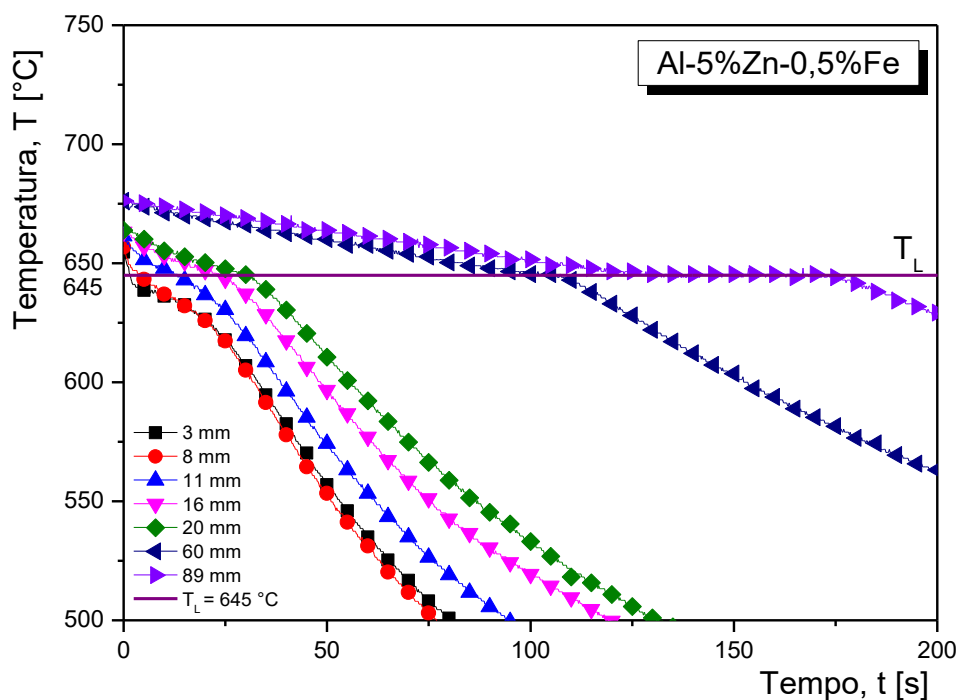


Figura 49 – Curva de resfriamento da liga Al-5%Zn-0,5%Fe.

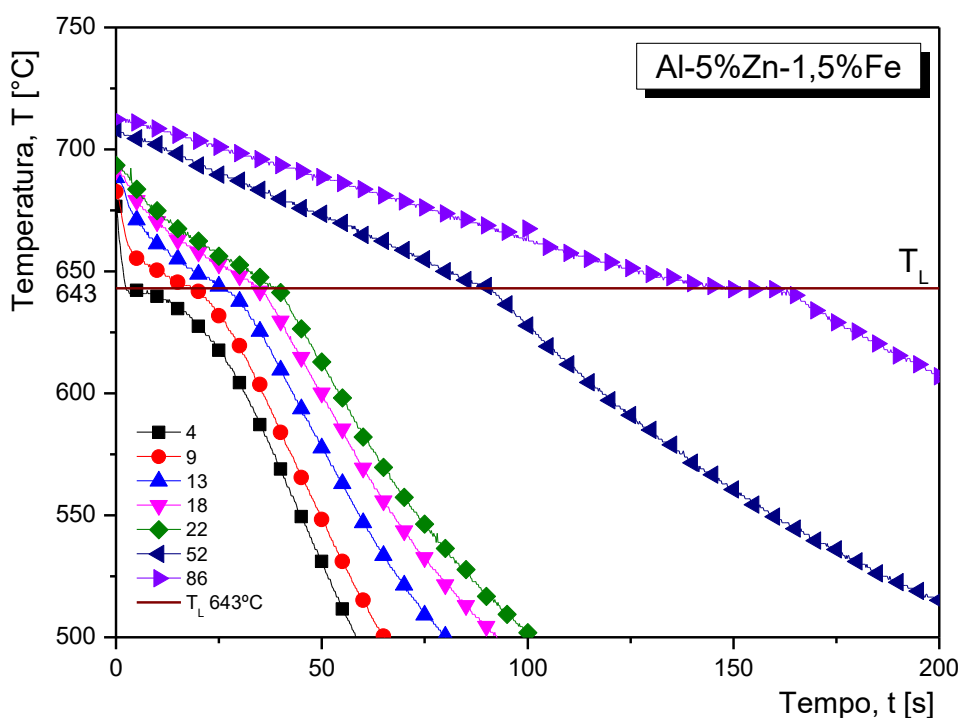


Figura 50 – Curva de resfriamento da liga Al-5%Zn-1,5%Fe.

Os tempos iniciais das Figuras 49 e 50, representativas das curvas de resfriamento, foram definidos a partir do instante de abertura da água de resfriamento. Os dados térmicos do processo foram obtidos por meio de sete termopares distribuídos ao longo da lingoteira: cinco posicionados próximos à interface

metal/molde e dois nas regiões superiores do lingote.

Observou-se que o sétimo termopar da liga Al-5%Zn-0,5%Fe manteve a temperatura constante de 645 °C entre 120 e 180 segundos, enquanto, na liga Al-5%Zn-1,5%Fe, essa estabilidade ocorreu entre 145 e 165 segundos, na temperatura de 643 °C. Essas temperaturas foram consideradas como as temperaturas *liquidus* das ligas, sendo levemente inferiores ao valor teórico de 650 °C indicado nos diagramas de fases das Figuras 41 e 42, referentes, respectivamente, aos sistemas Al-x%Zn-0,5%Fe e Al-x%Zn-1,5%Fe. A leve discrepância entre os valores experimentais e teóricos pode ser atribuída ao aumento da resistência térmica causado pela formação de uma camada solidificada junto à interface metal/molde e à presença de um pequeno gap de ar entre a chapa molde e o lingote. Esses fatores dificultaram a extração eficiente de calor, mantendo a temperatura praticamente constante por um intervalo de tempo (BEZERRA, 2016; BECK FILHO E BERTELLI, 2019).

As condições de resfriamento influenciaram diretamente as principais variáveis térmicas de solidificação, como o deslocamento da isoterma *liquidus*, a taxa de resfriamento e a velocidade de solidificação — parâmetros fundamentais para o controle da microestrutura final das ligas.

3.1.2. Tempo de passagem da isoterma *liquidus*

Pelo cruzamento das retas horizontais correspondentes à temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento das ligas, conforme visto nas Figuras 49 e 50, determinaram-se os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em relação às posições dos termopares. As curvas de deslocamento das isotermas *liquidus* das ligas foram ajustadas a uma única equação, sendo a curva resultante apresentada na Figura 51, com a respectiva equação de ajuste.

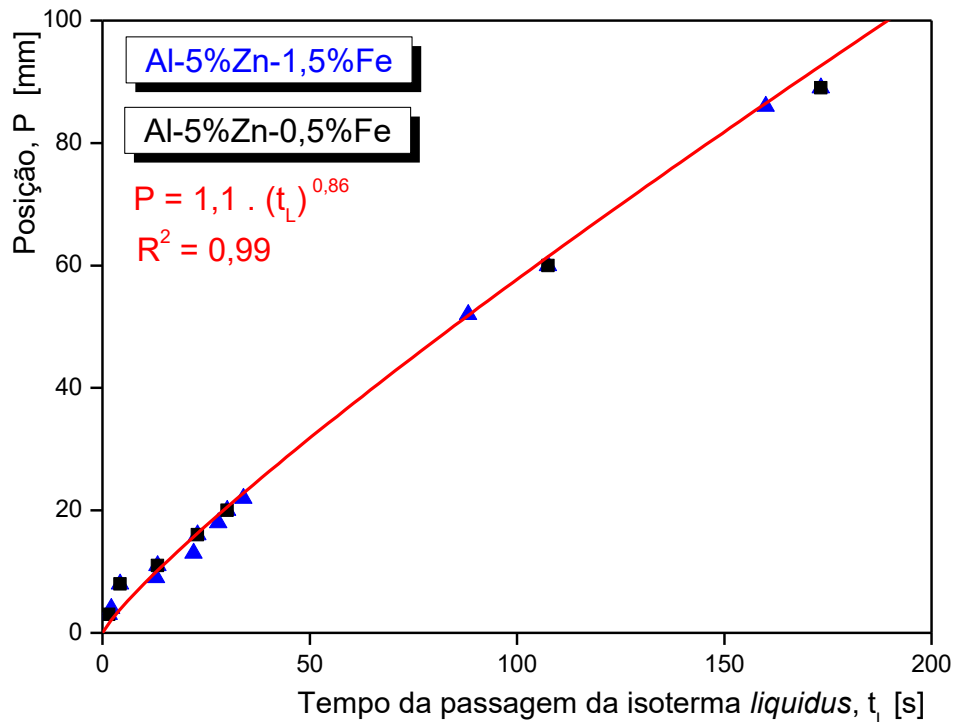


Figura 51 – Curvas de deslocamento da isoterma *liquidus* das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

3.1.3. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L)

Na Figura 52, está apresentada a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* das ligas, ajustada a uma única equação.

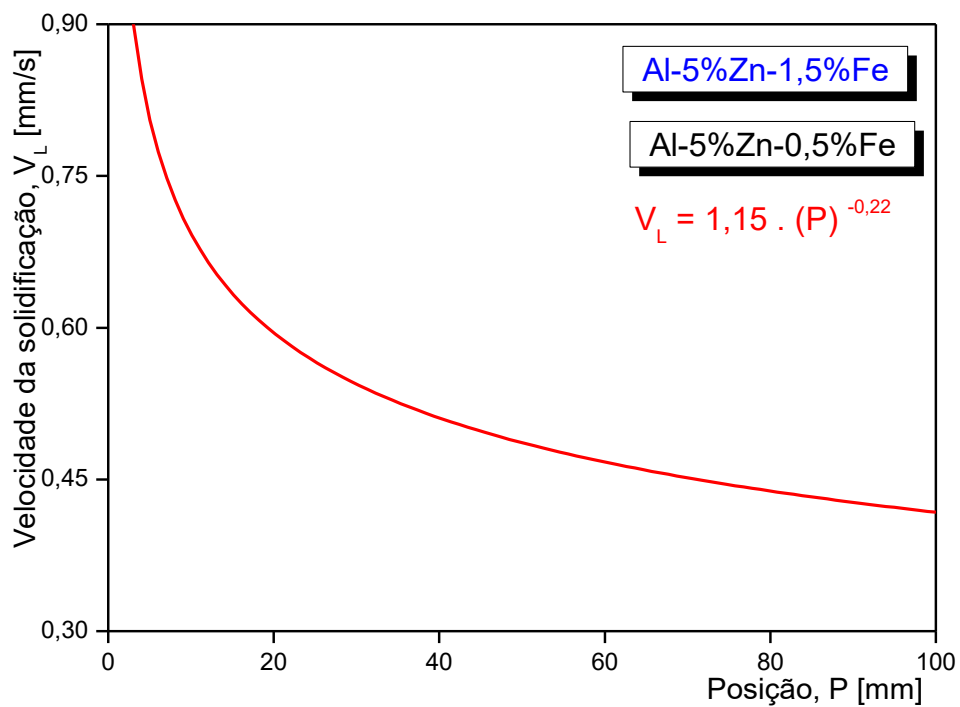


Figura 52 – Velocidades das isotermas *liquidus* das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

A curva de deslocamento da isoterma *liquidus* apresentada na figura 51, única para as ligas pesquisadas, mostra como a interface entre o sólido e o líquido (S/L) avançou ao longo da solidificação. Pode-se observar que o deslocamento da isoterma *liquidus*, apresentou comportamento não linear, com avanço mais rápido nos instantes iniciais e redução gradual ao final da conclusão da solidificação.

A curva de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, apresentada na Figura 52 e única para as ligas pesquisadas, evidencia o quão rapidamente a interface (S/L) se moveu durante a solidificação. Nota-se que o comportamento da velocidade diminuiu com o avanço da solidificação, isto é, quanto mais afastada da interface metal/molde, menores foram os valores da velocidade. Esse efeito pode ser explicado pelo aumento da resistência térmica à extração de calor por condução ao longo do processo de solidificação, em decorrência do acréscimo do volume de metal solidificado no molde (GARCIA, 2007).

Tanto o deslocamento quanto a velocidade da isoterma *liquidus* estão em consonância com os resultados reportados por Barros (2022), Goulart (2010), Girard (2015) e Cruz (2008).

3.1.4. Taxa de resfriamento (\dot{T})

As derivadas de cada curva de resfriamento das Figuras 49 e 50, no instante em que cruzaram com as retas horizontais das temperaturas *liquidus* (T_L), geraram os gráficos das taxas de resfriamento em função das posições, visto na Figura 53, com suas respectivas equações experimentais.

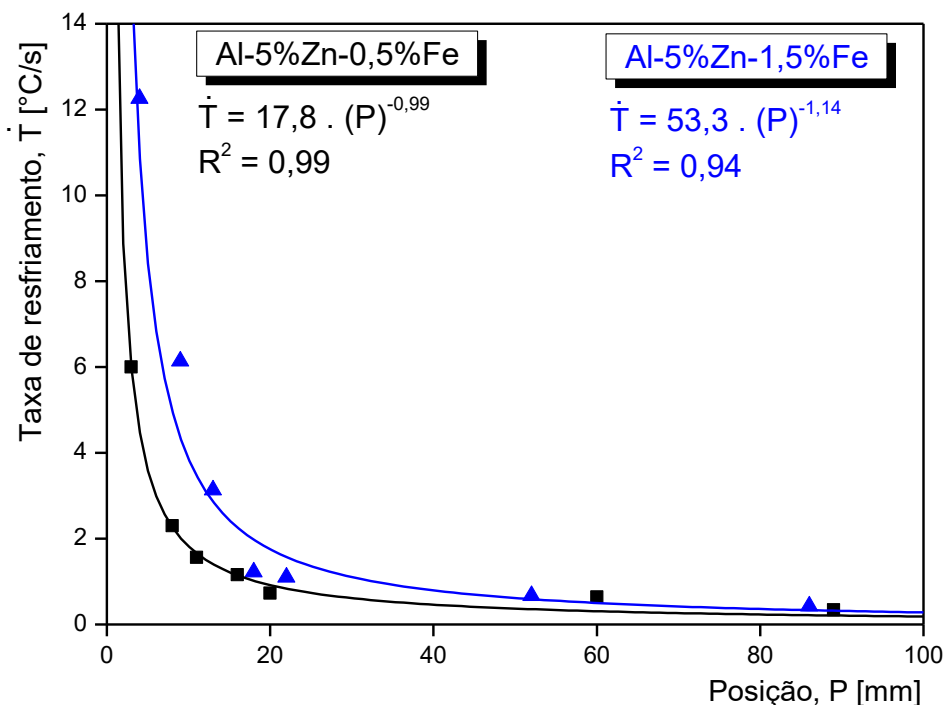


Figura 53 – Taxas de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

A análise comparativa das taxas de resfriamento das ligas indica que a liga Al-5%Zn-1,5%Fe apresenta uma taxa ligeiramente superior à da liga Al-5%Zn-0,5%Fe. Essa superioridade indica que o maior teor de ferro contribuiu para uma alteração nas propriedades térmicas do sistema, possivelmente modificando a condutividade térmica da liga ou a interação térmica com o molde, facilitando a extração de calor e tornando a taxa de resfriamento mais rápida.

Observa-se que as taxas tendem a convergir nas regiões mais distantes da interface metal/molde. As diferenças nas taxas de resfriamento sugerem a ocorrência de variações significativas nas microestruturas das ligas.

3.2. Estruturas de solidificação

3.2.1. Macrografia

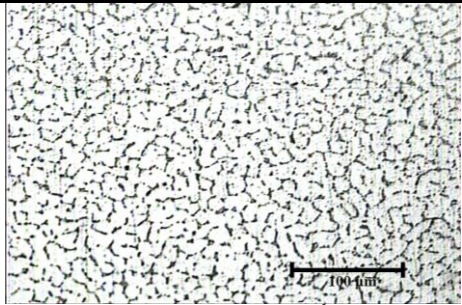

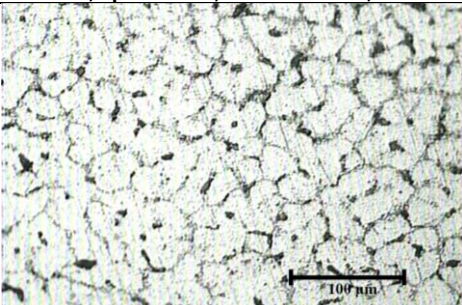
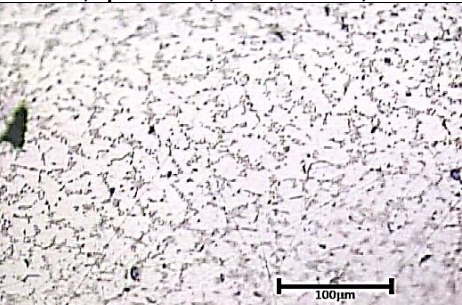
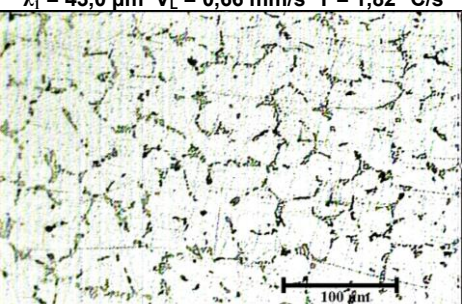

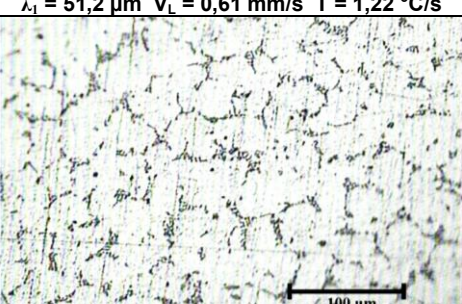
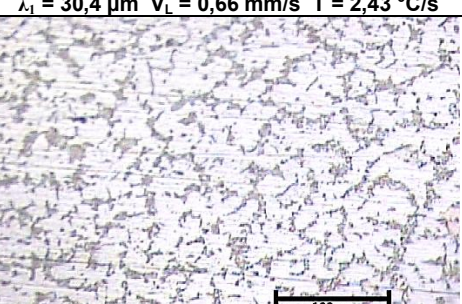
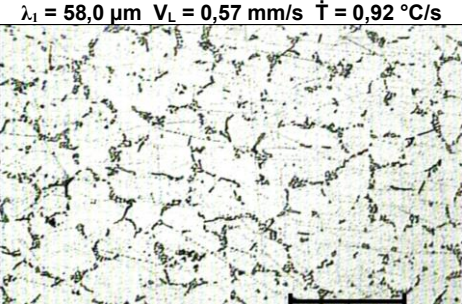
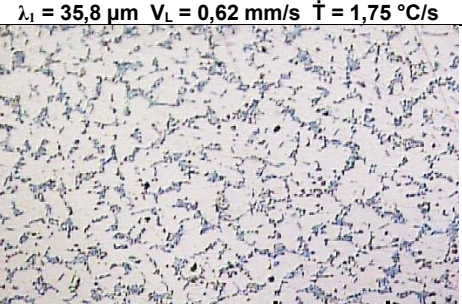
Na Figura 54, são vistas as macrografias após lixamento das amostras até a granulometria 600 *mesh* e ataque com reagente químico preparado com 0,5 mL de ácido fluorídrico e 50 mL de água destilada. Observa-se, que as amostras fundidas das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe não são compostas por grãos colunares, praticamente paralelos em relação à direção de crescimento, ou seja, característicos da morfologia macroestrutural de peças fundidas solidificadas de forma direcional.



Figura 54 – Macroestruturas das ligas (a) Al-5%Zn-0,5%Fe; (b) Al-5%Zn-1,5%Fe.

3.2.2. Micrografia transversal

Com o auxílio de um computador e do *software ImageJ* foram medidos os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) em função da posição, a partir da interface metal/molde. Com esses dados, foi possível montar a Figura 55, que mostra as microestruturas das ligas no sentido transversal, destacando os espaçamentos dendríticos em diversas posições dos lingotes, bem como as velocidades e taxas de resfriamento nesses pontos. Para a visualização da microestrutura, as peças foram submetidas a ataques químicos com 0,5 mL de ácido fluorídrico e 50 mL de água destilada. Considerando que as taxas de resfriamento apresentadas na Figura 53 demonstraram tendência de estabilização a partir da posição de 40 mm, infere-se que os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) devem apresentar comportamento similar. Assim, a caracterização microestrutural deste trabalho foi delimitada até essa posição, visando correlacionar as condições de solidificação com a morfologia dendrítica observada.

Posições (mm)	Al-5%Zn-0,5%Fe	Al-5%Zn-1,5%Fe
5	 <p>$\lambda_1 = 31,9 \mu\text{m}$ $V_L = 0,77 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 3,62 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>	 <p>$\lambda_1 = 16,3 \mu\text{m}$ $V_L = 0,84 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 8,51 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>
10	 <p>$\lambda_1 = 43,0 \mu\text{m}$ $V_L = 0,66 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 1,82 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>	 <p>$\lambda_1 = 24,1 \mu\text{m}$ $V_L = 0,72 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 3,86 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>
15	 <p>$\lambda_1 = 51,2 \mu\text{m}$ $V_L = 0,61 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 1,22 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>	 <p>$\lambda_1 = 30,4 \mu\text{m}$ $V_L = 0,66 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 2,43 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>
20	 <p>$\lambda_1 = 58,0 \mu\text{m}$ $V_L = 0,57 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 0,92 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>	 <p>$\lambda_1 = 35,8 \mu\text{m}$ $V_L = 0,62 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 1,75 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>
30	 <p>$\lambda_1 = 69,0 \mu\text{m}$ $V_L = 0,52 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 0,61 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>	 <p>$\lambda_1 = 45,2 \mu\text{m}$ $V_L = 0,57 \text{ mm/s}$ $\dot{T} = 1,10 \text{ }^\circ\text{C/s}$</p>

40

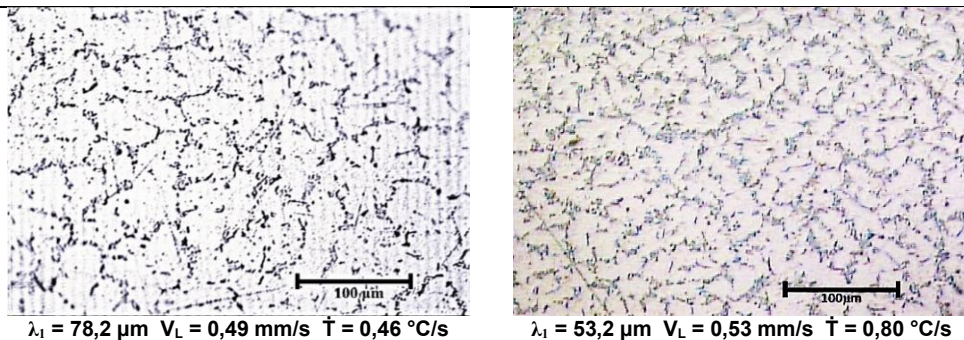


Figura 55 – Microestruturas transversais das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe

A análise das microestruturas das duas ligas indica que a estrutura se torna mais refinada à medida que as taxas de resfriamento aumentam, enquanto taxas mais baixas resultam em estruturas mais grosseiras. Observou-se que, em todas as posições avaliadas, a liga Al-5%Zn-1,5%Fe apresentou microestrutura mais refinada do que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe.

3.2.3. Espaçamento dendrítico

Na solidificação unidirecional vertical de uma liga, em regiões próximas à interface metal/molde, ocorrem as maiores taxas de resfriamento, que vão diminuindo em posições mais afastadas da interface, devido ao crescimento da resistência térmica causado pelo aumento do bloco solidificado, influenciando nas microestruturas das ligas (GARCIA, 2007). Na Figura 56, estão apresentados os resultados dos espaçamentos dendríticos primários das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, com suas respectivas equações experimentais.

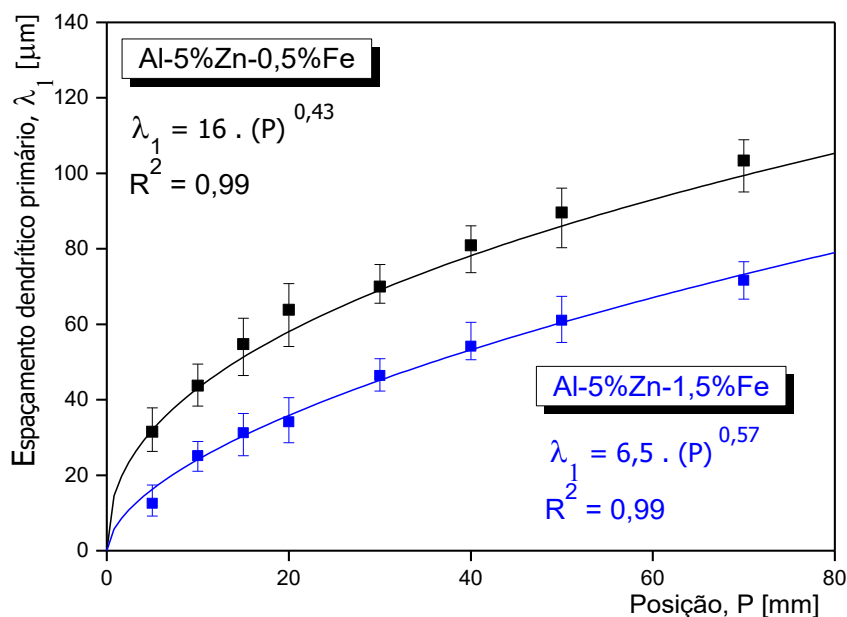


Figura 56 – Espaçamentos dendríticos primários das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

As ligas apresentaram, como esperado, arranjos microestruturais mais refinados em regiões próximas à interface metal/molde, de onde se iniciou a solidificação, e mais grosseiros em posições mais afastadas. A liga Al-5%Zn-1,5%Fe, em todas as posições do lingote, apresentou estrutura mais refinada que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe, devido à sua taxa de resfriamento ter sido mais elevada.

Com base na relação entre os espaçamentos dendríticos primários e a taxa de resfriamento durante a solidificação, foi possível definir uma única lei experimental que descreveu o crescimento das estruturas dendríticas. A Figura 57 mostra essa lei em escala logarítmica. Os pontos indicam os valores médios obtidos experimentalmente em cada posição a partir da interface metal/molde, e a reta representa a lei que melhor ajustou esses dados.

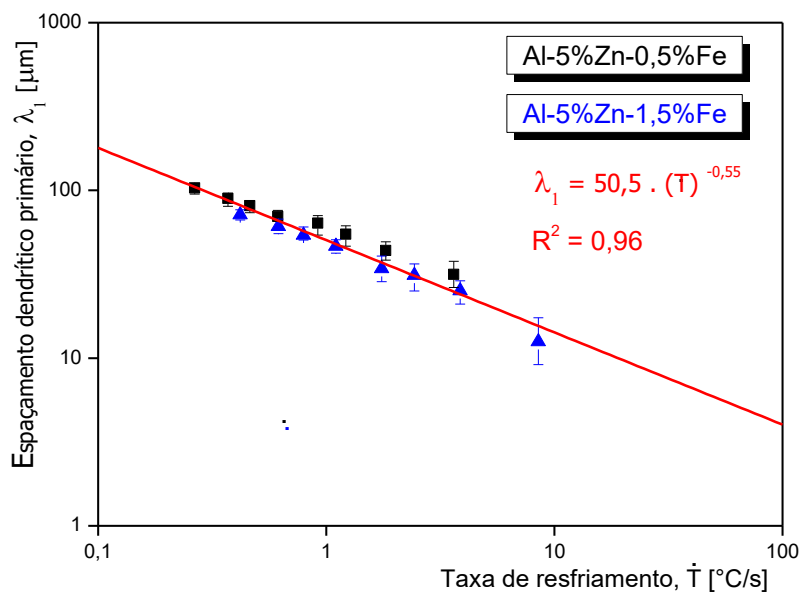


Figura 57 – Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

A variação do espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento foi caracterizada por uma lei experimental com expoente (-0,55), em concordância com a lei proposta por Bouchard e Kirkaldy (1997). As equações de ajuste para as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe seguiram a forma experimental $\lambda_1 = A \cdot (\dot{T})^{-0,55}$, em que o coeficiente linear “A” é uma constante real, estando em consonância com pesquisas realizadas em ligas ternárias à base de alumínio, como, por exemplo, as ligas Al-5%Zn (BARROS, 2022) e Al-1,5%Fe (GOULART, 2010), conforme visto na Figura 58.

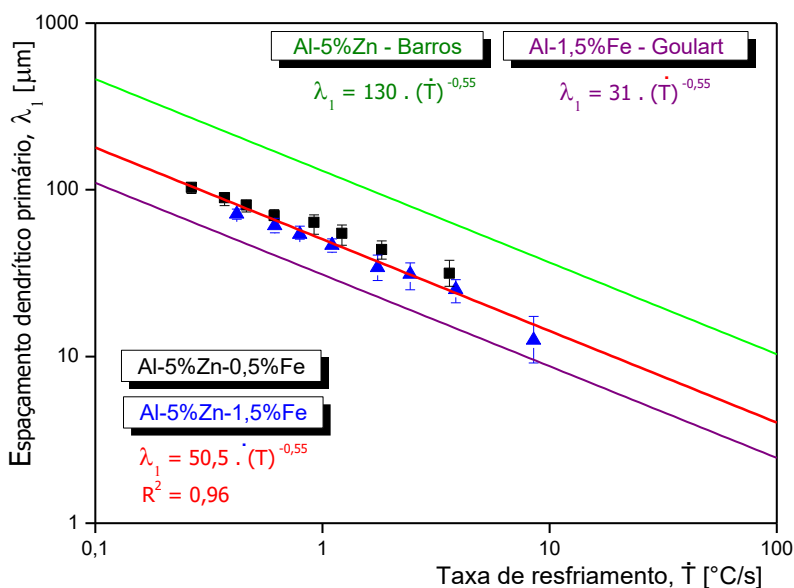


Figura 58 – Comparativo dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento das ligas Al-5%Zn-0,5% Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe com ligas de outros autores.

Comparando os resultados das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe com a liga binária Al-5%Zn, estudada por Barros (2022), verifica-se que o aumento da adição de ferro refinou a liga binária. Nesta comparação, retirando o zinco, a liga Al-1,5%Fe estudada por Goulart (2010) é a mais refinada. Nota-se que a liga Al-1,5%Fe, sem a presença do zinco, apresentou espaçamento dendrítico mais refinado que a liga Al-5%Zn-1,5%Fe.

3.2.4. Análises CALPHAD, EDS e DRX

Visando entender melhor a formação de fases microestruturais durante a solidificação, a abordagem CALPHAD foi utilizada juntamente com o *software Thermo-Calc* e seu banco de dados TCAL8. Em relação à solidificação de equilíbrio, as Figuras 62(a) e 63(a) mostram as frações de volume das fases de equilíbrio em função da temperatura para as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

Durante os resfriamentos da fase líquida das duas ligas, o FCC_A1 (fase rica em alumínio) foi o primeiro sólido a se formar. À medida que o líquido continuou sendo consumido, a fração da fase rica em alumínio aumentou. Aproximadamente a 650 °C, o líquido restante foi consumido para formar a fase Al₁₃Fe₄ (Al₃Fe). Ao final da solidificação, a microestrutura se compôs principalmente destas duas fases. A fase HCP_A3 (fase rica em zinco) se formou por meio de uma transformação de estado sólido na liga ternária com 0,5% Fe.

As Figuras 59(b) e 60(b) mostram os caminhos de solidificação em equilíbrio, representados pelas linhas pontilhadas, ilustrando a relação entre temperatura e fração de sólido, juntamente com os caminhos de solidificação, fora do equilíbrio, das duas ligas de acordo com o modelo Scheil-Gulliver (SCHEIL, 1942; GULLIVER, 1913).

Este modelo é amplamente reconhecido como sendo mais apropriado para representar situações em que a solidificação ocorre sob condições de não-equilíbrio, como a considerada nesta pesquisa. Portanto, espera-se que a microestrutura solidificada consista em fases ricas em alumínio e $Al_{13}Fe_4$ (Al_3Fe). Sob condições de equilíbrio, esperava-se que a fase rica em zinco se formasse via transformação de estado sólido.

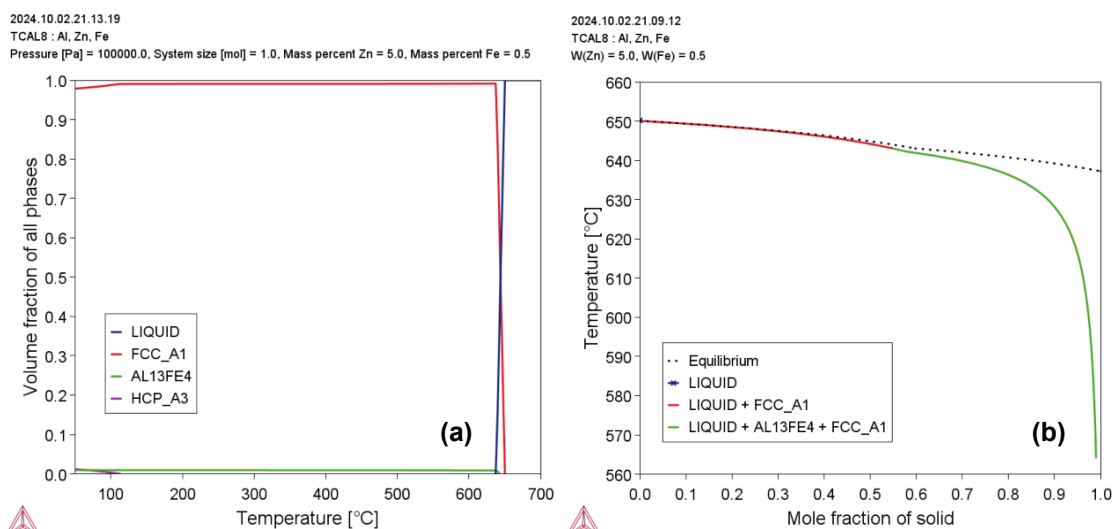


Figura 59 – Simulação *Thermo-Calc* da liga Al-5%Zn-0,5%Fe (a) Fração em volume das fases em função da temperatura; (b) Caminhos de solidificação Scheil e em equilíbrio.

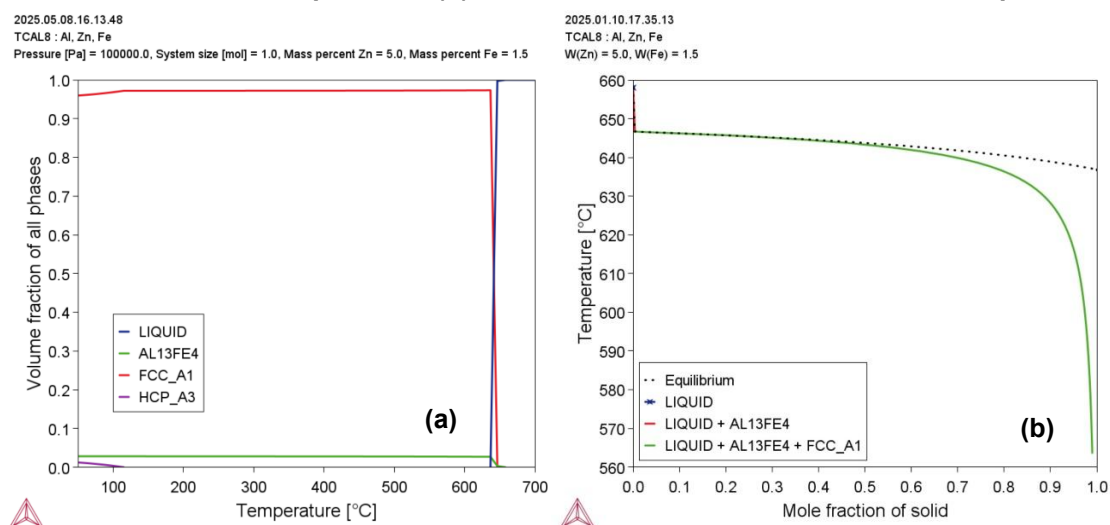
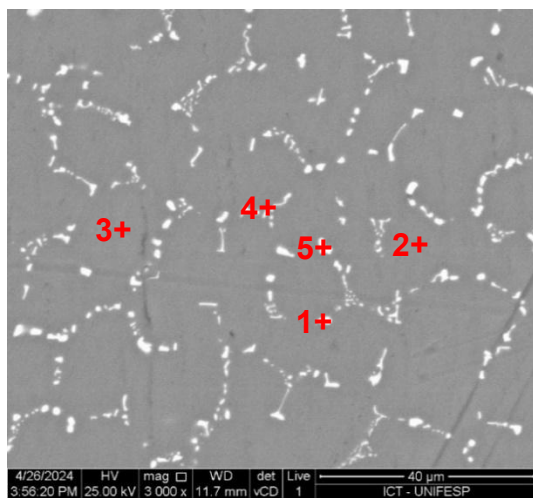


Figura 60 – Simulação *Thermo-Calc* da liga Al-5%Zn-1,5%Fe (a) Fração em volume das fases em função da temperatura; (b) Caminhos de solidificação Scheil e em equilíbrio.

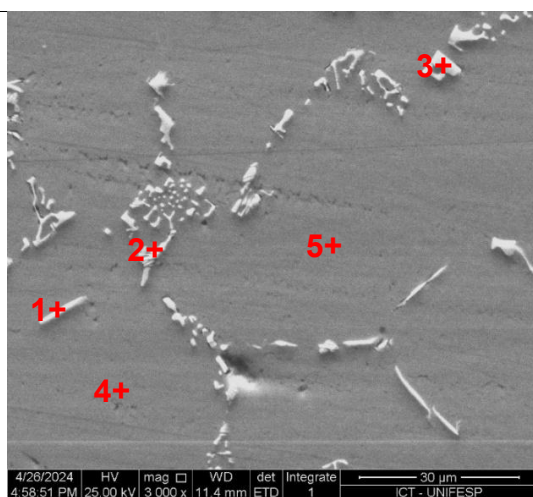
A liga Al-5%Zn-0,5%Fe, fora do equilíbrio e acima de 650 °C, apresenta a fase líquida. Entre as temperaturas de aproximadamente 650 °C e 645 °C, aparecem duas fases: a líquida e o alumínio (FCC_A1) e abaixo de 645 °C, três fases: líquida, intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ou Al_3Fe) e alumínio (FCC_A1). A liga Al-5%Zn-1,5%Fe, em aproximadamente de 660 °C, apresenta a fase líquida. Aproximadamente entre 658 °C e 647 °C, aparecem duas fases: a líquida e a intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) e abaixo de 647 °C, surgem três fases: líquida, intermetálica ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) e alumínio (FCC_A1).

No entanto, a rapidez do experimento pode não ter permitido tempo suficiente para que essa transformação ocorresse, o que poderia explicar por que as análises MEV/EDS (Figuras 61 e 62) não detectaram nenhuma fase rica em zinco. Tudo indica que o zinco está quase totalmente presente na fase rica em alumínio na microestrutura mais grosseira e na microestrutura mais fina. É provável que as condições de não-equilíbrio durante a solidificação tenham impactado na difusão, com o zinco sendo retido dentro da fase rica em alumínio. Portanto, apenas uma pequena fração de partículas ricas em zinco é esperada. Embora os padrões de DRX (Figuras 63 a 66) mostrem picos para a fase rica em zinco, isso provavelmente se deve à textura das amostras solidificadas de forma direcional, pois o teste de DRX foi conduzido em amostras sólidas.

EDS Resultado Quantitativo

Posição 5 mm - $\lambda_1 = 31,9 \mu\text{m}$

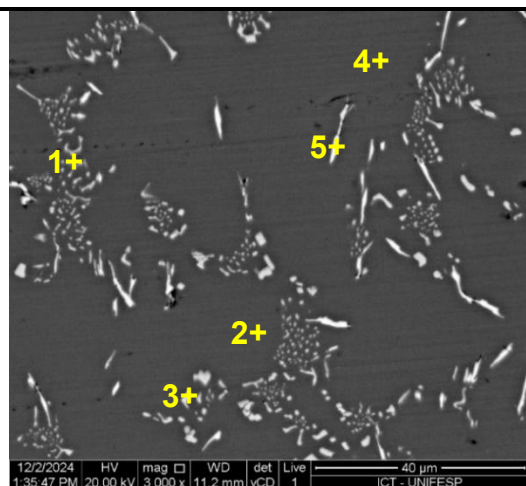
Ponto	Elemento %peso		
	Al	Fe	Zn
1	88,31	7,15	3,44
2	95,59	0	4,41
3	95,86	0	4,14
4	90,96	4,63	4,41
5	87,86	8,03	2,94

Posição 40 mm - $\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$

Ponto	Elemento %peso		
	Al	Fe	Zn
1	88,91	8,09	3,00
2	85,92	10,05	4,03
3	87,93	8,14	3,92
4	96,67	0	3,33
5	97,10	0	2,9

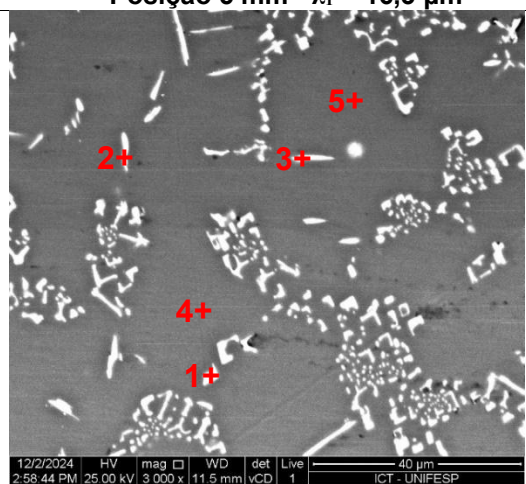
Figura 61 – Microanálise MEV-EDS da liga Al-5%Zn-0,5%Fe

EDS Resultado Quantitativo



Posição 5 mm - $\lambda_1 = 16,3 \mu\text{m}$

Ponto	Elemento %peso		
	Al	Fe	Zn
1	87,72	7,60	4,68
2	95,62	0	4,38
3	83,01	11,51	5,48
4	95,73	0	4,27
5	78,35	19,78	1,87



Posição 40 mm - $\lambda_1 = 51,3 \mu\text{m}$

Ponto	Elemento %peso		
	Al	Fe	Zn
1	84,63	10,81	4,56
2	93,20	2,71	4,09
3	94,45	1,26	4,29
4	95,83	0	4,17
5	95,17	0	4,83

Figura 62 – Microanálise MEV-EDS da liga Al-5%Zn-1,5%Fe

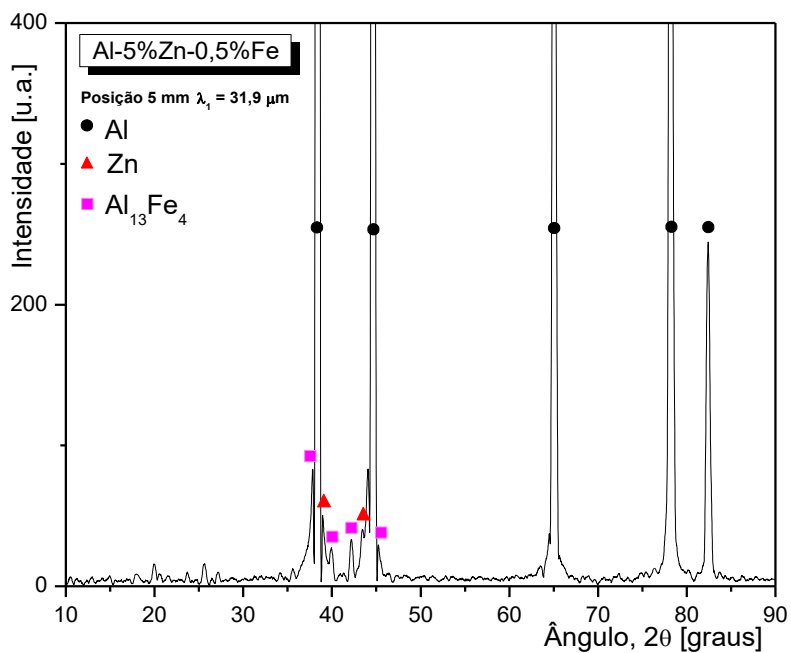


Figura 63 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe na posição 5 mm – 31,9 μm

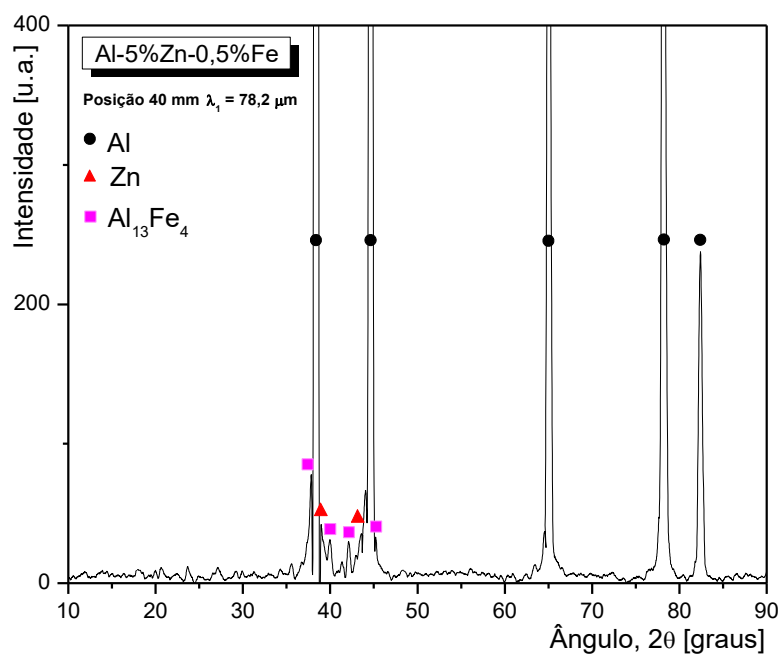


Figura 64 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe na posição 40 mm – 78,2 μm

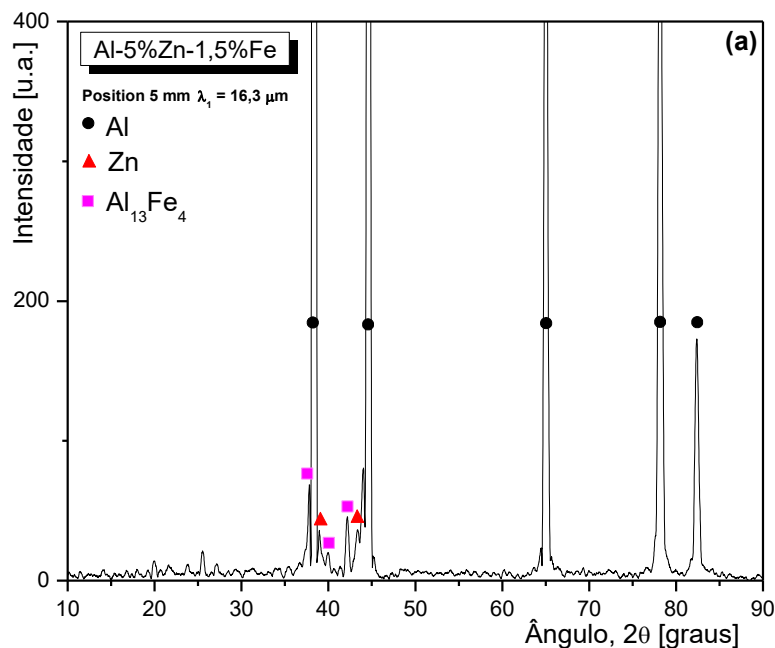


Figura 65 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe na posição 5 mm – 16,3 μm

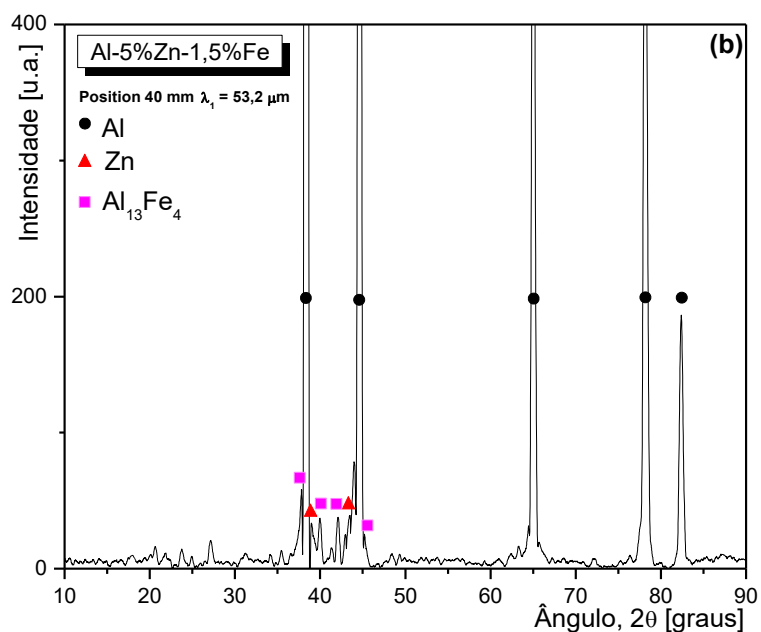


Figura 66 – DRX obtidos para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe na posição 40 mm – 53,2 μm

A Figura 67 apresenta micrografias das duas ligas, em algumas posições selecionadas, com maior ampliação, evidenciando a presença de intermetálicos Al_3Fe , indicados pelas setas vermelhas. As partes brancas correspondem à matriz rica em alumínio.

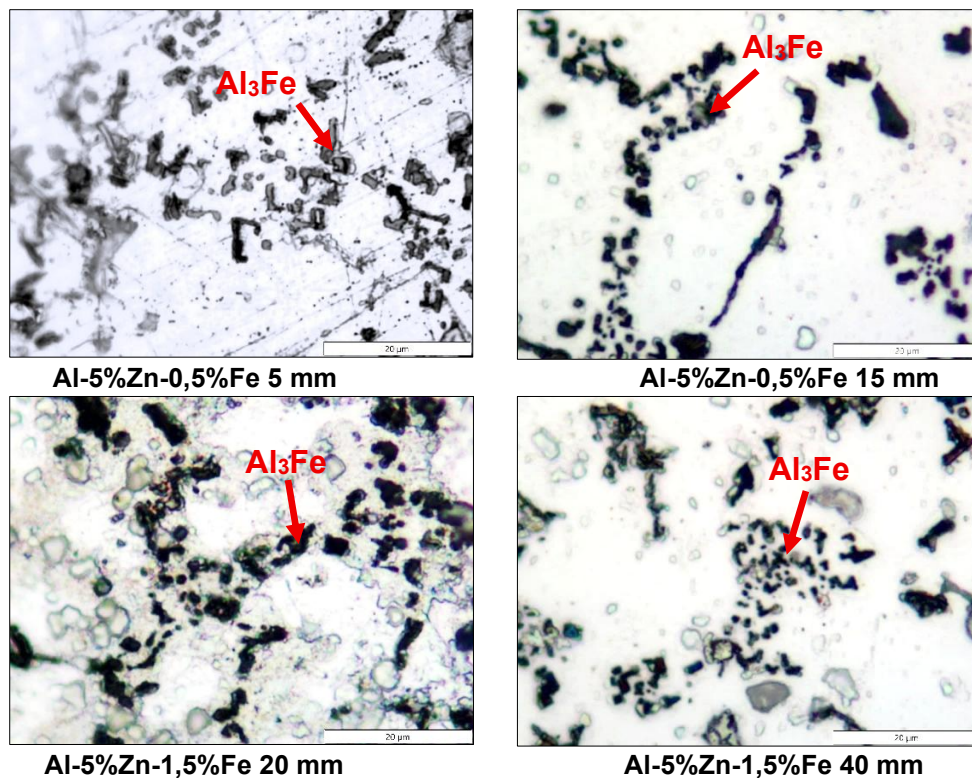


Figura 67 – Intermetálicos ricos em ferros das ligas Al-5%Zn-0,5 Fe e Al-5%Zn-1,5 Fe

3.3. Ensaios de polarização potenciodinâmica (POL)

Nas Figuras 68 e 69 estão apresentados os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

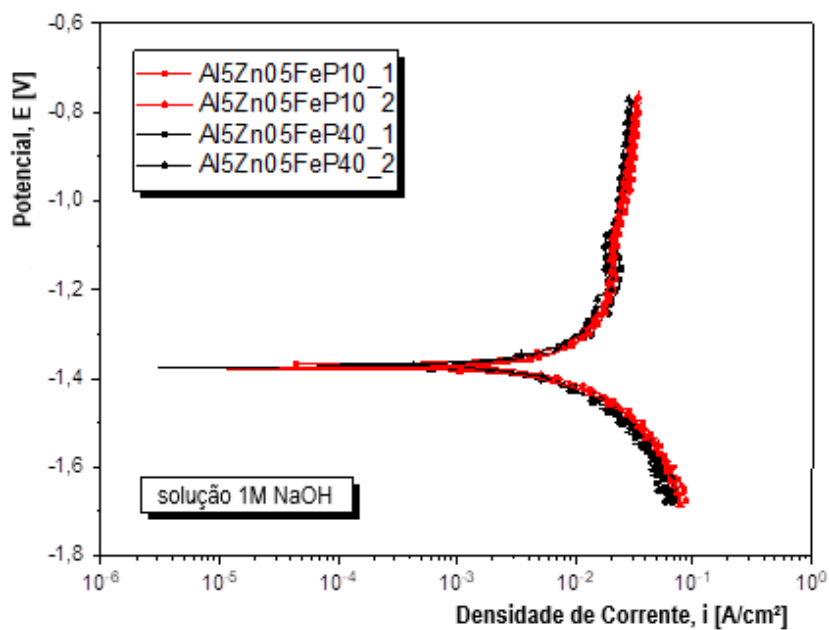


Figura 68 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Al-5%Zn-0,5%Fe

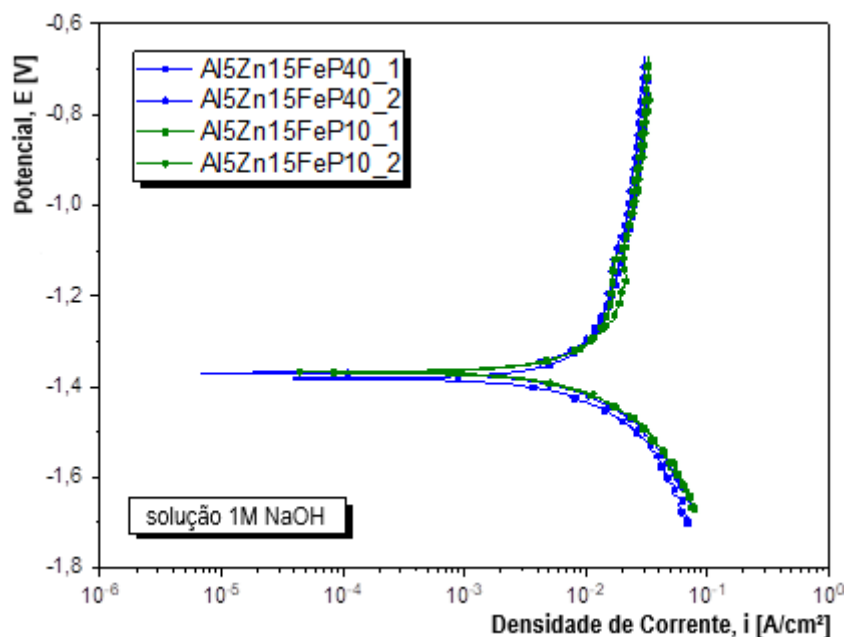


Figura 69 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Al-5%Zn-1,5%Fe

Os potenciais de corrosão (E_{corr}) e as densidades de corrente (I_{corr}) das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe apresentaram valores muito semelhantes, tanto nas regiões com microestrutura refinada (10 mm) quanto nas mais grosseiras (40 mm), com E_{corr} em torno de $-1,37$ V e I_{corr} de aproximadamente $0,05$ A/cm². Esses valores se assemelham aos relatados por Barros (2022) para as ligas Al-5%Zn e Al-5%Zn-0,5%Sn em solução de NaOH 1 Molar, cujos potenciais de corrosão foram $-1,409$ V e $-1,447$ V, e as densidades de corrente, $0,0061$ A/cm² e $0,0081$ A/cm², respectivamente.

A maior nobreza do estanho em relação ao ferro (Tabela 2) possivelmente aumentou o potencial de corrosão da liga Al-5%Zn-0,5%Sn, enquanto as ligas contendo ferro mostraram menor potencial, indicando comportamento mais nobre. A maior nobreza do estanho em relação ao ferro deve ter ativado o alumínio, aumentando o potencial de corrosão da liga Al-5%Zn-0,5%Sn em relação às ligas Al-5%Zn, Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

Em relação ao comportamento eletroquímico, observou-se que, independentemente da escala de comprimento microestrutural analisada, os parâmetros de corrosão permaneceram praticamente inalterados entre as amostras das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe. Nenhuma delas apresentou passivação significativa, todas demonstrando um acentuado aumento nas densidades de corrente anódica, o que indica elevada atividade eletroquímica.

Sabe-se que a resistência à corrosão em ligas de alumínio é fortemente influenciada pela composição química e pela microestrutura, especialmente no que se refere à distribuição e ao tamanho das fases secundárias. Por exemplo, Osório *et al.* (2006 B) mostraram que o refinamento do espaçamento dendrítico secundário reduz a corrosão na liga Al-10%Sn, mas a intensifica na Al-20%Zn, ambas em solução de NaCl 3%. Contudo, vale considerar que a exposição em solução de NaOH 1 Molar representa um meio consideravelmente mais agressivo, o que possivelmente limita a percepção de variações nos parâmetros de corrosão em função do grau de refino microestrutural ou em pequenas variações na concentração de soluto, o que deve ter acontecido nas ligas desta pesquisa e dessa forma não ter sido observado os mecanismos de corrosão.

3.4. Produção de hidrogênio

As Figuras 70 a 72 mostram as vazões de hidrogênio das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, obtidas por meio da degradação das amostras em solução alcalina de hidróxido de sódio, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Os gráficos das vazões foram gerados no *software Origin 8.5*, utilizando curva não linear da categoria *Polynomial*, com a função *Allometric1*. Os resultados foram normalizados em função da área total e da massa das amostras utilizadas, devido às variações de massa e área entre elas.

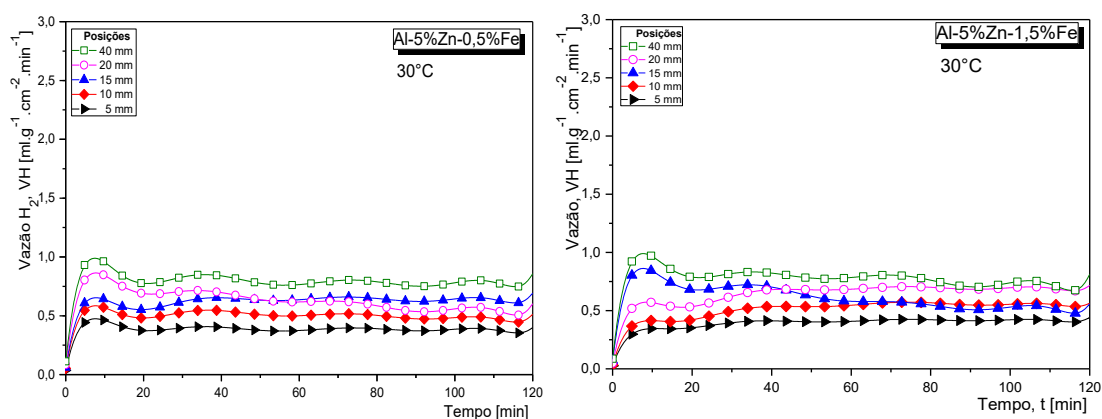


Figura 70 – Vazão de H₂ das ligas na solução NaOH 1 Molar a 30 °C

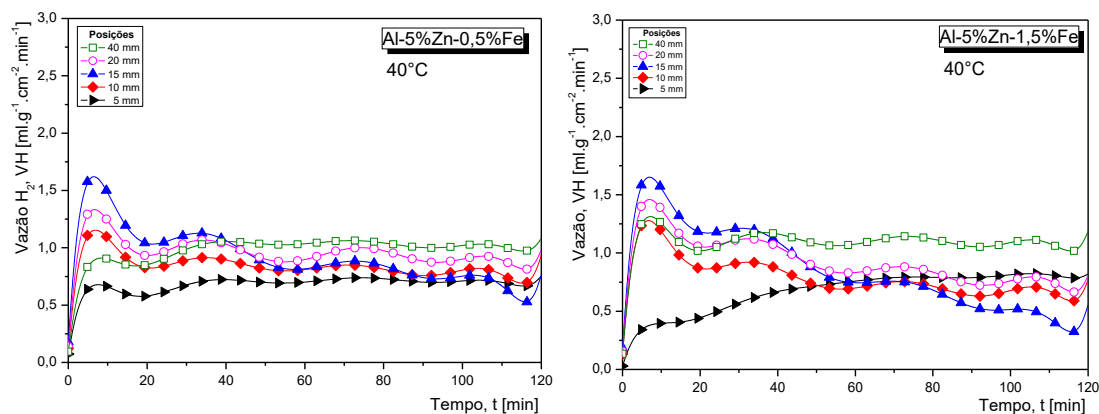


Figura 71 – Vazão de H_2 das ligas em solução NaOH 1 Molar a 40 °C

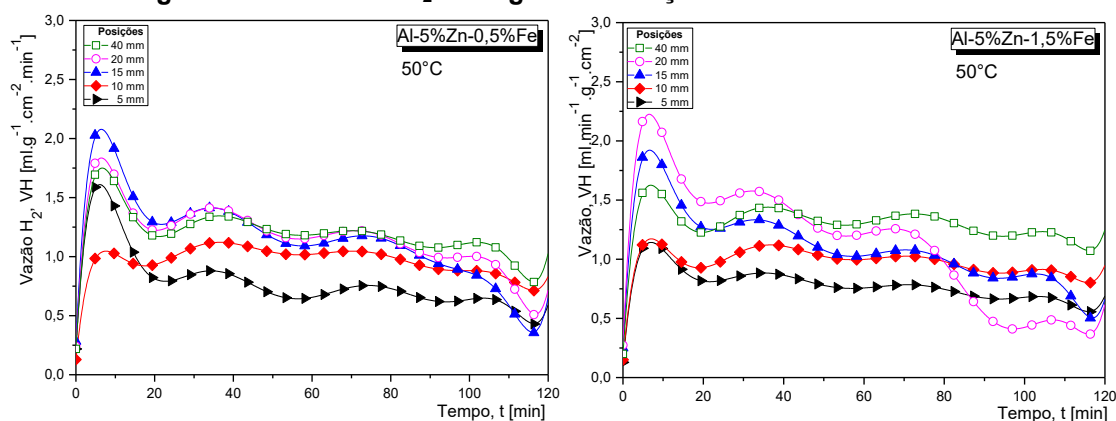


Figura 72 – Vazão de H_2 das ligas em solução NaOH 1 Molar a 50 °C

As Figuras 70 a 72, em sua maioria, mostram que a evolução das vazões de hidrogênio, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, apresentou dois estágios distintos. Inicialmente, observam-se picos de vazão em tempos inferiores a 10 minutos; em seguida, uma tendência mais suave nas curvas. Nota-se que a maioria das curvas de evolução das vazões de hidrogênio é semelhante à curva de determinação da energia de ativação apresentada na Figura 28.

Segundo Soler *et al.* (2007, 2009), o processo apresenta um estágio inicial limitado pela taxa de reação química e, na porção final das curvas, um estágio limitado pela transferência de massa. Os efeitos dessa limitação são resultado de interações complexas entre a precipitação de hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$ sobre o metal e o movimento de bolhas de hidrogênio através da camada de passivação e da solução. Emregül e Aksüt (2000) relataram que esse efeito limitante de transferência de massa é característico da reação, em virtude da deposição do precipitado de $Al(OH)_3$ na superfície do alumínio. Para minimizar esse efeito, existem duas abordagens possíveis: a agitação da solução e o aumento da temperatura — sendo esta última a variável explorada nesta pesquisa. O aumento da temperatura e/ou a agitação da solução favorecem a turbulência nas

proximidades da superfície de alumínio, dificultando a formação e acúmulo do precipitado de hidróxido de alumínio (PORCIÚNCULA *et al.*, 2012).

As Figuras 73 a 75 apresentam as produções acumuladas de hidrogênio das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, geradas por meio da corrosão das amostras em solução alcalina de hidróxido de sódio, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Os gráficos foram obtidos no *software Origin 8.5*, por meio da integração das curvas de vazão exibidas nas Figuras 70 a 72. Os valores foram normalizados em função da área total e da massa das amostras utilizadas.

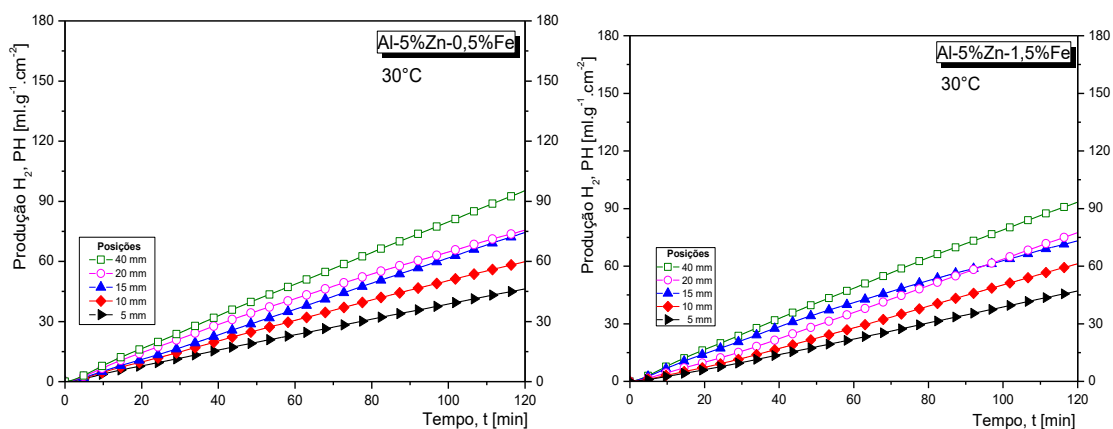


Figura 73 – Produção de H₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 30 °C

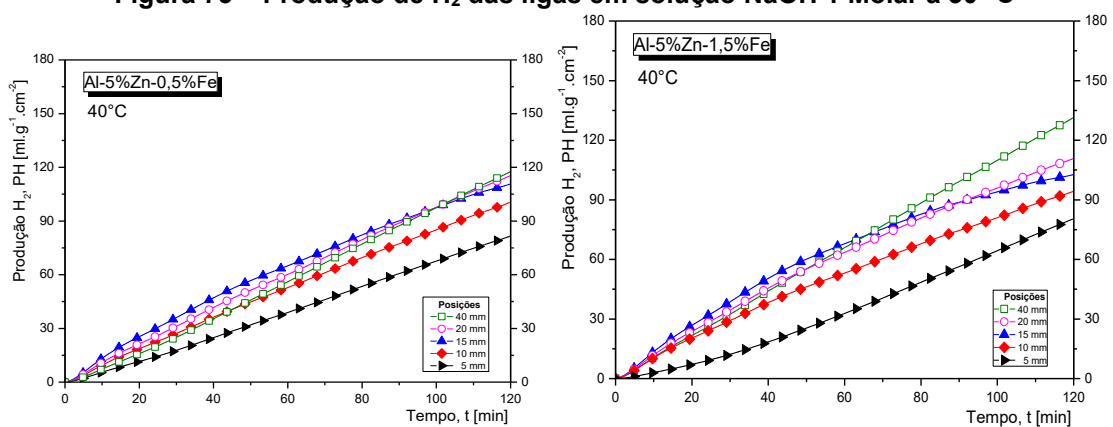


Figura 74 – Produção de H₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 40 °C

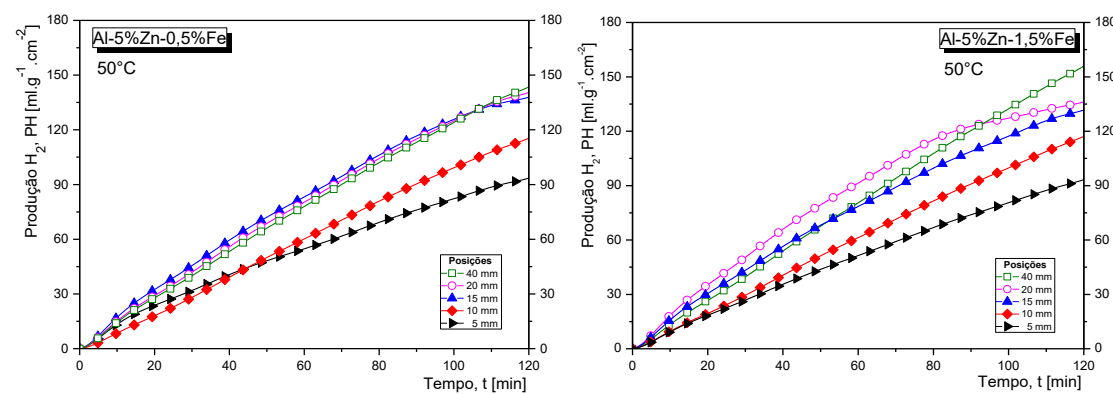


Figura 75 – Produção de H₂ das ligas em solução NaOH 1 Molar a 50 °C

Nas curvas de produção acumulada de hidrogênio, verifica-se que as amostras de posições mais próximas da interface metal/molde apresentaram produções de hidrogênio inferiores às das posições mais afastadas. Ou seja, as amostras com microestruturas mais grosseiras apresentaram produções maiores que aquelas com microestruturas mais refinadas.

O aumento da temperatura de ensaio elevou significativamente a produção de hidrogênio em todas as posições analisadas. Esse aumento de temperatura acelerou a velocidade da reação entre a solução de hidróxido de sódio e as amostras.

Na temperatura de 30 °C, a produção das duas ligas apresentou linhas retas e separadas, com exceção das linhas correspondentes às posições de 15 mm e 20 mm, que, por apresentarem pequenas diferenças de posição (em mm) e de microestrutura (em μm), produziram praticamente a mesma quantidade de hidrogênio.

Nas temperaturas de 40 °C e 50 °C, em ambas as ligas, as produções de hidrogênio das posições 5 mm, 10 mm e 40 mm continuaram crescendo de forma bem distinta, da menor para a maior posição, como pode ser observado nas Figuras 74 e 75. A produção de hidrogênio nas posições de 15 mm e 20 mm da liga Al-5%Zn-0,5%Fe foi praticamente a mesma, ficando ligeiramente abaixo da produção da posição 40 mm. Já na liga com 1,5%Fe, a produção correspondente à posição de 40 mm ficou ainda mais destacada em relação às posições de 15 mm e 20 mm.

As características eletroquímicas dos compostos intermetálicos são frequentemente distintas entre si e em relação à matriz da liga de alumínio, por possuírem composições diferentes. O potencial de circuito aberto de uma substância intermetálica é geralmente distinto daquele da matriz da liga, resultando em um comportamento anódico ou catódico do composto intermetálico, em comparação com a matriz de alumínio. Essa disparidade no potencial de corrosão aumenta a suscetibilidade da liga a danos localizados, levando à ocorrência de microcorrosão galvânica, por meio da dissolução da fase intermetálica anódica ou da própria matriz (IKEUBA *et al.*, 2019; LIAO e WEI, 1999; LIU *et al.*, 2010; LI, BIRBILIS e BUCHHEIT, 2015; BIRBILIS e BUCHHEIT, 2005).

Vale mencionar que os maiores espaçamentos dos braços dendríticos correspondem às microestruturas mais grosseiras. No contexto da formação de

células microgalvânicas, esperava-se que o refinamento microestrutural promovesse a corrosão, ao aumentar o número de sítios galvânicos por unidade de área, acelerando, assim, a cinética da corrosão. As microestruturas das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe são compostas por matrizes ricas em alumínio, circundadas por partículas de $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Al_3Fe) e com menor presença de partículas de zinco. Devido à sua baixa fração volumétrica a presença de $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ teve efeito significativo.

As microestruturas mais grosseiras das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe foram associadas às maiores taxas de geração de hidrogênio. Esse comportamento está alinhado ao observado por Konno *et al.* (2021), que relataram cinética reduzida de produção de hidrogênio em ligas Al-Fe com microestruturas celulares mais finas. No estudo, a formação de células microgalvânicas foi mais pronunciada em regiões eutéticas. Em contraste, a presença de zinco nas ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, caracterizadas por morfologia dendrítica, em vez de celular, pode ter contribuído para a redução do potencial de corrosão da matriz, composta por uma solução sólida de alumínio contendo zinco.

Essa redução no potencial de corrosão parece ter favorecido o acoplamento galvânico entre as partículas de $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ e a matriz rica em alumínio, em vez de promover atividade galvânica localizada, especialmente em regiões eutéticas, como observado em ligas Al-Fe. Apesar disso, o refinamento e a distribuição mais uniforme das partículas de $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ nas microestruturas mais refinadas das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, que aumentaram o número de contatos galvânicos por unidade de área, não aumentaram a atividade corrosiva nem a geração de hidrogênio. De fato, embora se esperasse que microestruturas mais grosseiras (com maiores espaçamentos dendríticos) reduzissem essas interações galvânicas, elas continuaram favorecendo uma maior produção de hidrogênio.

A Figura 76 mostra o aspecto inicial de uma amostra do ensaio, antes do ataque com NaOH 1 Molar.

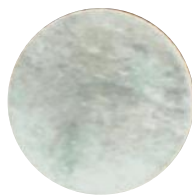


Figura 76 – Amostra com 10 mm de diâmetro e sem ataque químico

As Figuras 77 e 78 apresentam os aspectos das amostras das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, após serem corroídas pela solução de NaOH 1 Molar, durante 120 minutos de ensaio, nas três temperaturas avaliadas. Observa-se que a agressividade da corrosão aumentou com a elevação da temperatura, resultando em uma maior produção de hidrogênio.

Posição Espaçamento dendrítico (λ_1)	Temperatura		
	30 °C	40 °C	50 °C
5 mm 31,9 μm			
10 mm 43,0 μm			
20 mm 58,2 μm			
40 mm 78,2 μm			

Figura 77 – Amostras da liga Al-5%Zn-0,5%Fe após os ensaios de produção de H_2

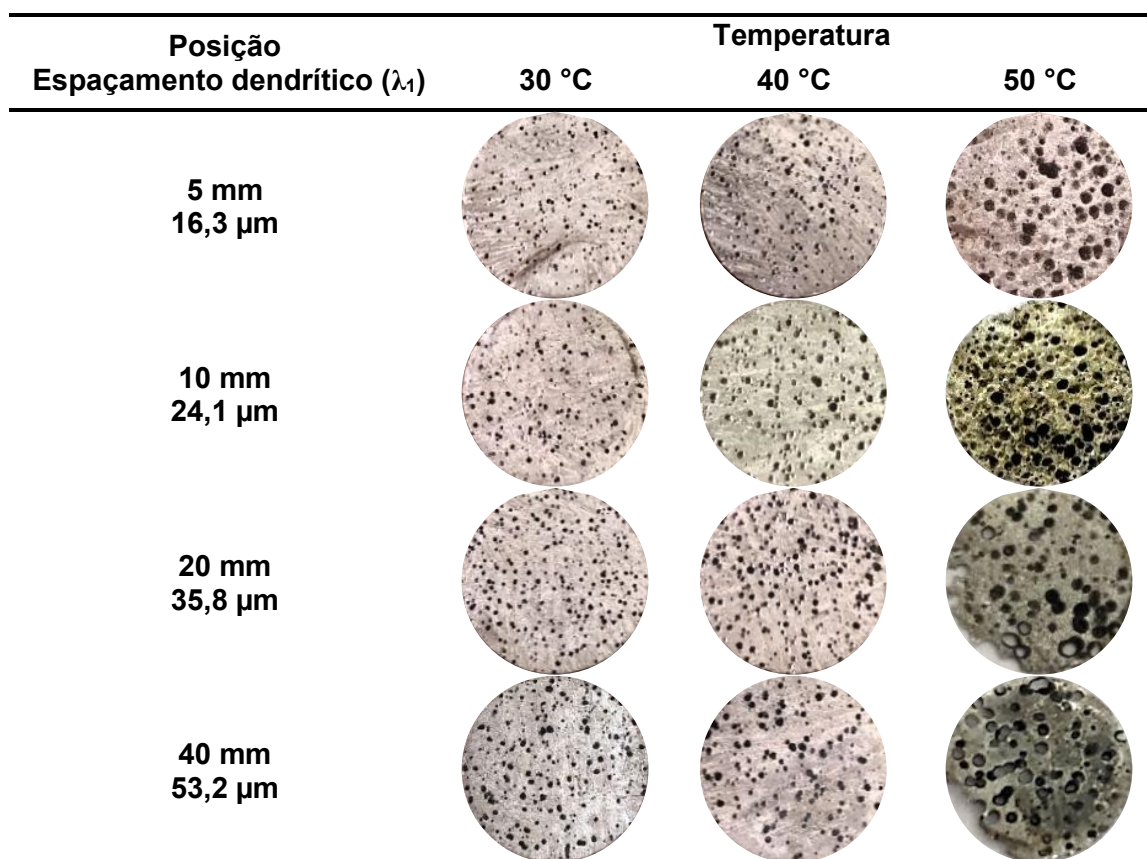
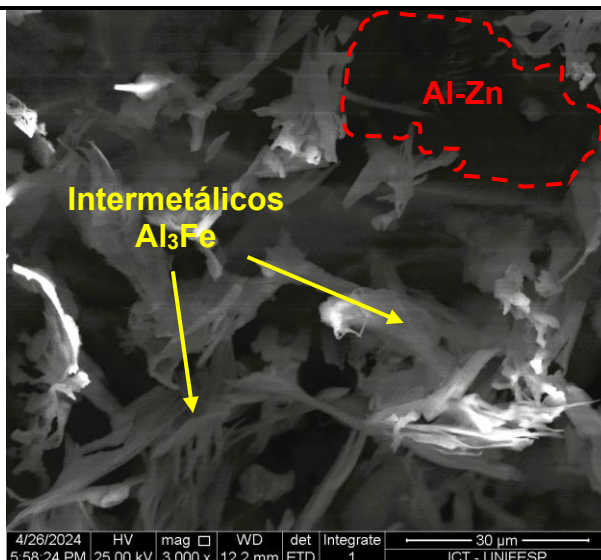


Figura 78 – Amostras da liga Al-5%Zn-1,5%Fe após os ensaios de produção de H_2

De acordo com Nunes (2007), a corrosão por pite é uma característica dos materiais metálicos formadores de película protetora, resultante da formação de pilha ativa-passiva nos pontos em que a camada passiva é rompida — fato que provavelmente ocorreu nas ligas estudadas, como indicado pelos diversos pontos observados nas amostras, exemplificados nas Figuras 77 e 78.

A Figura 79 apresenta a aparência macroscópica de amostras da liga Al-5%Zn-0,5%Fe, nas posições de 5 mm ($\lambda_1 = 31,9 \mu\text{m}$) e 40 mm ($\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após 120 minutos de ensaio em solução de NaOH 1 Molar, à temperatura de 30 °C. Também são visíveis os compostos intermetálicos Al_3Fe remanescentes.

Posição 5 mm
 $\lambda_1 = 31,9 \mu\text{m}$



Posição 40 mm
 $\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$

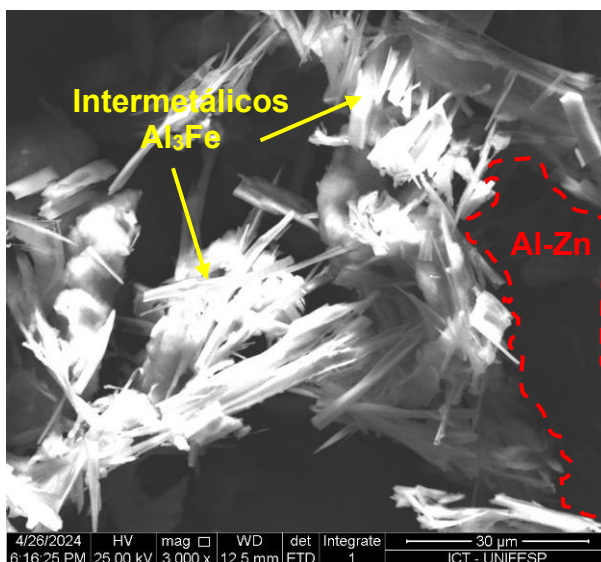


Figura 79 – Intermetálicos da liga Al-5%Zn-0,5%Fe após 120 min de geração de H₂ em solução 1 Molar de NaOH a 30 °C.

Na Figura 80, é possível observar a aparência macroscópica de amostras da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, nas posições de 5 mm ($\lambda_1 = 16,3 \mu\text{m}$) e 40 mm ($\lambda_1 = 52,3 \mu\text{m}$), obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após 120 minutos de ensaio em solução de NaOH 1 Molar, à temperatura de 30 °C. Também são visíveis os compostos intermetálicos Al₃Fe remanescentes.

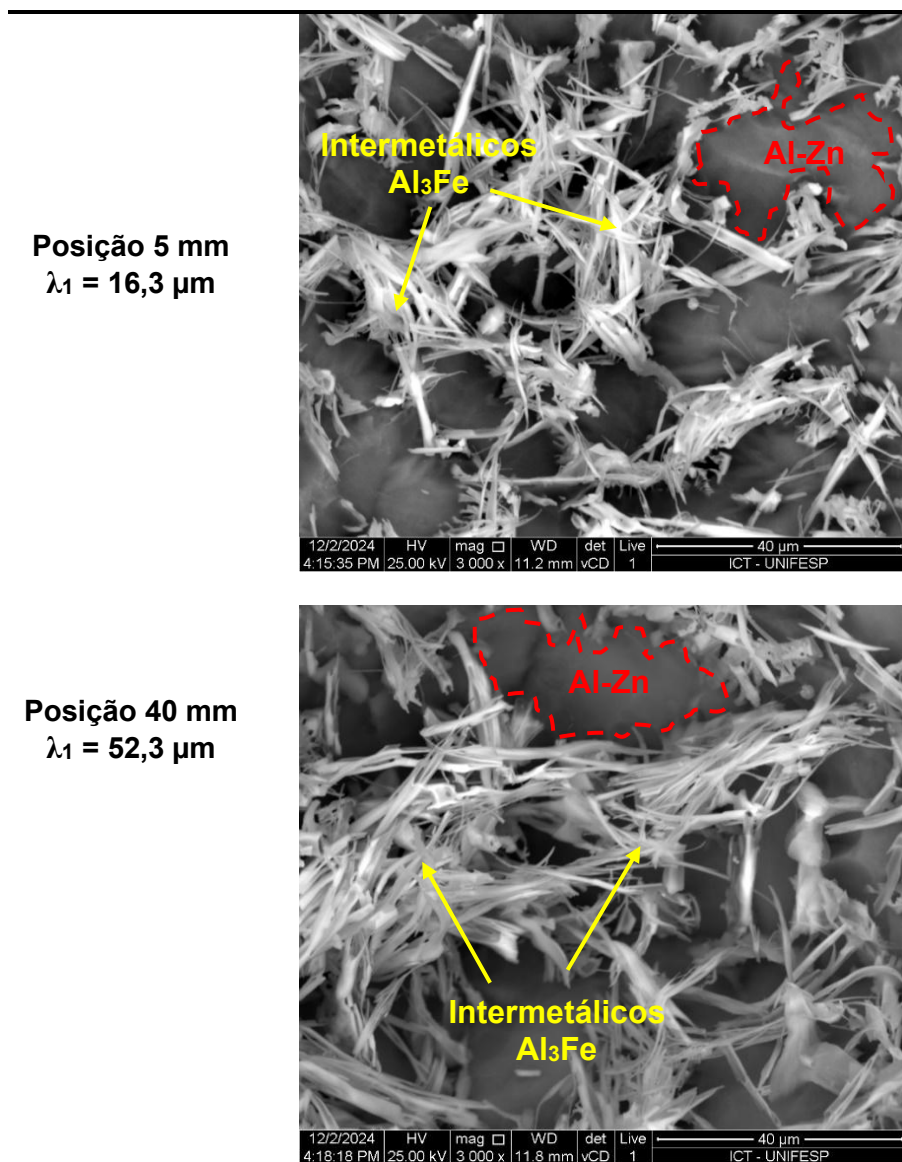


Figura 80 – Intermetálicos da liga Al-5%Zn-1,5%Fe após 120 min de geração de H_2 em solução 1 Molar de NaOH a 30 °C.

Observou-se, nessa análise, que, após os testes de geração de hidrogênio, os compostos intermetálicos Al_3Fe , em formatos de placas e agulhas, permaneceram inalterados, enquanto a matriz rica em alumínio foi consumida. Esse comportamento indica que os compostos atuaram como cátodos frente à matriz, resultando na formação de pilhas microgalvânicas.

Na Tabela 5, estão apresentados os resultados da produção de hidrogênio da liga Al-5%Zn-0,5%Fe, em cada posição e espaçamento dendrítico primário, nas três faixas de temperatura, para o tempo de 120 minutos.

Tabela 5 – Produção de H₂ em mL·g⁻¹·cm⁻² da liga Al-5%Zn-0,5%Fe em 120 minutos

Posição (mm) - λ_1 (μm)	Temperatura		
	30 °C	40 °C	50 °C
5 – 31,9	46,3	81,6	91,1
10 – 43,0	59,9	100,5	115,3
15 – 51,3	74,5	110,8	137,9
20 – 58,2	75,6	115,4	140,5
40 – 78,2	95,3	117,6	143,6

Entre as posições de 5 mm ($\lambda_1 = 31,9 \mu\text{m}$) e 40 mm ($\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$), houve um aumento de 105,8% na produção de hidrogênio à temperatura de 30 °C, de 44,1% a 40 °C e de 57,6% a 50 °C.

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados da produção de hidrogênio da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, em cada posição e espaçamento dendrítico primário, nas três faixas de temperatura, para o tempo de 120 minutos.

Tabela 6 – Produção de H₂ em mL·g⁻¹·cm⁻² da liga Al-5%Zn-1,5%Fe em 120 minutos

Posição [mm] - λ_1 (μm)	Temperatura		
	30 °C	40 °C	50 °C
05 – 16,3	47,1	80,5	93,3
10 – 24,1	61,3	94,3	117,2
15 – 30,4	73,2	102,8	131,7
20 – 35,8	77,5	110,9	136,1
40 – 53,2	93,4	131,4	155,9

Entre as posições de 5 mm ($\lambda_1 = 16,3 \mu\text{m}$) e 40 mm ($\lambda_1 = 53,2 \mu\text{m}$), houve um aumento de 98,3% na produção de hidrogênio à temperatura de 30 °C, de 63,2% a 40 °C e de 67,1% a 50 °C.

Comparando as temperaturas de 50 °C e 30 °C, os aumentos percentuais na produção de hidrogênio nas posições de 5 mm foram muito maiores que os observados na posição de 40 mm. Na liga Al-5%Zn-0,5%Fe, o aumento na posição de 5 mm foi de 97%, enquanto na liga Al-5%Zn-1,5%Fe foi de 98%. Já na posição de 40 mm, o aumento de produção na liga Al-5%Zn-0,5%Fe foi de 51%, e na Al-5%Zn-1,5%Fe, de 67%.

Isso indica que, com o aumento da temperatura, a produção de hidrogênio nas ligas com microestruturas mais refinadas é mais eficiente do que nas mais grosseiras. Esse comportamento está associado à maior resistência à limitação por transferência de massa, que se torna mais intensa a 50 °C.

Como os valores de produção em cada posição — apesar dos diferentes espaçamentos dendríticos — são próximos em todas as faixas de temperatura, pode-se considerar que as produções de hidrogênio das duas ligas são

equivalentes.

Como visto anteriormente nas Figuras 68 e 69, os potenciais de corrosão das duas ligas também são praticamente iguais. Considerando essas informações e a semelhança nos valores de produção de hidrogênio — em diferentes posições e temperaturas, em solução de hidróxido de sódio 1 Molar, durante 120 minutos — conclui-se que o acréscimo de ferro de 0,5% para 1,5% na liga Al-5%Zn não foi suficiente para influenciar significativamente a geração de hidrogênio.

Como pode ser observado nas Figuras 70 a 72, as vazões de hidrogênio (VH) variam com o tempo e, dependendo da temperatura e da microestrutura, apresentam diferentes perfis. Dessa forma, determinar a taxa média da vazão de hidrogênio (ϕ_{med}) é interessante para comparar as produções de hidrogênio entre as duas ligas pesquisadas, nos diversos espaçamentos microestruturais e temperaturas ensaiadas, bem como com ligas de outras pesquisas.

Para isso, utilizou-se a Equação 16, que define a taxa média da função VH no período de tempo do ensaio.

$$\phi_{med} = \frac{1}{t_f - t_o} \int_{t_o}^{t_f} VH. dt \quad (16)$$

Em que:

t_f é o tempo final do ensaio

t_o é o tempo inicial do ensaio

Para exemplificar melhor o cálculo, as taxas médias (ϕ_{med}) foram calculadas pela divisão da geração acumulada de hidrogênio de cada amostra sobre sua área total, massa e o tempo de ensaio de 120 minutos. Os resultados das ligas estão apresentados nas Figuras 81 e 82.

Considerando que apenas três amostras idênticas quanto à microestrutura foram obtidas nos experimentos de solidificação de cada liga, cada uma foi empregada em uma temperatura para geração de H₂, e não há, explicitamente, triplicata por temperatura a fim de gerar uma barra estatística de erro.

Por outro lado, considerando a proximidade entre amostras adjacentes (39 μ m e 43 μ m; 43 μ m e 51 μ m; 51 μ m e 58 μ m; 58 μ m e 78 μ m, no caso da liga com 0,5% em peso de Fe; e 16 μ m e 24 μ m; 24 μ m e 30 μ m; 30 μ m e 35 μ m; 35 μ m e 53 μ m, no caso da liga com 1,5% em peso de Fe), a variabilidade dos

resultados é suficiente para indicar a tendência de variação a partir de um único lingote solidificado.

A produção de outros três lingotes, com a finalidade de obter barras de erro, poderia, ao contrário, introduzir um erro estatístico que inviabilizasse a análise da influência da escala microestrutural em si — como a proposta apresentada.

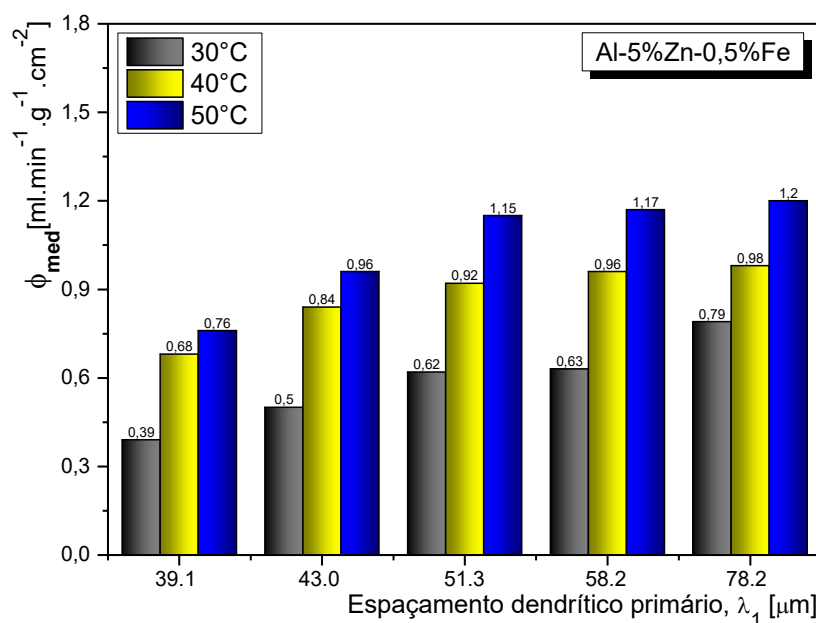


Figura 81 – Taxa média de produção de H₂ da liga Al-5%Zn-0,5%Fe

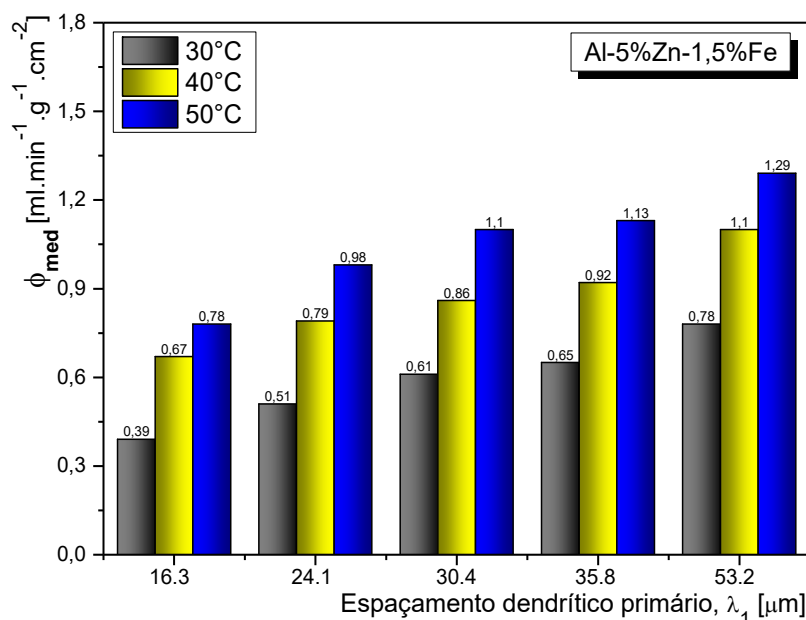


Figura 82 – Taxa média de produção de H₂ da liga Al-5%Zn-1,5%Fe

Os gráficos corroboram o que já foi identificado nas Figuras 73 a 75: uma maior produção de hidrogênio em posições mais afastadas da interface metal/molde, assim como, com o aumento da temperatura de ensaio.

A literatura relata tendências semelhantes para a liga investigada, com resultados selecionados de produção de hidrogênio para ligas Al-Zn, resumidos na Tabela 7, com base na área de superfície inicial das amostras. Na tabela, estão indicadas as taxas correspondentes à microestrutura mais refinada e à mais grosseira. Nota-se que os valores das taxas de geração de hidrogênio obtidos nesta pesquisa são compatíveis com os resultados encontrados em outros trabalhos.

Tabela 7 - Taxas de produção de hidrogênio desta pesquisa e em outros estudos, considerando a área inicial das amostras.

Material	Solução	Produção de Hidrogênio	Referência
		(mL.min ⁻¹ .cm ⁻²) refinada-grosseira	
Al-5%Zn-0,5%Fe	1M NaOH 30 °C	0,20-0,40	Esta pesquisa
	1M NaOH 40 °C	0,35-0,50	
	1M NaOH 50 °C	0,39-0,61	
Al-5%Zn-1,5%Fe	1M NaOH 30 °C	0,20-0,40	
	1M NaOH 40 °C	0,34-0,56	
	1M NaOH 50 °C	0,40-0,66	
Al-5%Zn	1M NaOH	0,23-0,27	Barros (2022)
Al-5%Zn-10%Sn	1M NaOH	1,48-0,79	
Al-5%Zn-20%Sn	1M NaOH	1,08-0,86	
Al-10%Zn-10%Sn	1M NaOH	0,40-0,26	
Al-10%Zn-20%Sn	1M NaOH	0,66-0,51	
Al	4M NaOH	0,09-0,46	Fan e Lu (2015)
Al-1,0%Sn	1M NaOH	0,47-0,35	Konno <i>et al.</i> (2021)
Al-2,0%Sn	1M NaOH	0,30-0,23	
Al-1,0%Fe	1M NaOH	0,39-0,44	
Al-1,5%Fe	1M NaOH	0,36-0,42	

Comparando os resultados deste trabalho com as pesquisas de Barros (2022), com ligas do sistema Al-Zn-Sn, e de Konno *et al.* (2021), com ligas Al-1%Sn e Al-2%Sn, nota-se que houve uma inversão nos resultados das taxas de produção de hidrogênio em relação às microestruturas das amostras. Esses autores identificaram, em suas pesquisas, que as taxas de geração de hidrogênio foram maiores nas posições mais próximas da interface metal/molde, associadas a microestruturas mais refinadas. Por outro lado, nas ligas desta pesquisa, nas três faixas de temperatura ensaiadas, ocorreu o oposto.

Entretanto, Konno *et al.* (2021), ao estudarem as ligas Al-1%Fe e Al-1,5%Fe, e Barros (2022), com a liga Al-5%Zn, verificaram que as maiores produções de hidrogênio ocorreram em microestruturas mais grosseiras, ou seja,

em posições mais afastadas da interface metal/molde.

Barros (2022) representou, por meio das equações de *Hall-Petch*, as ligas do sistema Al-Zn-Sn, relacionando a variação da taxa média de produção de hidrogênio à raiz quadrada inversa do espaçamento entre braços dendríticos primários $(\lambda_1)^{-0,5}$. Contudo, não obteve êxito na representação para a liga Al-5%Zn.

Nesta pesquisa, seguindo o exemplo de Barros (2022) as variações das taxas médias (ϕ_{med}), em função dos espaçamentos dendríticos primários $(\lambda_1)^{-0,5}$, nas três temperaturas ensaiadas, para ambas as ligas, também foram representadas conforme as equações estabelecidas pela relação de *Hall-Petch*, como pode ser observado nas Figuras 83 e 84.

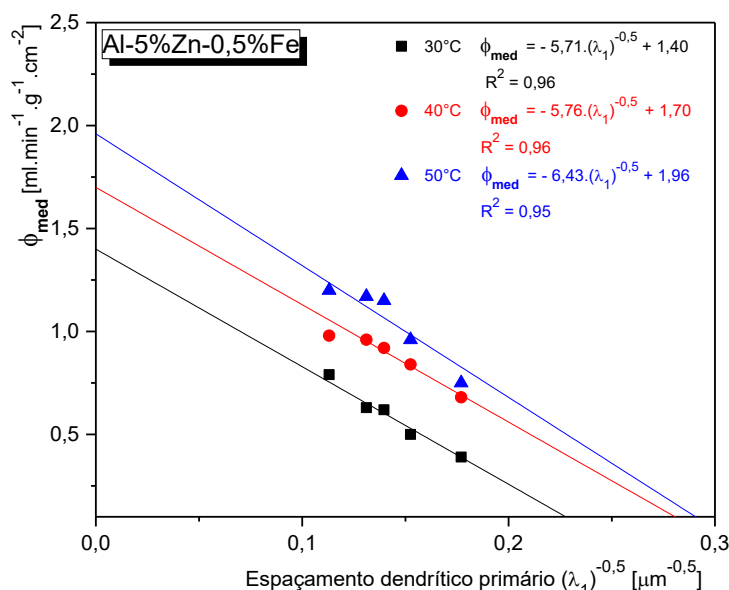


Figura 83 – Taxas médias de produção e espaçamentos dendríticos primários da liga Al-5%Zn-0,5%Fe

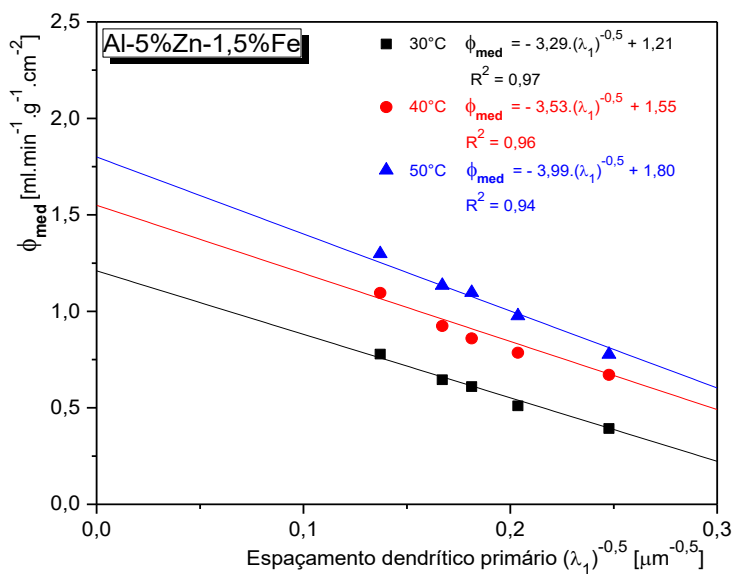


Figura 84 – Taxas médias de produção e espaçamentos dendríticos primários da liga Al-5%Zn-1,5%Fe

Analisando os coeficientes lineares das equações que representam a máxima produção de hidrogênio, nota-se que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe apresenta uma tendência levemente maior para gerar hidrogênio do que a liga Al-5%Zn-1,5%Fe. Exemplificando, na temperatura de 50 °C, a liga com 0,5% Fe tende a ter uma taxa máxima de geração de hidrogênio próxima a 1,96 mL·min⁻¹·g⁻¹·cm⁻², enquanto a liga com 1,5% Fe tende a 1,80 mL·min⁻¹·g⁻¹·cm⁻².

A Figura 85 mostra a relação entre as taxas médias de geração de hidrogênio e a raiz quadrada inversa dos espaçamentos dendríticos primários das duas ligas.

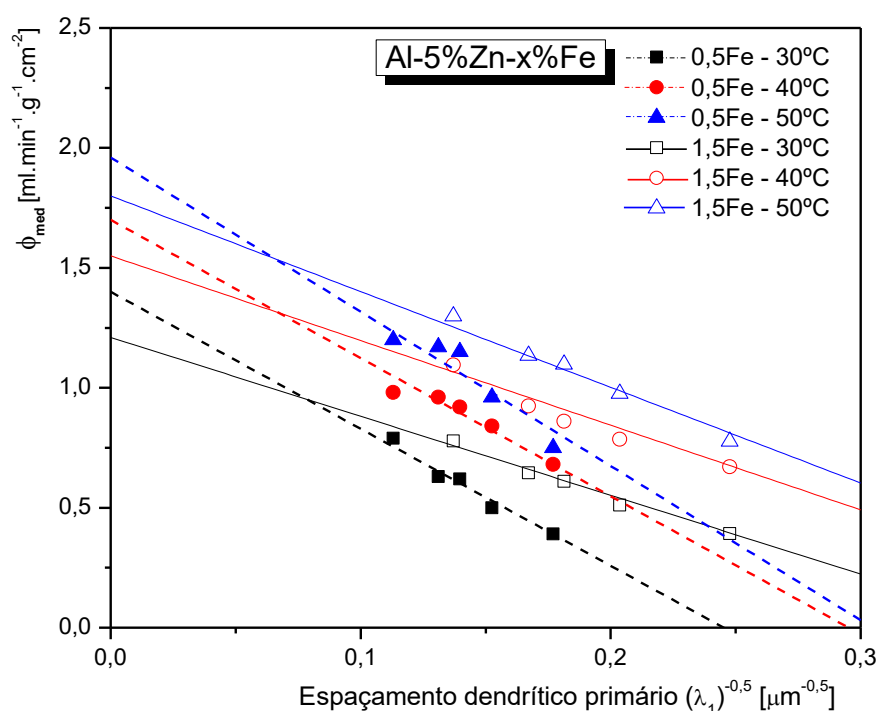


Figura 85 – Comparativo das taxas médias de produção e espaçamentos dendríticos primários das ligas

Observa-se que, com o refinamento da microestrutura, a liga Al-5%Zn-1,5%Fe tende a apresentar uma maior taxa de produção de hidrogênio quando comparada à taxa da liga Al-5%Zn-0,5%Fe, sugerindo que ligas de alumínio podem ser reutilizadas em múltiplos ciclos de reciclagem, mesmo com o aumento da contaminação por ferro.

Com os coeficientes angulares das retas das taxas médias de produção de hidrogênio, vistos nas Figuras 83 e 84, determinaram-se os ângulos das retas das duas ligas nas três temperaturas ensaiadas, os quais estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Ângulos entre as retas das taxas médias de produção de H₂ das duas ligas

Temperatura	Al-5%Zn-0,5%Fe		Al-5%Zn-0,5%Fe		Diferença
	coeficiente angular	ângulo	coeficiente angular	ângulo	
30 °C	-5,71	99,9°	-3,29	106,9°	7,0°
40 °C	-5,76	99,8°	-3,53	105,8°	6,0°
50 °C	-6,43	98,8°	-3,99	104,1°	5,2°

Vê-se na Figura 85 que as inclinações das retas das taxas médias de produção de hidrogênio da liga Al-5%Zn-1,5%Fe são mais atenuadas do que as retas da liga com 0,5% Fe, conforme confirmado pelos ângulos apresentados na Tabela 8. A diferença entre os ângulos das duas ligas diminuiu com o aumento das temperaturas ensaiadas, apresentando valores entre 7,0° e 5,2°.

Como os ângulos de inclinação das retas da liga Al-5%Zn-0,5%Fe apresentaram menor variação que os ângulos da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, é possível que o processo de transferência de massa, que dificulta a produção de hidrogênio, tenha sido maior na liga com 1,5% Fe.

3.4.1. Parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius.

Reescrevendo a Equação 17 na forma logarítmica, tem-se a seguinte equação linearizada:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (17)$$

Inicialmente, é preciso determinar os mecanismos controladores da produção de hidrogênio em termos da conversão de alumínio: a taxa controlada pela reação química e a taxa controlada pela transferência de massa, representadas por (η_{Al}), determinadas respectivamente pelas Equações 18 e 19 (PORCIÚNCULA *et al.*, 2012).

$$\eta_{Al} = K_{RQ} \cdot t \quad (18)$$

Em que:

K_{RQ} é a constante de velocidade para o controle da reação química e t é o tempo.

$$\eta_{Al} = (K_{TM} \cdot t)^{1/2} \quad (19)$$

Sendo:

K_{TM} a constante de transferência de massa

As Equações 18 e 19 apresentam a conversão de alumínio em função do

tempo. A conversão do alumínio é calculada pela razão entre a taxa produzida de hidrogênio para cada liga e a quantidade total que seria obtida no equilíbrio, ou seja, na condição estequiométrica.

Plotando-se a conversão de alumínio em função do tempo, é possível verificar se a etapa controladora da reação é determinada pelo mecanismo da reação química (relação linear) ou pela transferência de massa (relação não linear).

Na Figura 86, foi plotada a relação entre conversão e tempo para a temperatura de 30 °C, com as diferentes posições da liga; e, nas Figuras 87 e 88, essa relação foi apresentada analogamente para as temperaturas de 40 °C e 50 °C.

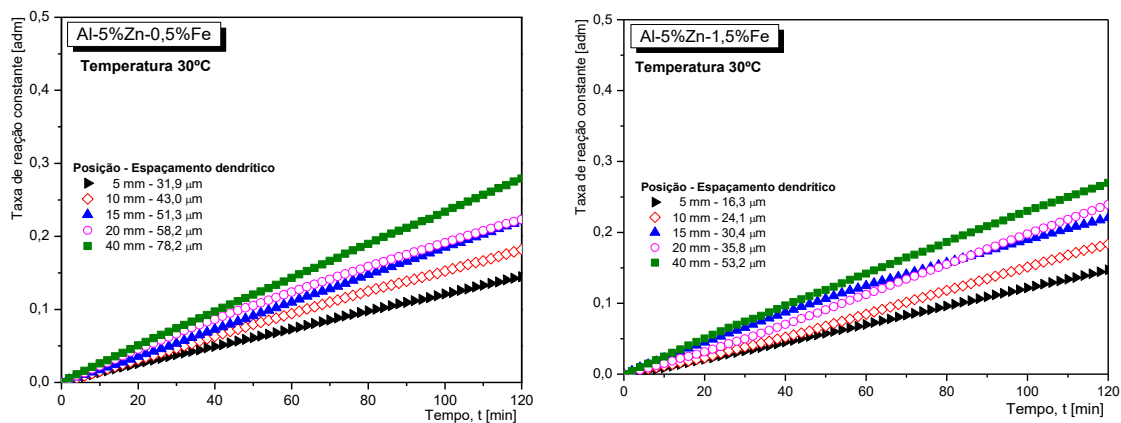


Figura 86 – Conversão da liga de alumínio na temperatura de 30 °C

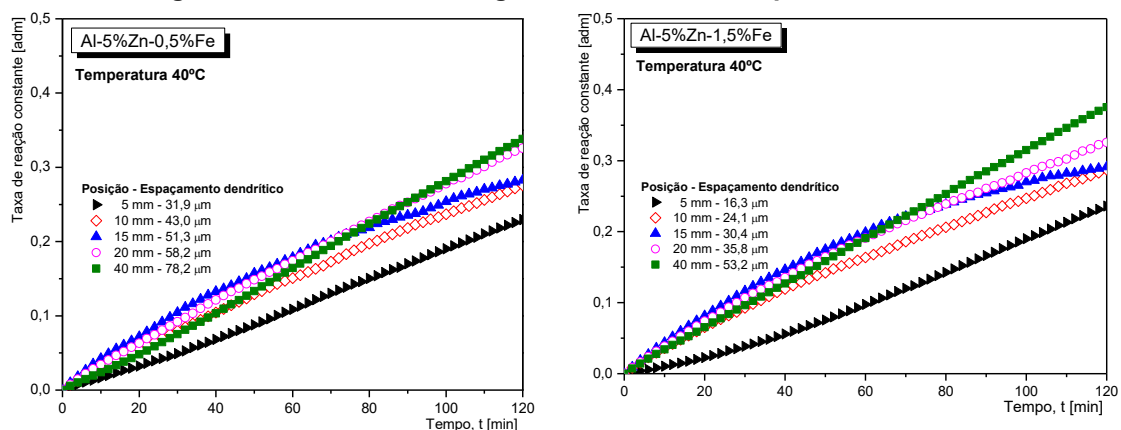


Figura 87 – Conversão da liga de alumínio na temperatura de 40 °C

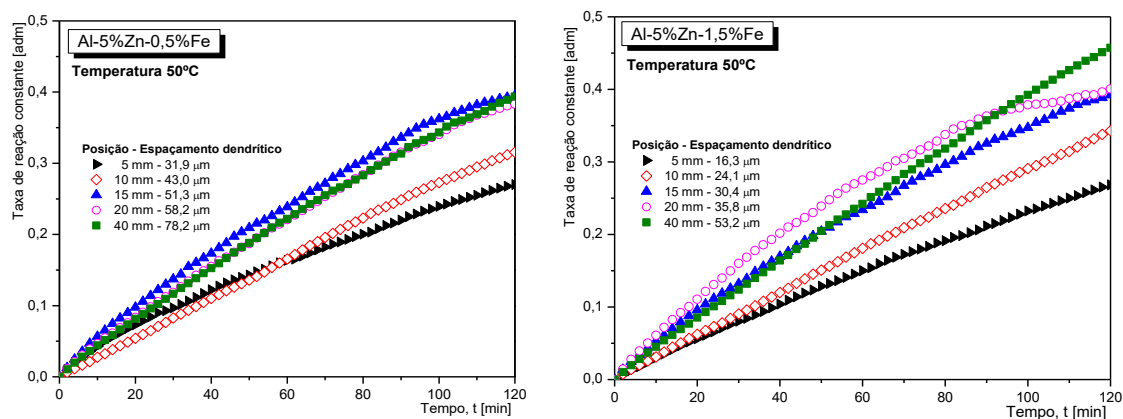


Figura 88 – Conversão da liga de alumínio na temperatura de 50 °C

Na temperatura de 30 °C, as duas ligas tiveram uma relação praticamente linear entre a conversão e o tempo, indicando que a produção de hidrogênio é controlada pela reação química, independentemente das posições.

Nas temperaturas de 40 °C e 50 °C, observou-se o início de uma não linearidade próximo ao tempo final do experimento; no entanto, esse amortecimento na curva não foi significativo a ponto de a transferência de massa interferir predominantemente na taxa de produção de hidrogênio.

Outro ponto observado nas temperaturas de 40 °C e 50 °C refere-se à sobreposição do consumo da liga de alumínio para as posições 15 mm, 20 mm e 40 mm das duas ligas, uma vez que, nessas condições, os espaçamentos dendríticos já não influenciaram na forma como os íons hidroxila interagiram com o alumínio.

Já nas posições 5 mm e 10 mm, a relação continuou praticamente linear.

Nas Tabelas 9 e 10, apresentam-se as constantes de velocidade para o controle da reação química (K_{RQ}) em função da posição e da temperatura.

Tabela 9 – Valores de K_{RQ} em min^{-1} para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe

Temperatura °C	Posição (mm) – Espaçamento dendrítico primário (μm)				
	5 – 31,9	10 – 43,0	15 – 51,3	20 – 58,2	40 – 78,2
30	0,0012	0,0015	0,0019	0,0018	0,0023
40	0,0019	0,0023	0,0023	0,0027	0,0029
50	0,0021	0,0027	0,0033	0,0032	0,0035

Tabela 10 – Valores de K_{RQ} em min^{-1} para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe

Temperatura °C	Posição (mm) – Espaçamento dendrítico primário (μm)				
	5 – 16,3	10 – 24,1	15 – 30,4	20 – 35,8	40 – 53,2
30	0,0013	0,0016	0,0018	0,0021	0,0023
40	0,0019	0,0023	0,0024	0,0026	0,0031
50	0,0022	0,0029	0,0032	0,0033	0,0038

Para o cálculo da constante de velocidade (K), ou constante de velocidade intrínseca — que independe da massa e geometria da peça de alumínio — foi necessário calculá-la a partir da constante de velocidade para o controle da reação química (K_{RQ}), considerando uma geometria cilíndrica da peça, conforme apresentado na Equação 20 (PORCIÚNCULA *et al.*, 2012).

$$K = \frac{K_{RQ} \cdot C_{OH^-}}{\rho_{Al} \cdot R} \quad (20)$$

Em que:

ρ_{Al} é a densidade Molar do alumínio.

Com os valores obtidos da constante intrínseca de velocidade, obtiveram-se os diagramas de *Arrhenius* apresentados nas Figuras 89 e 90.

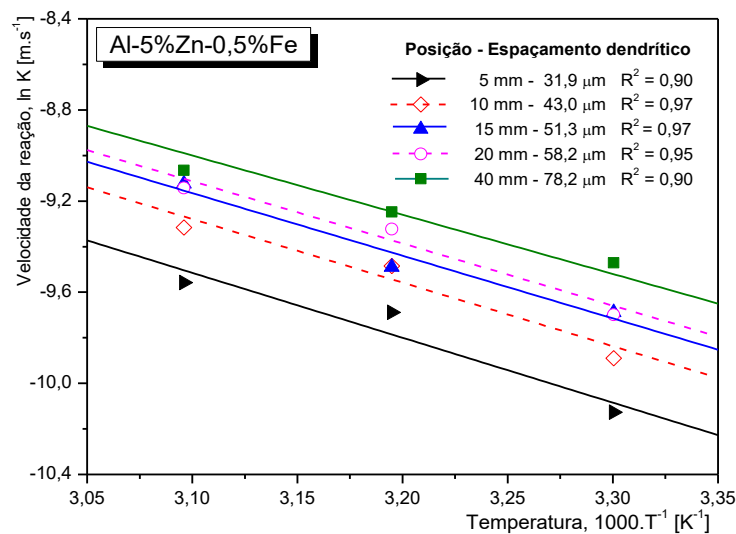


Figura 89 – Diagrama de *Arrhenius* para a reação de produção do hidrogênio da liga Al-5%Zn-0,5%Fe

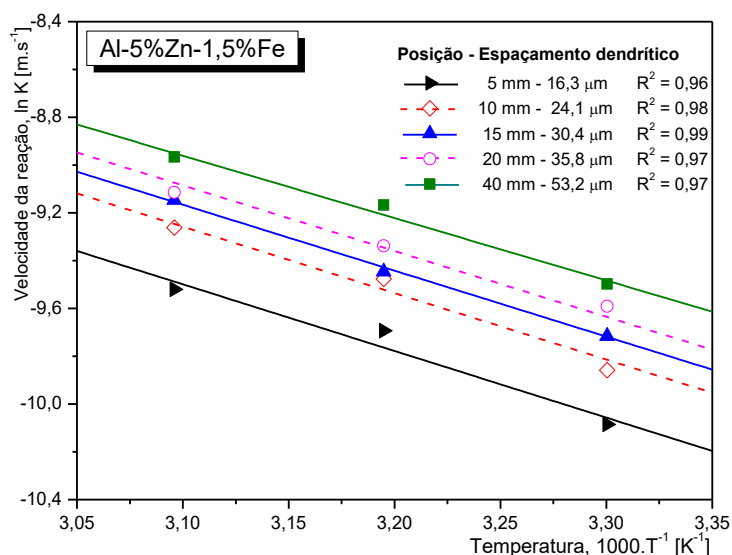


Figura 90 – Diagrama de Arrhenius para a reação de produção de hidrogênio da liga Al-5%Zn-1,5%Fe

Realizando as regressões lineares entre a constante de velocidade (K) e o inverso da temperatura, foram determinados os valores do fator pré-exponencial (K_0) e da energia de ativação (E_a) em função de cada posição/espaçamento, na faixa de temperatura entre 30 °C e 50 °C, apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Fator pré-exponencial e energia de ativação da equação de Arrhenius para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe

Posição (mm) – λ_1 (μm)	K_0	E_a/R	E_a (J/mol)
5 – 31,9	0,507	2.850	23.695
10 – 43,0	0,527	2.790	23.196
15 – 51,3	0,527	2.750	22.864
20 – 58,2	0,517	2.730	22.697
40 – 78,2	0,391	2.600	21.616

Tabela 12 – Fator pré-exponencial e energia de ativação da equação de Arrhenius para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe

Posição (mm) – λ_1 (μm)	K_0	E_a/R	E_a (J/mol)
5 – 16,3	0,440	2.790	23.196
10 – 24,1	0,527	2.780	23.113
15 – 30,4	0,543	2.760	22.947
20 – 35,8	0,571	2.750	22.864
40 – 53,2	0,419	2.610	21.700

Para efeito comparativo, na faixa de temperatura entre 25 °C e 80 °C, em solução de NaOH 5 Molar, Kaya *et al.* (2021) determinaram a energia de ativação das ligas Al-2%Zn-0,1%B e Al-2%Zn-0,5%B como, respectivamente, 25.372 J/mol e 23.526 J/mol, valores bem próximos aos obtidos nesta pesquisa.

Para o alumínio puro, a energia de ativação varia entre 46.000 e 53.000

J/mol (KADER *et al.*, 2022), sendo maior do que as energias de ativação encontradas nas diferentes posições das ligas estudadas.

A redução na energia de ativação (E), com o aumento do espaçamento dos braços dendríticos primários (λ_1), observada nas Tabelas 11 e 12, pode ser atribuída a uma combinação de fatores microestruturais e eletroquímicos.

Microestruturas mais grosseiras, tipicamente encontradas em posições mais distantes da interface metal/molde, tendem a exibir maior segregação interdendrítica e uma maior fração volumétrica de compostos intermetálicos $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (Al_3Fe), conforme confirmado pelas análises de EDS e difração de raios X.

Quando distribuídos ao longo dos contornos de grão, esses intermetálicos formaram células microgalvânicas que promoveram a corrosão localizada da matriz de alumínio. Esse processo aumentou a dissolução anódica do alumínio, aumentando a taxa de reação e, portanto, diminuindo a energia de ativação aparente.

Além disso, o potencial eletroquímico dos intermetálicos ricos em ferro geralmente difere daquele da matriz de alumínio, o que pode acelerar ainda mais os processos de dissolução localizada. Conseqüentemente, quanto maior a presença desses compostos intermetálicos nas regiões mais grosseiras da liga, menor a barreira energética média necessária para iniciar e sustentar a reação. Esse comportamento corrobora as tendências observadas nas Tabelas 11 e 12, sugerindo um papel catalítico indireto das fases intermetálicas no aumento da eficiência da conversão de alumínio em hidrogênio.

Nas curvas de conversão de alumínio obtidas a 50 °C, observou-se um desvio da linearidade nos estágios finais da reação, indicando uma transição de um regime quimicamente controlado para um regime limitado por transferência de massa. Esse comportamento é provavelmente causado pelo acúmulo de produtos de corrosão insolúveis, como $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se depositam na superfície da amostra e dificultam o acesso dos íons OH^- ao alumínio metálico subjacente.

Neste estudo, não foi empregada agitação da solução para isolar os efeitos térmicos e microestruturais na reação. No entanto, reconhece-se que, em aplicações práticas, essa limitação poderia ser mitigada por agitação mecânica ou ultrassônica, ou por refluxo térmico.

Da mesma forma, modificações na composição do eletrólito — como a

redução da viscosidade ou a adição de agentes complexantes — poderiam aumentar a difusão e prevenir a passivação da superfície.

Embora essas estratégias não tenham sido implementadas na fase atual da pesquisa, elas serão consideradas em estudos futuros que visem otimizar sistemas reativos em escala laboratorial e industrial.

3.4.2. Densidades energéticas e exemplos práticos

Para os cálculos das densidades energéticas volumétrica (VED) e gravimétrica (GED) das ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, considerou-se que 1 grama de alumínio gera 1,247 litros de hidrogênio a 25 °C (ILYUKHINA *et al.*, 2012).

Foi utilizado o valor de 142,1 MJ/kg para a densidade energética gravimétrica do hidrogênio (SANTOS e SANTOS, 2005), de 0,08235 kg/m³ para a densidade do hidrogênio a 25 °C (MORADI e GROTH, 2019) e de 2,7 kg/L para a densidade do alumínio (LOSEKANN, 2007). De acordo com os dados, 1 kg de alumínio produz 1,247 m³ ou 0,1026905 kg de hidrogênio.

Os cálculos das densidades energética gravimétrica e volumétrica apresentaram os seguintes resultados: 13,8 MJ/kg e 37,2 MJ/L para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe e 13,6 MJ/kg e 36,8 MJ/L para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe.

Esses valores consideram apenas a energia do hidrogênio liberado e a massa/volume da liga Al-Zn-Fe.

A Figura 91 compara essas densidades de energia com alguns combustíveis e elementos químicos.

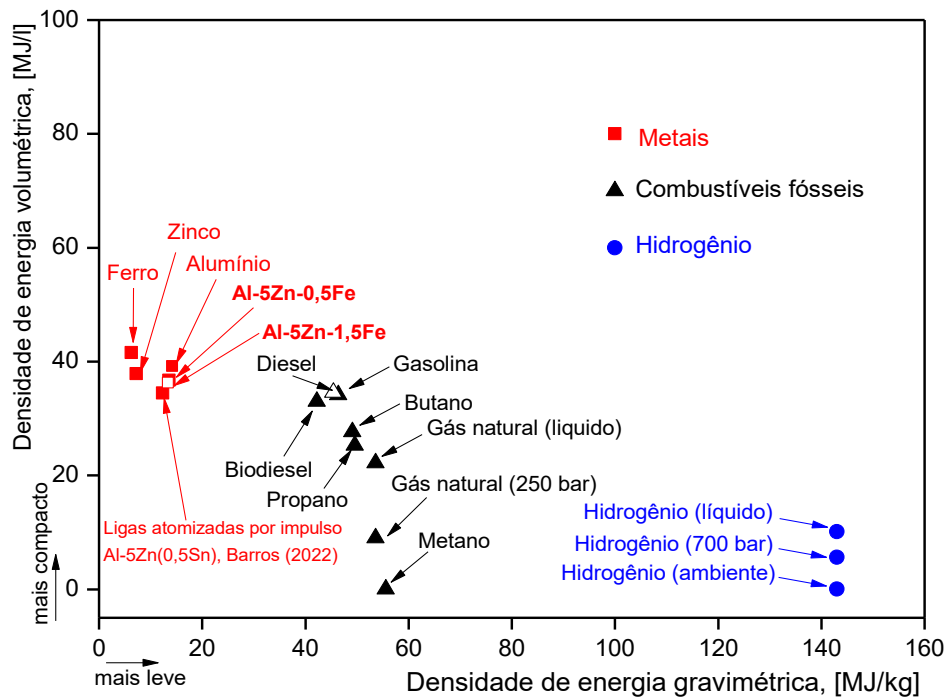


Figura 91 - Densidades de energia gravimétrica e volumétrica para vários compostos
 Fonte: Kobayashi *et al.*, 2019; Zbotek, 2025; Bergthorson *et al.*, 2017 (modificado)

Como exemplo de aplicação prática, foi realizada uma simulação utilizando a liga Al-5%Zn-0,5%Fe para abastecer um cartucho de hidrogênio do automóvel *Mirai* da *Toyota*.

Para isso, foram utilizadas as produções de hidrogênio da liga na posição 40 mm, nas três temperaturas ensaiadas, ou seja, 30 °C, 40 °C e 50 °C, conforme mostrado na Figura 92.

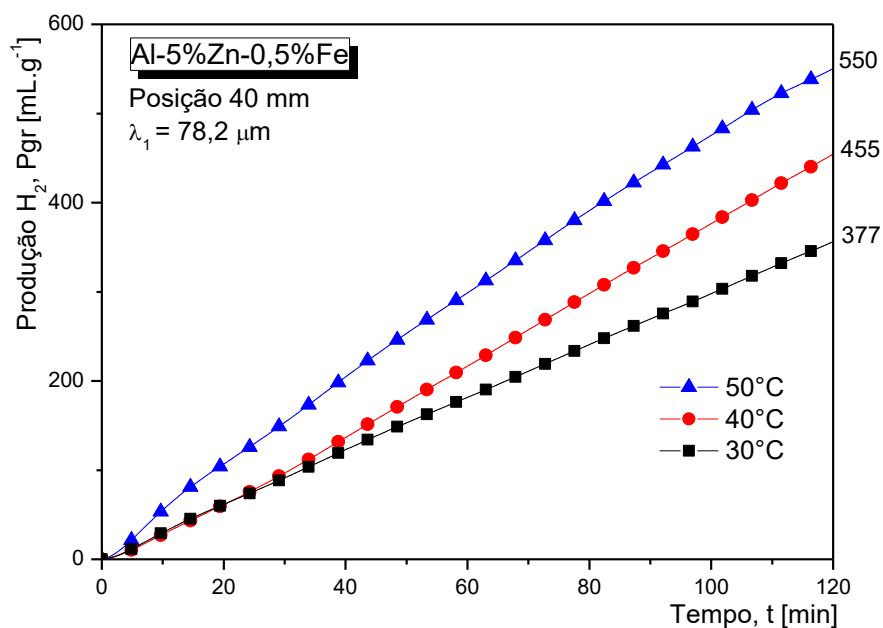


Figura 92 – Produção de hidrogênio da posição 40 mm ($\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$) da liga Al-5%Zn-0,5%Fe

Da Figura 92, extraiu-se as produções de hidrogênio da liga Al-5%Zn-0,5%Fe em 120 minutos, com os seguintes valores: 550 mL·g⁻¹ em 50 °C, 455 mL·g⁻¹ em 40 °C e 356 mL·g⁻¹ em 30 °C.

Com 1 kg da liga, é possível produzir hidrogênio com as seguintes vazões: 4.583 mL/min em 50 °C, 3.792 mL/min em 40 °C e 2.967 mL/min em 30 °C.

Um cartucho automável *Mirai* da *Toyota* tem volume interno de 4,7 litros e pode armazenar, a uma temperatura de 32 °C, um total de 161 gramas, ou 0,161 kg, de hidrogênio a uma pressão de 525 bar (INSIDEEVS, 2025 B).

Como exemplo, na temperatura de 25 °C, a densidade do hidrogênio é de 0,08235 g/L (MORADI e GROTH, 2019), e 161 gramas de hidrogênio correspondem a 1.955 litros do gás.

Utilizando-se 1 kg da liga Al-5%Zn-0,5%Fe, foi possível determinar os tempos de produção da massa de hidrogênio do cartucho do automóvel nas três temperaturas desta pesquisa.

Os resultados podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13 – Tempo de abastecimento de um cartucho do automóvel *Mirai* da *Toyota*

Temperatura °C	Produção de H ₂		Tempo de abastecimento h
	mL/min	L/h	
30	2.967	178,0	10,9
40	3.792	227,5	8,5
50	4.583	275,0	7,1

O hidrogênio é um gás que deve ser manipulado com cuidado para prevenir explosões, devido à sua alta inflamabilidade. É um gás difícil de liquefazer por ser muito leve e ter ponto de ebulição em 20 K, o que torna sua armazenagem complexa, por exigir tanques mais resistentes às pressões. Estão sendo realizadas pesquisas para que a geração do hidrogênio se realize em células de combustíveis no local de consumo (*in situ*), utilizando a quantidade necessária do gás para atender à demanda de energia (PORCIÚNCULA, 2013).

Nos últimos anos, diversos geradores de hidrogênio baseados na reação de hidrólise de alumínio foram desenvolvidos, utilizando hidróxido de sódio como catalisador. Martinez *et al.* (2005, 2007) construíram um gerador utilizando latas de refrigerante de alumínio e solução de hidróxido de sódio para gerar hidrogênio, que foi produzido a partir de uma reação química espontânea, de forma fácil e com custo relativamente baixo. Posteriormente, o hidrogênio obtido, de alta

pureza, foi usado em uma célula comercial de combustível PEM (membrana de troca de prótons) para produzir eletricidade.

Jung *et al.* (2008) projetaram um protótipo de gerador de hidrogênio baseado na reação de pó de alumínio e água, utilizando hidróxido de sódio como catalisador. No trabalho, um micro reator foi projetado para acomodar a reação de geração de hidrogênio, voltada para aplicações em células a combustível portáteis.

Eom, Cho e Kwon (2011) estudaram a geração de hidrogênio sob demanda a partir da hidrólise de ligas de Al-Fe, com envio direto do hidrogênio gerado a uma célula de combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC). Estudaram duas ligas Al-1%Fe, uma em folha normalizada em peso e outra em forma cúbica. Concluíram que a liga Al-1%Fe em folha é uma fonte mais adequada para fornecer hidrogênio diretamente a uma PEMFC.

Segundo Cassanelli (2016), uma das aplicações do hidrogênio gerado por alumínio e água é em células compactas, como o “*Horizon MiniPak*” da empresa *Horizon* (2010), para uso pessoal e em veículos movidos por motores elétricos, contribuindo de maneira significativa na redução do consumo e da poluição.

A geração de hidrogênio pela reação de alumínio ou suas ligas com água se dá de maneira simples, segura e econômica. Quando um gerador de hidrogênio é utilizado para alimentar uma célula combustível, é necessário que a vazão de hidrogênio seja controlável e com resposta precisa à demanda.

Atualmente, os estudos indicam que é viável a construção de células combustíveis alimentadas por geradores de hidrogênio; no entanto, existem dificuldades para projetar e fabricar geradores sob demanda. Como o alumínio está no estado sólido, a sua quantidade para a geração de hidrogênio não é fácil de se controlar com precisão. Geralmente, a reação de geração de hidrogênio ocorre na superfície do alumínio, e o subproduto da hidrólise cobre essa superfície e, conseqüentemente, impede que a reação prossiga continuamente. Outro fator importante é a liberação de calor associada à reação de hidrólise. Se não houver medidas suficientes para a troca de calor, uma reação explosiva poderá ocorrer. Portanto, é essencial resolver essas questões de engenharia antes que um gerador de hidrogênio à base de alumínio, utilizado em um sistema célula combustível, se torne possível (HUANG, 2013).

Resolvidas as questões técnicas, a produção de hidrogênio utilizando

ligas de alumínio é uma forma promissora para aplicações compactas, como em dispositivos portáteis, veículos ou microssistemas de energia, além das vantagens de segurança, baixo custo e ausência de agressão ao meio ambiente.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe foram solidificadas em regime transiente ascendente, tiveram suas microestruturas caracterizadas e passaram por experimentos de produção de hidrogênio. Com os resultados, foi possível chegar às seguintes conclusões:

a) Nas mesmas condições de fusão e solidificação, devido à melhoria do contato térmico gerada pela quantidade superior de ferro, a taxa de resfriamento da liga Al-5%Zn-1,5%Fe foi superior à da liga Al-5%Zn-0,5%Fe.

b) Em condição transiente de solidificação, verificou-se que, nas duas ligas, os espaçamentos dendríticos aumentaram com a diminuição da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento, o que foi quantificado em termos cinéticos pela determinação das energias de ativação para cada posição, as quais diminuíram conforme o aumento do espaçamento dendrítico.

c) O ferro, em ambas as ligas, formou o intermetálico $Al_{13}Fe_4$ nos contornos dos grãos. Por ser catódico em relação ao interior anódico do grão, predominantemente de alumínio com zinco em solução sólida, criou-se uma pilha galvânica que iniciou a corrosão por pite.

d) Na liga Al-5%Zn-0,5%Fe, entre as posições 5 mm ($\lambda_1 = 31,9 \mu\text{m}$) e 40 mm ($\lambda_1 = 78,2 \mu\text{m}$), houve um aumento de 105,8% na produção de hidrogênio na temperatura de 30 °C, 44,1% em 40 °C e 53,6% em 50 °C.

e) Na liga Al-5%Zn-1,5%Fe, entre as posições 5 mm ($\lambda_1 = 16,3 \mu\text{m}$) e 40 mm ($\lambda_1 = 53,2 \mu\text{m}$), houve um aumento de 98,3% na produção de hidrogênio na temperatura de 30 °C, 63,2% em 40 °C e 67,1% em 50 °C.

f) As equações de *Hall-Petch* mostram que a liga Al-5%Zn-0,5%Fe tende a ter uma taxa máxima de geração de hidrogênio levemente maior que a taxa máxima da liga Al-5%Zn-1,5%Fe, com os valores respectivamente iguais a $1,96 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $1,80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

g) Com o aumento da temperatura, houve uma maior produção de

hidrogênio. Entre 30 °C e 50 °C, o aumento na posição 5 mm foi de 97% para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe e 98% para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe. Já na posição 40 mm, o aumento foi de 51% para a liga Al-5%Zn-0,5%Fe e 67% para a liga Al-5%Zn-1,5%Fe.

h) Com o maior refinamento das microestruturas, a liga Al-5%Zn-1,5%Fe tende a apresentar uma maior taxa de produção de hidrogênio quando comparada à taxa da liga Al-5%Zn-0,5%Fe, sugerindo que ligas de alumínio podem ser reutilizadas em múltiplos ciclos de reciclagem, mesmo com o aumento da contaminação por ferro.

i) As retas das taxas médias de produção de hidrogênio em função dos espaçamentos dendríticos primários da liga Al-5%Zn-1,5%Fe apresentaram atenuações entre 7,0° e 5,2° em relação às retas da liga Al-5%Zn-0,5%Fe.

j) As energias de ativação das microestruturas mais refinadas de ambas as ligas foram maiores do que nas microestruturas mais grosseiras, devido a estas possuírem maiores quantidades de alumínio disponíveis para interação com os íons hidróxido da solução, favorecendo a produção de hidrogênio.

k) Nos ensaios com temperaturas acima de 30 °C, a grande disponibilidade de alumínio formou uma camada passivadora resistente na interação entre os íons hidróxido e o alumínio, iniciando uma transição do controle do mecanismo da reação química para o mecanismo de transferência de massa.

4.1. Trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos, nas discussões realizadas e nas conclusões deste trabalho, sugerem-se as seguintes investigações futuras:

a) Avaliar o comportamento térmico da reação de produção de hidrogênio, em solução de NaOH 1 Molar, utilizando as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, em faixas de temperatura superiores a 50 °C e inferiores a 30 °C, com o objetivo de compreender os limites térmicos de eficiência do sistema.

b) Investigar a influência de microestruturas mais refinadas ($\lambda_1 < 15 \mu\text{m}$) na produção de hidrogênio, em solução de NaOH 1 Molar, nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C, para as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

c) Investigar a influência de microestruturas mais grosseiras ($\lambda_1 > 225 \mu\text{m}$) na produção de hidrogênio, em solução de NaOH 1 Molar, nas temperaturas de

30 °C, 40 °C e 50 °C, para as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe.

d) Realizar testes de produção de hidrogênio com as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe em diferentes eletrólitos aquosos 1 Molar, como soluções de NaCl e KOH, avaliando o desempenho nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

e) Analisar o efeito da variação da molaridade da solução de NaOH na produção de hidrogênio, utilizando as ligas Al-5%Zn-0,5%Fe e Al-5%Zn-1,5%Fe, com avaliação do desempenho nas temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

REFERÊNCIAS

ABAL (Associação Brasileira do Alumínio). **Bauxita no Brasil**. Disponível em <https://www.abal.org.br/downloads/ABAL_Relatorio_Bauxita_2017_1.pdf>. Acessado em 12/08/2025.

ABBASSI, K.R; SHAHBAZ, M.; ZHANG, J.; IRFAN, M.; ALVARADO, R. **Analyze the environmental sustainability factors of China: the role of fossil fuel energy and renewable energy**. *Renew Energy*, 187: 390–402, 2022.

AKIMOV, G.V. **Théorie et méthodes d'essais de la corrosion des métaux**. Dunod, Paris, p. 73, 1957

AMBERCHAN, G.; LOPEZ, I.; EHLKE, B.; BARNETT, J.; BAO, N.Y.; ALLEN, A.L.; SINGARAM, B.; OLIVER, S.R. **Aluminum nanoparticles from a Ga–Al composite for water splitting and hydrogen generation**. *ACS Applied Nano Materials*, 5, 2636-2643, 2022.

ANAND, C.; CHANDRAJA, B.; NITHIYA, P. ; AKSHAYA, M.; TAMIZHDURAI, P.; SHOBA, G.; SUBRAMANI, A.; KUMARAN, R.; YADAV, K.K.; GACEM, A.; BHUTTO, J.K.; ALRESHIDI, M.A.; ALAM, M.W. **Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications**. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 111, Pages 319-341, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.257>

ANDERSEN, E.R.; ANDERSEN, E.J. **Method for producing hydrogen**. U.S. Patent 6,506,360. Assignee: None listed, 2003.

ARCHANA, S.R.; ARUN, P.S.; SREELEKSHMI, B.R. **Tuning of CeO₂–MnO₂ nanocomposite in Al–Zn alloy matrix for effective activation**. *Materials Science and Engineering: B*, 2020. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114768

ASKELAND, D.R.; WRIGHT, W.J. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2014

ASM METALS HANDBOOK. **Alloy phases diagram**. Vol 03, 1992.

ATILHAN, S.; PARK, S.; EL-HALWAGI, M.M.; ATILHAN, M.; MOORE, M.; NIELSEN, R.B. **Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry**. Current Opinion in Chemical Engineering. Science Direct, 2021.

ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 6th Ed., Oxford University Press, 1998.

BAHADORAN, A.; LIU, Q.; RAMAKRISHNA, S.; SADEGHI, B.; DE CASTRO, M.M.; CAVALIERE, P.D. **Hydrogen production as a clean energy carrier through heterojunction semiconductors for environmental remediation**. Energies, 15, 3222, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15093222>

BARROS, A.S. **Efeitos da microestrutura de solidificação no desempenho de geração de hidrogênio de ligas Al-Zn-Sn**. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2022.

BARROS, A.S.; CRUZ, C.B.; KONNO, C.; CONDE, A.; HENEIN, H.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. **Tailoring the hydrogen production behavior of Al-Zn-Sn alloys through their as-solidified microstructures**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 76, p. 44-61, 2024.

BARROS, A.S.; CRUZ, C.B., GARCIA, A.; CHEUNG, N. **Microestrutura de solidificação e comportamento de corrosão da liga ternária Al-9%Sn-5%Zn**. 50º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, parte integrante da ABM Week 2019. São Paulo-SP, Brasil, 2019.

BAZZI, G.D. **Estudo de revestimentos à base de ligas de Fe e Al**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2008.

BECK FILHO, E.F; BERTELLI, F. **Modelagem numérica do processo de lingotamento contínuo horizontal de tarugos de cobre**. Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil. Anais do Encontro Nacional de Pós-Graduação – VIII ENPG Vol.3 Página 307. ISSN: 2594-6153, 2019.

BERGTHORSON, J. M.; YAVOR, Y.; PALECKA, J.; GEORGES, W.; SOO, M.; VICKERY, J; GOROSHIN S.; FROST, D.L.; HIGGINS, A. J. **Metal-water combustion for clean propulsion and power generation**. Applied Energy, v. 186, p. 13-27, 2017.

BERNARDES, C.J. **Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional**. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.

BERTELLI, F. **Modelagem numérica e análise experimental de parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação radial de ligas binárias**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2012.

BEZERRA, D.J. **Modelagem numérica bidimensional da solidificação no processo de lingotamento contínuo de geometrias cartesianas e cilíndricas**. 205 fls. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2016

BICÁKOVÁ, O.; STRAVA, P. **Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness**. International Journal of Hydrogen Energy. Praga. Vol. 37, pp. 11563–11578, 2012.

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R.G. **Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys**. Journal of The Electrochemical Society, 152 B140, 2005. <https://doi.org/10.1149/1.1869984>.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J.S. **Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys**. Metallurgical and Materials Transactions B. Vol. 28B, p. 651, 1997.

BOWER, T.F.; FLEMINGS, M.C. **Formation of chill zone in ingot solidification**. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. Vol. 239, p. 216, 1967.

BRITO, C.C. **Parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação transitória de ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e correlação com resistências mecânica e à corrosão**. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2016.

BRITO, C.C.; VIDA, T.; FREITAS, E.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J.E.; GARCIA, A. **Cellular/dendritic arrays and intermetallic phases affecting corrosion and mechanical resistances of an Al-Mg-Si alloy**. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 673:220-30, 2016.

BROWN, T.L.; LEMAY, E.H.; BURSTEN, B.E. **Química, a ciência central**. Pearson Prentice Hall, 9ª Edição. São Paulo-SP, 2005.

BUCHHEIT, R.G. **A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys**. Journal of the Electrochemical Society. Pennington. Vol. 142, n. 11, pp. 3994–3996, 1995.

CABRAL, E.R.; MANNHEIMER, W.A. **Galvanização. Sua aplicação em equipamento elétrico**. Rio de Janeiro. Livro Técnico S/A, 1979.

CABRELON, M.D.; ZAUBERAS, R.T.; BOSCHI, A.O. **Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO₄ via reação em estado sólido**. Cerâmica 53, 83-88, 2007.

CAMPOS FILHO, M.P.; DAVIES, G.J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1978.

CANTÉ, M.V., LIMA, T.S.; BRITO, C.; GARCIA, A.; CHEUNG, N.; SPINELLI, J.E. **An Alternative to the recycling of Fe-contaminated Al-7Si-Mg alloys via multiple regression**. Journal of Sustainable Metallurgy, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s40831-018-0188-y>

CARDARELLI, F. **Materials Handbook – A concise desktop reference**. 2ª edição, 2000.

CASSANELLI, L.G.T. **Desenvolvimento de um reator de hidrogênio, por meio da reação entre alumínio e água para alimentação de uma célula combustível**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos-SP, 2016.

CHAI, Y.J.; MENG, H.X.; JIA, Y.Y.; SHEN, J.; HUANG, Y.M.; WANG, N. **Hydrogen generation by aluminum corrosion in cobalt (II) chloride and nickel (II) chloride aqueous solution**. Energy. Vol. 68, pp. 204-209, 2014.

CHALLIWALA, M.S.; GHOURI, M.M.; LINKE, P.; EL-HALWAGI, M.M.; EL-BASHIR, N.O. **A combined thermo-kinetic analysis of various methane reforming technologies: comparison with dry reforming**. Journal of CO₂ Utilization, 2017.

CHANG, S.; STEFANESCU, D.M. **A model for macrosegregation and its application to Al-Cu castings**. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 27A, pp. 2708–2721, 1996.

CIMM. **Estrutura do lingote. Desenvolvimento da macroestrutura**. Disponível em: https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3682-estrutura-do-lingote. Acessado em 11/01/2023.

COSTA, L.V. **A reciclagem do alumínio: caminho para o desenvolvimento sustentável**. Monografia (Engenharia de Produção). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2022.

COSTA, T.A.P.S. **Microestruturas de solidificação e resistência ao desgaste de ligas monotéticas Al-Bi-Sn**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2016

CONCEIÇÃO, M.O.T. **Estudo dos catalisadores à base de Nb e cloretos de V, Nb, Zr ao MgH₂ para uso como armazenadores de hidrogênio**. Tese de Doutorado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UFRJ/ COPPE. Rio de Janeiro-RJ, 2014.

CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI, K.; SILVA, D.O.; OLIVEIRA, W. **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. Química Nova. Vol. 25, n. 3, pp. 490-498, 2002.

CRUZ, F.E. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação energética e custo de produção**. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

CRUZ, K.A.S. **Microestrutura de solidificação, resistência mecânica e ao**

desgaste de ligas Al-Sn e Al-Si. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 186p. Tese, 2008.

D'AMORE-DOMENECH, R.; LEO, T.J. **Sustainable hydrogen production from offshore marine renewable farms: techno-energetic insight on seawater electrolysis technologies.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019.

DANTAS, P.P. **Caracterização de ligas hipereutéticas de Al-Ni solidificadas unidirecionalmente,** 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia). Faculdade Gama. Universidade de Brasília. Brasília-DF, 2014.

DAVIES, J.; DU PREEZ, S.P.; BESSARABOV, D.G. **The hydrolysis of ball-milled aluminum–bismuth–nickel composites for on-demand hydrogen generation.** Energies, 15, 2356, 2022.

DAVIS, J.R. **Aluminum and aluminum alloys.** 6ª Ed. Ohio. ASM International, 784 p., 2007.

DAVIS, J.R. **Corrosion: understanding the basics.** ASM International, 2000.

DE SÁ, V.; CAMAROTAN, M.C.; FERREIRA-LEITÃO, V.S. **Produção de hidrogênio via fermentação anaeróbia: aspectos gerais e possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais brasileiros.** Química Nova, Vol. 37, pp. 857-867, 2014.

DEUTSCHLAND.DE. **Mobilidade com hidrogênio.** Disponível em <<https://www.deutschland.de/pt-br/topic/meio-ambiente/motores-a-hidrogenio-para-onibus-trens-e-carros-na-alemanha>>. Acessado em 02/09/2024.

DEXTER, S. **Localized corrosion.** Corrosion (13), p.104, 1987.

DINCER, I. **Green methods for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 2, p. 1954-1971, 2012.

DU PREEZ, S.P.; BESSARABOV, D.G. **The effects of bismuth and tin on the mechanochemical processing of aluminum-based composites for hydrogen generation purposes.** International Journal of Hydrogen Energy, 44, 21896-21912, 2019.

EMREGÜL, K.C.; AKSÜT, A.A. **The behaviour of aluminum in alkaline media.** Corrosion Science, v. 42, pp. 2051-2067, 2000.

EOM, K.; CHO, E.; KWON, H. **Feasibility of on-board hydrogen production from hydrolysis of Al–Fe alloy for PEMFCs.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 19, pp. 12338-12342, 2011.

EOM, K.; KIM, M.; OH, S.; CHO, E.; KWON, H. **Design of ternary Al–Sn–Fe alloy for fast on-board hydrogen production, and its application to PEM fuel cell.** International Journal of Hydrogen Energy, 36, 11825-11831, 2011.

ESKIN, D.G. **Conversion of Aluminum to Hydrogen: A Metallurgical Point of View**. *Advanced Engineering Materials*. Volume 26, Issue 23, 2024. <https://doi.org/10.1002/adem.202401125>

ESPÓSITO, I.M. **Caracterização e cinética de recristalização da liga de alumínio 6063 após tratamento termomecânicos**. Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 2006.

EVANS, U.R. **An introduction to metallic corrosion**. Edward Arnold, 3rd Ed. London, 1981.

FAN, L.; LU, H. **The effect of grain size on aluminum anodes for Al–air batteries in alkaline electrolytes**. *Journal of Power Sources*, v. 284, p. 409-415, 2015.

FEITOSA, E.S.F. **Desenvolvimento de correlações entre microestrutura de solidificação e resistências ao desgaste e à corrosão**. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas-SP, 2013.

FERDIAN, D.; PRATESA, Y.; TOGINA, I.; ADELIA, I. **Development of Al-Zn-Cu alloy for low voltage aluminum sacrificial anode**. *Advances in Material & Processing Technologies Conference*. *Procedia Engineering*. Vol. 184, pp. 418 – 422, 2017.

FERDIAN, D.; YUDHA, D.R.; ARIO, M.W.; YUNITA, T.; SULISTIJONO, S. **Efficiency and characterization study of low voltage current sacrificial anode on Al-Zn-Cu and Al-Zn-Si alloy**. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 541, 2019

FERREIRA, I.L. **Análise numérica, analítica e experimental da macrossegregação inversa na solidificação**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2004.

FERREIRA, L.A.; COSTACURTA, R.F.; ALBERTI, S.M.; ZDEBSKY, S.R. **Curso de formação de operadores de refinaria. Química Aplicada. Corrosão**. Curitiba-PR, 2002.

FREITAS, E.S.; CRUZ, C.B.; BERTELLI, F.; GARCIA, A. **Comportamento frente à corrosão de uma liga fundida Al-3%Zn-1%Mg em solução de NaCl**. *Intercorr2018_225*, 2018.

FREITAS, E.S.; OSÓRIO, W.R.; SPINELLI, J.E.; GARCIA, A. **Mechanical and corrosion resistances of a Sn–0.7wt.%Cu lead-free solder alloy**. *Microelectronics Reliability*. Vol. 54(6-7):1392-400, 2014 (A).

FREITAS, E.S.; SILVA, A.P.; SPINELLI, J.E.; CASTELETTI, L.C.; GARCIA, A. **Inter-relation of microstructural features and dry sliding wear behavior of monotectic Al–Bi and Al–Pb alloys**. *Tribology Letters*. Vol. 55(1):111-20, 2014 (B).

GALVELE, J.R.; FRANKENTHAL, R.P.; KRUGER, J. **Passivity of metals**. The Electrochemical Society, 1978.

GARCIA, A. **Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades de correntes**. Projeções. Vol. 23, pp. 13-32, 2005.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo. Ed. Unicamp, 2ª edição, 2007.

GARCIA, A.; PRATES, M. **Mathematical model for the unidirectional solidification of metals I: cooled molds**. Metallurgical transactions, Vol. 98, pp. 449-452, 1978.

GARCIA, L.R. **Microestrutura de solidificação e propriedades mecânicas de ligas Sn-Zn para soldagem e recobrimento de superfícies**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Campinas. Campinas-SP, 2008

GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E.; KIRCHAIN, R. **Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies**. Resources Conservation and Recycling, vol. 58, p. 79–87, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010>

GENTIL, V. **Corrosão**. Livros Técnicos e Científicos, 6ª Ed. Rio de Janeiro, 2011.

GIRARD, C.K.T. **Modelagem e simulação da solidificação direcional vertical ascendente de ligas binárias: solução via método das linhas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará. Belém-PA, 2015.

GREENBERG, M.I.; VEARRIER, D. **Exposição a ácido fluorídrico**. Manual MSD - versão para profissionais da saúde. Disponível em <https://www.msmanuals.com/pt/profissional/t%C3%B3picos-especiais/medicina-do-trabalho-e-ambiental/exposi%C3%A7%C3%A3o-a-%C3%A1cido-fluor%C3%ADrico>, 2022. Acessado em 02/05/2025.

GOMES, L.G. **Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu**. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2012.

GOMES NETO, E.H. **Hidrogênio, evoluir sem poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Brasil H₂ Fuel Cell Energy, 2005.

GOULART, P.R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2005.

GOULART, P.R.; SPINELLI, J.E.; OSÓRIO, W.R.; GARCIA, A. **Mechanical**

properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings. *Materials Science and Engineering A*, v. 421, p. 245-253, 2006.

GOULART, P.R. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al – Fe e correlação com propriedades mecânicas.** 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.

GU, Q.; ZHANG, Y.; CHEN, D.; ZHANG, L.; XU, J.; ZHANG, C.; MENG, S.; WANG, E. **Direct Hydrogen Production Promoted by Laser-Induced Water Plasma.** *Nano Letters*, Vol 14, Issue 9, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c02996>.

GULLIVER, G.H. **The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys.** *Journal of the Institute of Metals*, 9, p 120-157, 1913.

GUNDUZ, M.; ÇADIRLI, E. **Directional solidification of aluminium- copper alloys.** *Materials Science and Engineering A*. Vol. 327, pp. 167-185, 2002.

HATCH, J. **Aluminium, properties and physical metallurgy.** American Society for Metals (ASM). Metals Park, Ohio, p. 279, 1984.

HIRAKI, T.; AKIYAMA, T. **Exergetic life cycle assessment of new waste aluminium treatment system with co-production of pressurized hydrogen and aluminium hydroxide.** *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, n. 1, pp. 153-161, 2009.

HIRAKI, T.; YAMAUCHI, S.; IIDA, M.; UESUGI, H.; AKIYAMA, T. **Process for recycling waste aluminum with generation of high-pressure hydrogen.** *Environmental Science & Technology*. Vol. 41, n. 12, pp. 4454-4457, 2007.

HIRAKI, T.; TAKEUCHI, M.; HISA, M.; AKIYAMA, T. **Hydrogen production from waste aluminum at different temperatures, with LCA.** *Materials Transactions*, 2005 <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1052>

HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. **An overview of hydrogen production technologies.** *Catalysis Today*. Vol. 139, pp. 244–260, 2009.

HSIEH, S.S.; HER, B.S.; CHEN, C.I. **Aluminum-based hydrogen generator for a mini-type proton exchange membrane fuel cell with an innovative flow field plate.** *International Journal of Electrochemical Science*. Vol. 7, pp. 6859-6876, 2012.

HUANG, X.; GAO, T.; PAN, X.; WEI, D.; LV, C.; QIN, L.; HUANG, Y. **Feasibility of hydrogen generation from the reaction between aluminum and water for fuel cell applications.** *Journal of Power Sources*, v. 229, p. 133-140, 2013.

HUNT, J.D.; LU, S.Z. **Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions.** *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol.

27A, pp. 611-623, 1996.

I.E.A. **International Energy Agency**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024/hydrogen-demand>. Acessado em 29/04/2025.

IKEUBA, A.I.; ZHANG, B.; WANG, J.; HAN, E.H.; WEI, K. **Understanding the galvanic corrosion of the Q-phase/Al couple using SVET and SIET**. Journal of Materials Science and Technology, 35(7):1444-1454, 2019

ILEVBARE, G.O., SCHNEIDER, O., KELLY, R.G., SCULLY, J.R. **In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology**. Journal of the Electrochemical Society. 151 (8), pp. B453-B464, 2004.

ILYUKHINA, A.V.; ILYUKHIN, A.S.; SHKOLNIKOV, E.I. **Hydrogen generation from water by means of activated aluminum**. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 37 pp.6382-6387, 2012.

INSIDEEVS. **Matriz energética: Brasil vs. mundo e os impactos na mobilidade**. Disponível em <https://insideevs.uol.com.br/news/749277/energia-renovavel-brasil-mundo-comparacao>. Acessado em 16/08/2025 (A).

INSIDEEVS. **Toyota quer cartuchos de hidrogênio para facilitar o abastecimento**. Disponível em https://insideevs.uol.com.br/news/738177/cartucho-hidrogenio-do-toyota-mirai/?utm_source=chatgpt.com. Acessado em 08/06/2025 (B).

IN THE MINE. **Cadeia produtiva da bauxita alumínio no Brasil**. Disponível em <https://www.inthemine.com.br/site/cadeia-produtiva-da-bauxita-aluminio-no-brasil>. Acessado em 02/05/2025.

JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. **Corrosão – Fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro. Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.

JUNG, C.R.; KUNDU, A.; KU, B.; GIL, J.H.; LEE, H.R.; JANG, J.H. **Hydrogen from aluminium in a flow reactor for fuel cell applications**. Journal of Power Sources. Vol. 175, n. 1, pp. 490-494, 2008.

KADER, M.S.; ZENG, W.; JOHNSTON, E.; BUCKNER, S.W.; JELLISS, P.A. **A novel method for generating H₂ by activation of the μ Al-water system using aluminum nanoparticles**. Applied Sciences, 12(11), 5378, 2022.

KANDPAL, C.K.; BROMAN, L. **Renewable energy education: A global status review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014.

KAYA, M.F.; KAHVECI, O.; EROL, H.; AKKAYA, A. **Effect of low B addition on Al-Zn alloy's hydrogen production performance**. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.086>

KHIRECHE, S.; BOUGHRARA, D.; KADRI, A.; HAMADOU, L.; BENBRAHIM, N. **Corrosion mechanism of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in 3 wt.% NaCl**

solution. Corrosion Science. Vol. 87, pp. 504-516, 2014.

KLIŠKIĆ, M.; RADOŠEVIĆ, J.; GUDIĆ, S.; ŠMITH, M. **Cathodic polarization of Al–Sn alloy in sodium chloride solution.** Electrochemical Acta. Vol. 43, pp. 21-22, 1998.

KOBAYASHI, H.; HAYAKAWA, A.; SOMARATHNE, K. K. A.; OKAFOR, E. C. **Science and technology of ammonia combustion.** Proceedings of the Combustion Institute, v. 37, n.1, p. 109-133, 2019.

KONNO, C.; CRUZ, C.; COSTA, T.; BARROS, A.; GOULART, P.; GARCIA, A.; CHEUNG, N. **Solidification microstructure-dependent hydrogen generation behavior of Al–Sn and Al–Fe alloys in alkaline medium.** International Journal of Hydrogen Energy, 46, 12654-12671, 2021.

KUMAR, K.S. **Ternary intermetallic is aluminum-refractory metal – x systems (x = V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn).** International Materials Reviews, vol 35 n° 6, pp. 203-237, 1990.

LAMECHE-DJEGHABA, S.; BENCHETTARA, A.; KELLOU, F.; JI, V. **Electrochemical behaviour of pure aluminium and Al-5%Zn alloy in 3% NaCl solution.** Arabian Journal for Science and Engineering. Vol. 39, n° 1, pp. 113–122, 2014.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering.** John Wiley & Sons, Third Edition, 1998.

LIAO, C.M.; WEI, R.P. **Galvanic coupling of model alloys to aluminum - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminum alloys.** Electrochemical Acta, 45, 881-888, 1999.

LI, J.; BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R.G. **Electrochemical assessment of interfacial characteristics of intermetallic phases presents in aluminum alloy 2024-T3.** Corrosion Science. 101, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.09.012>.

LIU, C.T. **Ni₃Al aluminide alloys.** Structural Intermetallic, Proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallic, p. 365-377, 1993.

LIU, M.; Schmutz, P.; Zanna, S.; Seyeux, A.; Ardelean, H.; Song, G.; Atrens, A.; Marcus, P. **Electrochemical reactivity, surface composition and corrosion mechanisms of the complex metallic alloy Al₃Mg₂.** Corrosion Science, 52 562-578, 2010.

LOSEKANN, C.R. **Materiais de construção mecânica II.** Universidade Federal de Santa Maria-RS, 2007.

MA, G.L.; DAI, H.B.; ZHUANG, D.W.; XIA, H.J.; WANG, P. **Controlled hydrogen generation by reaction of aluminum/sodium hydroxide/sodium stannate solid mixture with water.** International Journal of Hydrogen Energy. Vol 37, n.

7, pp. 5811-5816, 2012.

MAPELLI, R.F.; MALFATTI, C.F.; OLIVEIRA, C.T. **Zinco – Características e aplicações como elemento no desenvolvimento de tecnologia**. Tecnologia e Tendências. Vol. 9, n. 1, 2014.

MARTENDAL, C.P. **Alumínio tem problemas com corrosão**, 2016. Disponível em: <<http://engenheirodemateriais.com.br/2016/10/12/aluminio-nao-tem-problemas-com-corrosao-certo-ou-errado/>> Acessado em 28/12/2024.

MARTINEZ, D.Y; JIMENEZ-GUTIERREZ, A.; LINKE, P.; GABRIEL, K.J.; NOURELDIN, M.M.B.; EL-HALWAGI, M.M. **Water and energy issues in gas-to-liquid processes: assessment and integration of different gas-reforming alternatives**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014.

MARTÍNEZ, S.S.; BENÍTES, W.L. ; ÁLVAREZ-GALLEGOS, A.A.; SEBASTIÁN, P.J. **Recycling of aluminum to produce green energy**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 88, pp. 237–243, 2005. DOI:10.1016/j.solmat.2004.09.022

MARTÍNEZ, S.S.; SÁNCHEZ, L.A.; ÁLVAREZ-GALLEGOS, A.A.; SEBASTIÁN, P.J. **Coupling a PEM fuel cell and the hydrogen generation from aluminum waste cans**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, pp. 3159–3162, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.03.015>

MARTINS, M.M.M. **Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6061 e 6082**. Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro. Portugal. Aveiro, 2008

MASCAGNI, D.B.T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Julio de Mesquita Filho. Sorocaba-SP, 2009.

MATOS, T.; BERTELLI, F. **Projeto e construção de um forno de solidificação unidirecional ascendente**. Universidade Santa Cecília, Cobric, Santos-SP, 2018.

MATSUURA, K.; WATANABE, Y. **Use of recycled steel machining chips and aluminum can shreds for synthesizing iron aluminide intermetallic alloys**. ISIJ International, vol. 44, n° 7, pp. 1258-1262, 2004

MEDEIROS, M.A. **Zinco**. Química nova na escola. Vol. 34, N° 3, pp. 159-160, 2012.

MELO, M.L.N.M.; RIZZO, E.M.S.; SANTOS, R.G. **Prediction of dendrite arm spacing and its effect on microporosity formation in directionally solidified Al-Cu alloy**. Journal of Materials Science. Vol. 40, p. 111, 2005.

MONDOLFO, L.F. **Aluminium alloys: Structure and properties**. Butterworths, London. p. 787, 1976.

MORAES, H.L.; TENÓRIO, J.A.S. **Remoção de ferro do banho de alumínio de sucata por filtragem**. *Metalurgia & Materiais*. Ouro Preto, 56(4): 271-279, 2003.

MORADI, R.; GROTH, K. **Hydrogen storage and delivery: Review of the state-of-the-art technologies and risk and reliability analysis**. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 44, Issue 23, Pages 12254-12269, 2019

MUAZU, A.; YARO, S.A. **Effects of zinc addition on the performance of aluminium as sacrificial anode in seawater**, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. Vol. 10, No.2, pp. 185-198, 2011.

NAKAZATO, R.Z., CODARO, E.N., RIBEIRO, L.M.F., HEIN, L.R.O. **Qualitative and quantitative characterization of aluminum alloys after corrosion testing**. *Praktische Metallographie – Practical Metallography*, Munich. Vol. 38, n. 6, pp. 301-313, 2001.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). **Structural uses for ductile ordered alloys**. National Materials Advisory Board. Washington, D.C. National Academy Press, 1984.

NIOSH. National Institute for Occupational Safety and Health. **Hydrogen fluoride**. Disponível em <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0334.html>. Acessado em 02/05/2025.

NOURELDIN, M.M.B.; ELBASHIR, N.O.; GABRIEL, K.J.; EL-HALWAGI, M.M. **A process integration approach to the assessment of CO₂ fixation through dry reforming**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015.

NUNES, L.P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2007.

OCAL, O.; ASLAN, A. **Renewable energy consumption–economic growth nexus in Turkey**. *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013.

OLIVEIRA, L.C.C.B; PIGNATA, R.M.; DANTAS, S.C. **Corrosão alcalina do alumínio para produção de hidrogênio considerando diferentes geometrias, temperaturas e concentrações**. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Universidade de Campinas. Campinas-SP, 2015.

ONDREY, G. **The world's first integrated power-to-X-to-power hydrogen gas turbine demonstrator**. *Chemical Engineering*, 2020.

OSÓRIO, W.R.R.; SANTOS, C.A.; QUARESMA, J.M.V; GARCIA, A. **Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al casting**. *Journal of Materials Processing Technology*. Philadelphia. Vol. 143/144, pp. 703-709, 2003.

OSÓRIO, W.R.; GOULART, P.R.; SANTOS, G.A.; MOURA NETO, C.; GARCIA, A. **Effect of dendritic arm spacing on mechanical properties and corrosion resistance of Al-9wt%Si and Zn-27wt%Al alloys**. *Metallurgical Materials*

Transactions A, v. 37A, pp. 2525-2537, 2006 (A).

OSÓRIO, W.R.; SPINELLI, J.E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. **Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al-10wt%Sn and Al-20wt%Zn alloys**. Materials Science and Engineering. 2006 (B). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.058>.

OTERO, E.H. **Corrosión y degradación de materiales**. Editora Síntesis, 2ª Edição, 2012.

OUYANG, L.; JIANG, J.; CHEN, K.; ZHU, M.; LIU, Z. **Hydrogen production via hydrolysis and alcoholysis of light metal-based materials: A review**. Micro Nano Letters, 13, 134, 2021.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. Volume 2. São Paulo: IPT, 1993.

PAULISCH, M.C.; WANDERKA, N.; HAUPT, M.; SELVE, S. **The influence of heat treatments on the microstructure and the mechanical properties in commercial 7020 alloys**. Materials Science and Engineering. Vol. A626, pp. 254–262, 2015.

PEIXOTO, L.C.L. **Microestrutura de solidificação e resistências mecânica e à corrosão de Ligas Pb-Sn diluídas**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2009.

PEREIRA, M.C. **Estudo morfológico e cinético da corrosão por pites em liga de alumínio 1050**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Guaratinguetá-SP, 2010.

POLMEAR, I.J. **Light alloys/metallurgy of light metals**. Metallurgy and Materials Science. 3rd ed., pp. 34–45, 1995.

PORCIÚNCULA, C.B. **Simulação e operação de célula de combustível com geração in situ de hidrogênio através da corrosão alcalina do alumínio**. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PORCIÚNCULA, C.B.; MARCILIO, N.R.; TESSARO, I.C.; GERCHMANN, M. **Production of hydrogen in the reaction between aluminum and water in the presence of NaOH and KOH**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. ISSN 0104-6632. Vol. 29, No. 02, pp. 337-348, April - June, 2012.

PRATESA, Y.; UTAMA, A.A.; ERIANTO, A.; FERDIAN, D. **Effect of silicon on corrosion behaviour of Al-Zn as a low voltage sacrificial anode for marine Environment**. IOP Conference. Series: Materials Science and Engineering. Vol. 547, 2019

PUNCREOBUTR, C.; LEE, P.D.; KAREH, K.M.; CONNOLLEY, T.; FIFE, J.L.; PHILLION, A.B. **Influence of Fe-rich intermetallic on solidification defects in Al-Si-Cu alloys**. *Acta Materialia*, n. 68, pp.42-51, 2014.

QIAO, D.; LU, Y.; TANG, Z.; FAN, X.; WANG, T.; LI, T.; LIAW, P.K. **The superior hydrogen-generation performance of multi-compo-443 nent Al alloys by the hydrolysis reaction**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 3527-3537, 2019.

QIU, D.; WEI, S.; ELSHERBINY, A.A.; ZHANG, D.; XIONG, Y.; WEI, H.; YU, Y. **Experimental and numerical simulation study on reduction of pellets based on X-ray micro-computed tomography**. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02908-z>

QUARESMA, J.M.V.; SANTOS, C.A.; GARCIA, A. **Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys**. *Metallurgical and Materials Transactions*. Berlin. Vol. 31A, pp. 3167-3178, 2000.

QUE, Z.; WANG, Y.; FAN, Z. **Formation of the Fe containing intermetallic compounds during solidification of Al-5Mg-2Si-0,7Mn-1,1Fe alloy**. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 49, pp. 2173–2181, 2018.

RAABE, D.; PONGE, D.; UGGOWITZER, P.J.; ROSCHER, M.; PAOLANTONIO, M.; LIU, C.; ANTREKOWITSCH, H.; KOZESCHNIK, E.; SEIDMANN, D.; GAULT, B.; DE GEUSER, F.; DESCHAMPS, A.; HUTCHINSON, C.; LIU, C.; LI, Z.; PRANGNELL, P.; ROBSON, J.; SHANTHRAJ, P.; VAKILI, S.; SINCLAIR, C.; BOURGEOIS, L.; POGATSCHER, S. **Making sustainable aluminum by recycling scrap: The science of “dirty” alloys**. *Progress in Materials Science*, v. 128, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100947>.

RODRIGUEZ, R.M.H.P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. 134f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR, 2003.

ROOY, E.L.; **Aluminum and aluminum alloys, ASM Casting - Metals Handbook**. Vol. 15, pp. 743-770, 1988.

ROSA, D.M. **Estruturas celulares, transição celular dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**. 199 f. Tese. (Doutorado de Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2007.

SAFARI, F.; DINCER, I. **A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production**. *Current Opinion in Chemical Engineering*. Science Direct, 2020.

SALINAS, D.R.; GARCIA, S.G.; BESSONE, J.B. **Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: case of Al-Zn**. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999. DOI: 10.1023/A:1003684219989

SALLOUM-ABOU-JAOUDE, G. **In situ investigation by X-ray radiography of microstructure evolution during solidification of binary alloys**. Tese de Doutorado. Aix-Marseille. 2014.

SALUEÑA BERNA, X.; MARÍN-GENESCÀ, M.; DAGÀ-MONMANY, J.M. **Analysis of the use of recycled aluminum to generate green hydrogen in an Electric Bicycle**. *Metals*, 13, 357, 2023.

SAMELJUK, A.V.; NEIKOV, O.D.; KRAJNIKOV, A.V.; MILMAN, Y.V.; THOMPSON, G.E. **Corrosion behaviour of powder metallurgical and cast Al–Zn–Mg base alloys**. *Corrosion Science*. Vol. 46, pp. 147-158, 2004.

SANTOS, F.M.S.M.; SANTOS, F.A.C.M. **O combustível “hidrogênio”**. *RE - Educação, Ciência e Tecnologia*, n.31, 2005.

SANTOS, G.A. **Correlação entre microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos-SP, 2005.

SANTOS, R.G. **Transformação de fases em materiais metálicos**. Campinas-SP. Editora da Unicamp, 432 p., 2006.

SAUTHOFF, G. **Intermetallic phases – Materials developments and prospects**. Mas-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 1989.

SAZALI, N. **Emerging technologies by hydrogen: a review**. *International Journal of Hydrogen Energy*. Science Direct, 2020.

SCHEIL, E. **Bemerkungen zur schichtkristallbildung**. *Zeitschrift für Metalkunde*, pp.70-72, 1942.

SCHNEIDER, O.; ILEVARE, G.O.; KELLY, R.G.; SCULLY, J.R. **In situ confocal laser scanning microscopy of AA 2024-T3 corrosion metrology**. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 151, n. 8, pp. B465-B472, 2004.

SCULLY, J.C. **The fundamentals of corrosion**. Pergamon Press, 2nd Ed. Oxford, p. 57, 1975.

SEARLES, J.L.; GOUMA, P.I.; BUCHHEIT, R.C. **Stress corrosion cracking of sensitized AA5083**. *Metallurgical and Materials Transactions*. A 32 A, p. 2859, 2001.

SHIBLI, S.M.A.; GEORGE, S. **Electrochemical impedance spectroscopic analysis of activation of Al–Zn alloy sacrificial anode by RuO₂ catalytic coating** *Applied surface Science*. *Applied Surface Science*, 2007. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.03.052

SIKKA, V. K.; VISWANATHAN, S.; MCKAMEY, C. G. **Development and commercialization status of Fe₃Al-based intermetallic alloys**. *Proceedings of the*

First International Symposium on Structural Intermetallics, p. 483-491, 1993.

SILVA, D.C.C. **Estudo sobre a vulnerabilidade sócio ambiental no Município de Alumínio, São Paulo, a partir da poluição do ar.** Dissertação de Mestrado (Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

SILVA, I.A. **Hidrogênio: combustível do futuro.** Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde, Vol. 20, n. 2, pp. 122-126, 2016.

SOLER, L.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. **Aluminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications.** Journal of Power Sources, v.169, p. 144-149, 2007.

SOLER, L.; CANDELA, A.M.; MACANÁS, J.; MUÑOZ, M.; CASADO, J. **In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate.** Journal of Power Sources, v. 192, p. 21-26, 2009.

SOLTANI, S.M.; LAHIRI, A.; BAHZAD, H.; CLOUGH, P.; GORBOUNOV, M.; YAN, Y. **Sorption-enhanced steam methane reforming for combined CO₂ capture and hydrogen production: A state-of-the-art review.** Carbon Capture Science & Technology, v. 1, p. 100003, 2021.

SOUZA, M.M.V.M. **Tecnologia do hidrogênio.** Rio de Janeiro: Synergia: FA-PERJ, 2009

STAUFFER, N.W.; HART, D.P.; EAGAR, T.W. **Using aluminum and water to make clean hydrogen fuel when and where it's needed.** MIT Energy Initiative, June 2021.

STENINA, I.; YAROSLAVTSEV, A. **Modern Technologies of Hydrogen Production.** Processes, 2023. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>

STREICHER, M.A. **The Dissolution of aluminum in sodium hydroxide solutions II.** Journal of the Electrochemical Society. 96(3):170, 1949. <https://doi.org/10.1149/1.2776781>

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Pitting and crevice corrosion.** Houston: NACE International, 582 p., 2005.

TASHIE-LEWIS, B.C.; NNABUIFE, S.G. **Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy-a technology review.** Chemical Engineering Journal Advances, 8, 100172, 2021.

TENG, H.; LEE, T.; CHEN, Y.; WANG, H.; CAO, G. **Effect of Al(OH)₃ on the hydrogen generation of aluminum-water system.** Journal of Power Sources, Vol. 219, pp.16-21, 2012.

THERMO-CALC SOFTWARE, v.4, Stockholm, Sweden, 2008.

TIAN, J.; YU, L.; XUE, R.; ZHUANG, S.; SHAN, Y. **Global low-carbon energy**

transition in the post-COVID-19 era. Applied Energy, v. 307, p. 118205, 2022.

TOTTEN, G.E.; MACKENZIE, S. **Handbook of aluminum.** 1 Ed. New York: Marcel Dekker. 1296 p., 2003

TRAVASSOS JUNIOR, W.A. **Avaliação das propriedades tribológicas de ligas Al-Zn(Bi) solidificadas em regime transiente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Santa Cecília. Santos-SP, 2021

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais.** 1ª ed. Editora Blucher, 1970.

VARGEL, C. **Corrosion of aluminium.** Elsevier Science, 2004.

VERÍSSIMO, N.C; FREITAS, E.S.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; OSÓRIO, W.R. **The effects of Zn segregation and microstructure length scale on the corrosion behavior of a directionally solidified Mg-25 wt.%Zn alloy.** Journal of Alloys and Compounds. Vol. 273, pp. 649-660, 2017.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.199>

WAGSTAFF, S. R. **The Impact of Recycling on the Mechanical Properties of 6XXX Series Aluminum Alloys.** Light Metals. pp. 1295–1301, 2018.
DOI: 10.1007/978-3-319-72284-9_175.

WALTON, D.; CHALMERS, B. **The origin of the preferred orientation in the columnar zone of ingots.** Transactions of the Metallurgical Society of AIME. Vol. 215, p. 447, 1959.

WANG, N.; OTOR, H.O.; RIVERA-CASTRO, G.; HICKS, J.C. **Plasma catalysis for hydrogen production: A bright future for decarbonization.** ACS Catalysis, Vol 14, Issue 9, 2024. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05434>.

WIODARVZYK, P.P.; WIODARVZYK, B. **Effect of hydrogen and absence of passive layer on corrosive properties of aluminum alloys.** Materials, 13, 1580, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2003.

XU, S.; ZHAO, X.; LIU, J. **Liquid metal activated aluminum-water reaction for direct hydrogen generation at room temperature.** Renew Sustain Energy Review; 92: 17–37, 2018.

YAVOR, Y.; GOROSHIN, S.; BERGTHORSON, J.M.; FROST, D.L.; STOWE, R.; RINGUETTE, S. **Enhanced hydrogen generation from aluminum–water reactions.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 35, p. 14992-15002, 2013.

YEOH, G.H.; JOSHI, J.B., **Handbook of multiphase flow science and**

technology. Springer, 2023.

YOLCULAR, S.; KARAOGLU, S.; KARAOGLU, M. **Hydrogen generation performance of waste aluminum alloy chips and powders**. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2022, 44, 1529-1540, 2022.

ZBOTEK, R. **Densidade de energia gravimétrica x volumétrica: entendendo a diferença**. Disponível em: <https://zbotek.com/pt/gravimetric-vs-volumetric-energy-density/>. Acessado em 05/05/2025