



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Tecnologia**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



Por:

Aline Karla Barbosa da Silva

Processo de Fabricação  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Guedes de Lima  
Coorientador: Prof. Dr<sup>o</sup>. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima

TESE:

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS QUASICRISTALINAS (AlCuFeCo) A PARTIR  
DE ELEMENTOS PRECURSORES RECICLADOS PARA USO POTENCIAL  
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA

JOÃO PESSOA  
2025



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de Tecnologia*  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



ALINE KARLA BARBOSA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE LIGAS QUASICRISTALINAS (AlCuFeCo) A PARTIR  
DE ELEMENTOS PRECURSORES RECICLADOS PARA USO POTENCIAL  
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA

Defesa de Doutorado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
da Universidade Federal da Paraíba  
em cumprimento às exigências para obtenção do  
grau de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processo de Fabricação

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Guedes de Lima

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Alessandro Guedes de Lima

João Pessoa - PB

Dezembro/2025



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Tecnologia**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



**DESENVOLVIMENTO DE LIGAS QUASICRISTALINAS (AlCuFeCo) A PARTIR  
DE ELEMENTOS PRECURSORES RECICLADOS PARA USO POTENCIAL  
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA**

Por:

**Aline Karla Barbosa da Silva**

Documento assinado digitalmente  
 **DANIELLE SILVA GUEDES DE LIMA**  
Data: 24/03/2026 16:59:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. Daniele Guedes de Lima Cavalcante  
Orientadora

Documento assinado digitalmente  
 **BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA**  
Data: 11/03/2026 16:21:46-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima  
Coorientador

Documento assinado digitalmente  
 **FRANCISCO RICCELly PEREIRA FEITOSA**  
Data: 11/03/2026 16:30:29-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Francisco Riccelly Pereira Feitosa  
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente  
 **MONICA CARVALHO**  
Data: 21/01/2026 14:21:55-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. Mônica Carvalho  
Examinador Interno

Documento assinado digitalmente  
 **DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA**  
Data: 11/03/2026 16:18:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira  
Examinador Externo

Documento assinado digitalmente  
 **TIBERIO ANDRADE DOS PASSOS**  
Data: 11/02/2026 11:42:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tibério Andrade dos Passos  
Examinador Externo

Documento assinado digitalmente  
 **KLEBER GONCALVES BEZERRA ALVES**  
Data: 10/02/2026 11:20:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Kléber Gonçalves Bezerra Alves  
Examinador Externo

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

S586d Silva, Aline Karla Barbosa da.

Desenvolvimento de ligas quasicristalinas (AlCuFeCo) a partir de elementos precursores reciclados para uso potencial aplicações em engenharia / Aline Karla Barbosa da Silva. - João Pessoa, 2025.  
116 f. : il.

Orientação: Danielle Guedes de Lima.

Coorientação: Bruno Alessandro Silva Guedes de Lima.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Quasicristais. 2. Ligas AlCuFeCo. 3. Precursores reciclados. 4. Tratamento térmico. 5. Propriedades mecânicas. I. Lima, Danielle Guedes de. II. Lima, Bruno Alessandro Silva Guedes de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621:669(043)



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de Tecnologia*  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta tese aos meus pais, Lourdes e José Antônio, pois, sem eles, este trabalho não seria possível.



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por esta conquista e a Nossa Senhora da Penha, por toda a intercessão por este estudo acontecer.

Aos meus pais, Lourdes e José Antônio, por todo apoio a minha caminhada acadêmica na Universidade Federal da Paraíba, da graduação ao Doutorado, por me proporcionarem isso.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Danielle Guedes por toda preocupação e dedicação que teve comigo nestes 7 anos que passamos na pós-graduação. Obrigada por tudo serei eternamente grata a senhora.

Ao meu coorientador Prof. Bruno Alessandro, por acrescentar a minha tese toda sua experiência acadêmica e me ajudar tanto nesta etapa.

Aos professores Jackson Guedes (in memoriam), Rodinei Medeiros (in memoriam), por fazerem parte desta caminhada na pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba.

Aos Professores Tibério Andrade, Daniel de Oliveira, Mônica Carvalho, Francisco Riccelly, Kléber por disposição a esta Tese.

Ao meu amigo Diego Ferreira, que se não fosse ele, nem teria feito minha inscrição no Mestrado da PPGEM. Obrigada por tudo.

Aos meus irmãos Alysson, Alexandre e Wellington, por todo apoio e irmandade nesta caminhada, as minhas cunhadas e sobrinhos.



*Universidade Federal da Paraíba*  
*Centro de Tecnologia*  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



Aos meus primos Taynná e Thales, por me apoiarem em todas as minhas decisões.

Ao meu namorado Carlito que já me encontrou esta minha caminhada do doutorado e compreendeu perfeitamente este período.

A Katherine Evangelista, Ingrid, Josué, Joaquim e Mikaelly por todo apoio nesta reta final do doutorado.

Aos meus amigos Meyson Cássio, Franklin Lacerda, Eduardo Nobrega, Philippe Araújo, Alfredo Albuquerque, Fabiana Medeiros, Suellen Real, Rafael Inácio, Jennifer Barros, Alex Backer, Alex Soares, Tiago Emilio, Tiago Bernardino, Nayara Rodrigues, Elaine Lima, Isabelli Geovanutti, Raiza Pessoa, Loana Sales, Ithyara Machado, Kerolayne Santos, Honório Neto, Larissa Bagano, Aline Fernandes, Rita Firmino, Lorena Guerra, Mariana Melo, Nicole Cavalcante, Ingrid Maux, Kleber Maux, Marília Cavalcante, Andrezza Carla.

A todos que fazem parte do Laboratório de Solidificação Rápida – UFPB, meu agradecimento a cada um que faz parte desde laboratório.

A Universidade Federal da Paraíba, CAPES, pelo todo apoio financeiro a pesquisa.



## RESUMO

O desenvolvimento de ligas quasicristalinas de alto desempenho é tradicionalmente associado ao uso de matérias-primas de elevada pureza, o que implica maiores custos e impactos ambientais. Nesse contexto, esta tese teve como objetivo desenvolver ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe dopadas com Co, utilizando precursores reciclados, e avaliar sua viabilidade microestrutural, mecânica, superficial e eletroquímica em comparação com ligas produzidas a partir de elementos puros. As ligas  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  foram obtidas por fundição convencional e submetidas a tratamentos térmicos. Os resultados de DRX confirmaram a formação e estabilidade das fases quasicristalinas icosaedra (ψ) e decagonal (D) em todas as condições, coexistindo com fases aproximantes e λ. Observou-se que o tratamento térmico favorece a estabilização da fase icosaedra nas ligas puras, enquanto a fase decagonal apresenta maior persistência nas ligas recicladas. As análises por EDS mostraram que a evolução microestrutural ocorre por redistribuição química interna, mantendo as composições dentro da janela de estabilidade quasicristalina, mesmo na presença de impurezas residuais. Os ensaios de microdureza revelaram valores elevados e estáveis, com variações discretas ao longo do tratamento térmico. As análises de molhabilidade indicaram ângulos de contato elevados em todas as condições, caracterizando baixa molhabilidade superficial típica de materiais quasicristalinos. Os resultados demonstram que o uso de precursores reciclados permite a obtenção de ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe–Co com propriedades equivalentes às produzidas com matérias-primas de alta pureza, validando uma rota de processamento sustentável e de alto valor tecnológico.

Palavras-chave: Quasicristais; Al–Cu–Fe–Co; Materiais reciclados; Fase icosaedra; Fase decagonal..



## ABSTRACT

The development of high-performance quasicrystalline alloys is traditionally associated with the use of high-purity raw materials, leading to increased costs and environmental impact. In this context, this thesis aimed to develop Al–Cu–Fe quasicrystalline alloys doped with Co using **recycled precursors**, and to evaluate their microstructural, mechanical, surface, and electrochemical performance in comparison with alloys produced from pure elements.  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  alloys were fabricated by conventional casting and subjected to heat treatments. Characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), Vickers microhardness, wettability measurements (contact angle in distilled and saline water), and corrosion tests. XRD results confirmed the formation and stability of icosahedral ( $\psi$ ) and decagonal (D) quasicrystalline phases under all investigated conditions, coexisting with  $\beta$  and  $\beta_2$  and  $\lambda$  approximant phases. Heat treatment promoted the stabilization of the icosahedral phase in alloys produced from pure elements, while the decagonal phase remained more persistent in recycled alloys. EDS analyses indicated that microstructural evolution occurs through internal chemical redistribution, maintaining compositions within the quasicrystalline stability domain despite the presence of residual impurities. Microhardness measurements showed high and stable hardness values, with only minor variations. Wettability tests revealed consistently high contact angles, indicating low surface wettability typical of quasicrystalline materials. Overall, the results demonstrate that recycled precursors can be successfully employed to produce Al–Cu–Fe–Co quasicrystalline alloys with properties comparable to those obtained from high-purity raw materials, validating a sustainable and efficient processing route.

**Keywords:** Quasicrystals; Al–Cu–Fe–Co; Recycled materials; Icosahedral phase; Decagonal phase.



***Universidade Federal da Paraíba***  
***Centro de Tecnologia***  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado





## SUMÁRIO

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUÇÃO.....                                                                                | 13 |
| Justificativa do desenvolvimento da tese.....                                                  | 15 |
| 2. OBJETIVOS.....                                                                              | 20 |
| 2.1 Objetivo Geral .....                                                                       | 20 |
| 2.2 Objetivos Específicos.....                                                                 | 20 |
| ESTADO DA ARTE.....                                                                            | 23 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....                                                                  | 28 |
| 3.1 Sustentabilidade e o Papel dos Materiais Reciclados na Redução de Impactos Ambientais..... | 28 |
| 3.2 Reciclados.....                                                                            | 31 |
| 3.3 Materiais quasicristalinos.....                                                            | 33 |
| 3.3.1 Estruturas e Ligas Quasicristalinas.....                                                 | 36 |
| 4. METODOLOGIA.....                                                                            | 49 |
| 4.1 Composições e suas respectivas análises.....                                               | 49 |
| 4.2 Classificação dos elementos precursores da liga.....                                       | 50 |
| 4.3 Fabricação das ligas quasicristalinas (QC).....                                            | 50 |
| 4.4 DRX - Difração de Raio-X.....                                                              | 51 |
| 4.5 Tratamento térmico das ligas.....                                                          | 51 |
| 4.6 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....                                           | 52 |
| 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....                                                   | 53 |
| 4.8 Microdureza.....                                                                           | 53 |
| 4.9 Molhabilidade.....                                                                         | 53 |
| 4.10 Corrosão.....                                                                             | 54 |
| 5. RESULTADOS.....                                                                             | 55 |
| 5.1 DRXs.....                                                                                  | 55 |
| 5.1.1 Difratoograma das ligas $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$ puras e tratadas termicamente.....      | 55 |



|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.2 Difratoograma das ligas $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$ recicladas e tratadas termicamente..... | 60  |
| 5.2 MEV e EDS.....                                                                                                         | 66  |
| 5.2.1 MEV.....                                                                                                             | 66  |
| 5.2.2 EDS em relação ao diagrama Ternário (AlCuFeCo).....                                                                  | 68  |
| 5.2.3 Fases detectadas nas amostras puras e recicladas (0h, 12h, 24h, 48h).....                                            | 77  |
| 5.3 Ângulo de Contato – Água Salina e destilada.....                                                                       | 83  |
| 5.4 Microdureza Vickers.....                                                                                               | 88  |
| 5.5 Visão integrativa dos resultados e avaliação das características dos resultados AlCuFeCo reciclados.....               | 91  |
| 6. Conclusão Geral.....                                                                                                    | 92  |
| Referências Bibliográficas.....                                                                                            | 96  |
| ANEXOS.....                                                                                                                | 101 |



## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.1 Sucessivas estruturas em casca de um aglomerado atômico de um quasicristal do tipo Triacontraedra Rômbico e suas aproximações (MIZUTANI et al., 2014a)                   |    |
| Figura 3.2 – Diagrama de fase Pseudo Binário de AlCuFe no intervalo de composição quasicristalina.....                                                                              | 39 |
| Figura 3.3 - Difratoograma de raios-X da amostra fundida e tratada termicamente por 1100°C no período de 0,5h.....                                                                  | 41 |
| Figura 3.4 - Difratoograma de Raio -X, pós-tratamento térmico.....                                                                                                                  | 42 |
| Figura 3.5 Padrões de difração de raios-X obtidos a partir da fusão fiada entre a fase decagonal e B2 e a fase icosaédrica e B2, AlCuFeCo (a) x=0, (b) x=3, (c) x=5, e (d) x=8..... | 44 |
| Figura 3.6: Diagrama quaternário Alumínio, Cobre, Ferro e Cobalto (Klyeva et al, 2019).....                                                                                         | 46 |
| Figura 5.1 – Difratoograma de raio-x da liga $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$ (pura 0h).....                                                                                                | 55 |
| Figura 5.2 – Difratoograma de raio-x da liga $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$ (pura 0h, 12h, 24h e 48h).....                                                                                | 57 |
| Figura 5.3 – Difratoograma de raio-x da liga $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$ (pura 0h).....                                                                                                | 59 |
| Figura 5.4 - Difratoograma de raio-x da liga $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$ Reciclado (0h, 12h, 24h e 48h).....                                                                           | 62 |
| Figura 5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras recicladas.....                                                                                                   | 66 |
| Figura 5.6: Projeções das somas dos mapas das amostras (a) puras e recicladas 0h, (b) puras e recicladas 12h, (c) puras e recicladas 24h, (d) puras e recicladas 48h.....           | 68 |
| Figura 5.7 – (a) Projeção da composição química obtida por EDS no diagrama ternário Al–Cu–Fe(+Co) para a liga Al–Cu–Fe–Co pura na condição 0 h,                                     |    |



evidenciando a localização dos pontos experimentais nas regiões de estabilidade das fases quasicristalinas icosaédrica (I) e decagonal (D); (b) espectro de EDS representativo da região analisada, indicando a presença de Al, Cu, Fe e Co; (c) imagem de elétrons com todos os pontos da análise do EDS.....71

Figura 5.8: (a) Projeção da composição química obtida por EDS no diagrama ternário Al–Cu–Fe(+Co) para a liga Al–Cu–Fe–Co reciclada na condição 0 h, evidenciando a localização dos pontos experimentais nas regiões de estabilidade das fases quasicristalinas icosaédrica (I) e decagonal (D); (b) espectro de EDS representativo da região analisada, indicando a presença de Al, Cu, Fe e Co; (c) imagem de elétrons com todos os pontos da análise do EDS.....73

Figura 5.9: Espectros com os pontos indicando as fases detectadas nos EDS.....79

Figura 5.10 – Ângulos de contato com elementos puros e reciclados em água destilada.....83

Figura 5.11 – Ângulos de contato com elementos puros e reciclados em água destilada.....85



## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1: Estudos com quasicristais comparando métodos, sistemas, fases formadas, tratamento térmicos e resultados.....                      | 25 |
| Tabela 3.1 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais.....                                   | 34 |
| Tabela 3.2 - Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal..... | 38 |
| Tabela 4.2.1 - Composição alumínio reciclado.....                                                                                              | 49 |
| Tabela 5.1: Detecção das 6 Fases – Amostras Puras (EDS).....                                                                                   | 76 |
| Tabela 5.2: Composição das fases encontradas nos EDS das amostras recicladas, com 0hr de tratamento térmico.....                               | 79 |
| Tabela 5.3 Fases – EDS (Puras).....                                                                                                            | 80 |



## INTRODUÇÃO

Na busca por atender às demandas tecnológicas, os estudos de novos materiais, assim como técnicas para processá-los, têm sido crescentes em todo o mundo, buscando assim, unir menor custo de processamento, melhores propriedades dos materiais envolvidos, reutilização de recursos/meios mais sustentáveis. Com isso, o desenvolvimento de novos materiais e produtos especiais de engenharia.

As ligas quasicristalinas, como material de alta performance, vêm despertando interesse de pesquisadores do mundo todo dadas características ímpares, variedade de vários de sistemas de ligas, propriedades incomuns com uso potencial nos mais diversos segmentos da engenharia.

Com o intuito de fabricar ligas quasicristalinas, alguns pré-requisitos são imprescindíveis na produção de ligas de bom desempenho e aplicabilidade. A escolha adequada das matérias-primas que serão utilizadas em concordância com ajuste nas condições de processamento, em uma faixa estreita de temperatura, através de homogeneização de toda a liga, pode levar à demanda de maior consumo de recursos naturais e maiores custos de processamento (KIMURA, 2004; TSAI et al., 2011; BINI; NASCIMENTO, 2020).

Para modificar essa perspectiva, estudos já vêm sendo desenvolvidos no que diz respeito à produção de ligas quasicristalinas fazendo uso de materiais reciclados como precursores. Sendo esse processo de reciclagem uma rota para redução dos custos e maior sustentabilidade é, também, uma forma de minimizar problemas de processo de reciclagem de materiais, resíduos de impurezas pós processamento, que pode trazer às ligas propriedades inovadoras para influenciar as propriedades, como propriedades eletrônicas especiais, tribológicas, mecânicas (DEGAKI, 2009)



O grupo de pesquisa atual onde este trabalho já vem sendo desenvolvido conta com uma década de estudos preliminares no que se refere às ligas quasicristalinas a partir de elementos reciclados. A partir desta linha de pesquisa, dissertações, teses, patentes, artigos científicos de alto impacto, bem como formação de diversos alunos.

O presente trabalho é respaldado a partir de resultados prévios, já desenvolvidos pelo grupo de pesquisa ao qual o atual doutoramento está inserido. Já foram testadas diferentes técnicas de processamento convencional (fusão sob atmosfera controlada, fusão sem controle de atmosfera, *melt-spinning*, fusão unidirecional), parâmetros de processamento diferentes, de maneira ordenada e controlada visando otimizar o processo, quanto à diminuição de tempo/temperatura de tratamento térmico e uso de elementos reciclado. Nos trabalhos citados foi possível os resultados do desenvolvimento de ligas quasicristalinas de alta pureza com características praticamente iguais às ligas produzidas comerciais (a partir de elementos de alta pureza), aumentando valor agregado do produto.

Estudos recentes do grupo de pesquisa têm se concentrado na viabilidade da produção de ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe a partir de precursores reciclados, avaliando simultaneamente microestrutura, propriedades mecânicas e comportamento eletroquímico. Fonsêca Júnior et al. (2024) demonstraram que ligas Al–Cu–Fe obtidas por fusão indutiva com materiais reciclados apresentaram microestruturas compostas por fases cristalinas  $\lambda$ -Al<sub>3</sub>Fe,  $\beta$ -Al(Cu,Fe) e pela fase quasicristalina icosaédrica ( $\Psi$ ). Observou-se ainda que a fase quasicristalina se forma por reação peritética a partir do líquido, evidenciando que, mesmo na presença de impurezas oriundas da reciclagem, a quasicristalinidade permanece estruturalmente viável. Os autores verificaram ainda que o aumento da fração quasicristalina resultou em maiores valores de microdureza e em potenciais de corrosão mais nobres, além de um comportamento de passivação em solução de NaCl a 3,5%, indicando boa resistência à corrosão.



Para este trabalho de doutoramento, buscou-se criar uma rota de fabricação de ligas Al–Cu–Fe dopadas com cobalto, obtidas a partir de elementos precursores reciclados. Para a produção desse material, optou-se, inicialmente, pela utilização da técnica de fusão sob atmosfera controlada. Resultados preliminares indicam que tais ligas apresentam características muito próximas às aquelas obtidas a partir de elementos puros, com formação de mistura de fases quasicristalinas icosaédricas e decagonais. Esse resultado, por si só, representa um avanço, dado que combina duas fases que, individualmente, já exibem propriedades de excelência. Em estudos previamente publicados, autores demonstraram a viabilidade desse tipo de abordagem; entretanto, foi apontada a dificuldade de se manter a estabilidade dessas fases, especialmente em altas temperaturas. (KLYEVA, 2019).

### **Justificativa do desenvolvimento da tese**

Com os avanços tecnológicos, a era digital e a globalização, observa-se uma constante transformação nas demandas da sociedade contemporânea. Nesse contexto, a descoberta de novos materiais, aliada a pesquisas voltadas ao aperfeiçoamento dos processos produtivos — seja pela introdução de novas técnicas de processamento, pela redução de custos, pela reutilização e reciclagem de recursos, pela incorporação de inovações ou pela integração desses fatores — tem desempenhado papel central no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, capazes de atender ao crescimento global com menores impactos ambientais (

Diante desses desafios, intensificam-se os esforços científicos e tecnológicos na busca por novas rotas de produção e por materiais alternativos que conciliem desempenho, viabilidade econômica e responsabilidade ambiental ( RETHWISCH, 2016; ASHBY, 2013; PORTER; KRAMER, 2006).

Dentre opções de ligas de alto desempenho e com características físicas e mecânicas notáveis, as ligas quasicristalinas foram descobertos na década de



80, durante o trabalho do professor–pesquisador Dan Shechtman, no qual uma liga AlMn produzida via resfriamento rápido apresentava ordem de simetria de difração de ordem 5, até então não aceito pela cristalografia convencional. Esta descoberta proporcionou ao pesquisador o prêmio Nobel em 2011 (SHECHTMAN et al., 1984; NOBEL PRIZE, 2011).

Dentre diversas combinações de composição de elementos metálicos para a fabricação dessas ligas, destaca-se as ligas ternárias, Alumínio, Cobre e Ferro, sendo essa uma das ligas mais pesquisadas e desenvolvidas, dada facilidades de obter seus elementos precursores, de processamento e baixa toxicidade (TSUDA; ISHIHARA, 1999; KIMURA, 2004; BINI; NASCIMENTO, 2020).

Estas ligas compõem uma classe de materiais que apresentam fase metálica, porém não apresentam uma simetria translacional de longo alcance, apesar de possuírem uma ordem de orientação. A estrutura cristalina desses materiais exibe arranjos atômicos não periódicos e apresentam unidades estruturais icosaedrais, octogonais, decagonais ou dodecagonais (LEVINE; STEINHARDT, 1984; SHECHTMAN et al., 1984; TSAI, 2013).

Essa classe de materiais é caracterizada por possuírem elevada dureza, alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, baixa energia superficial, baixa condutividade térmica, são resistentes à corrosão e apresentam boas propriedades superficiais (DUBOIS, 2005; TSAI, 2013; KIMURA, 2004).

As aplicações das ligas quasicristalinas são voltadas para uso como reforços de matrizes dúcteis, os mais variados tipos revestimentos, com uso potência em revestimentos para frigideiras, revestimentos de ferramentas cirúrgicas, implantes ortopédicos. Estudos preliminares mostraram característica peculiar no que diz respeito a pesquisas que indicam que essas ligas apresentam maior absorção de hidrogênio que as fontes de absorção de armazenagens convencionais (DUBOIS, 2005; KIMURA, 2004; TAKEUCHI; INOUE, 2001). Os quasicristais têm sido um fascínio e amplamente estudado pela ciência e engenharias.



As ligas quasicristalinas são processadas por técnicas metalúrgicas convencionais tais como fusão acompanhada por solidificação convencional, *melt spinning*, atomização de gás e *mechanical alloying*, deposição a vapor, entre outros processamentos, que demandam controle atmosférico, temperaturas reguladas, tratamentos térmicos subsequentes. Esse controle rigoroso se deve ao fato de que a produção de ligas com fases quasicristalinas homogêneas se encontrarem em uma faixa estreita composicional. Para tanto, o processamento demanda temperatura e condições termodinâmicas favoráveis, para que não ocorra fugas composicionais durante fundição/ solidificação e para permitir que se atinja a homogeneidade da fase por toda a liga.

Diante do que se foi dito, quanto ao rigor de fabricação das ligas, imagina-se a necessidade uso materiais precursores com elevado grau de pureza, requerendo utilização de recursos naturais puros o que, consequentemente, aumenta custo de produção (KIMURA, 2004; TSAI et al., 2011; BINI; NASCIMENTO, 2020). Com o intuito de contribuir na minimização deste problema, já existem estudos a respeito de fabricação de ligas quasicristalinas usando materiais precursores reciclados (BINI; NASCIMENTO, 2020; NASCIMENTO et al., 2019). Sendo, atualmente, necessário uma melhor investigação no desenvolvimento de rotas de alternativas de processamento, que visam o reaproveitamento de materiais, ou seja, a utilização de materiais reciclados como precursores, reduzindo assim os custos, tornando a produção mais sustentável e um diferencial no mercado.

Em 2023, as emissões totais de gases de efeito estufa (GEE) no Brasil foram estimadas em aproximadamente 2,38 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (GtCO<sub>2</sub>e), representando mais de 4% das emissões globais. Tal cenário posiciona o país como o sexto maior emissor mundial, evidenciando sua relevância no contexto internacional das mudanças climáticas. Esse resultado reforça a necessidade de políticas públicas mais robustas e integradas, voltadas à mitigação das emissões, ao mesmo tempo em que evidencia o papel estratégico do Brasil na adoção de tecnologias de baixo carbono, no



fortalecimento de práticas sustentáveis e no cumprimento de compromissos internacionais de redução de emissões.

Pesquisas comprovam, que a reciclagem de materiais como, Alumínio, Cobre e Ferro, materiais que fazem parte das ligas quasicristalinas ternárias mais trabalhadas mundialmente, demandam menor consumo energético e menor emissão de gases, logo, menor custo de produção, em comparação com utilização de matérias-primas de elevada pureza (RETHWISCH, 2016; ABAL, 2021; IEA, 2020). O Alumínio pode ser reciclado inúmeras vezes sem perder suas propriedades e apresenta baixo consumo de energia durante o processo de reciclagem, tendo uma economia de mais de 90% em comparação a produção primária. Pode ser citado também o aço (FeC), apresentando uma redução energética de 36% em relação à produção primária e reduzindo também a emissão de CO<sub>2</sub> (ABAL, 2021; IEA, 2020; WORLDSTEEL, 2020).

Já o Cobre apresenta uma redução energética de 65% quando reciclado em relação a sua produção primária e nenhuma perda nas suas propriedades. Como se pode notar, a reciclagem e o reaproveitamento dos materiais apresentam uma redução de custo significativa na produção e são indispensáveis para o desenvolvimento de produção consciente e sustentável. Sendo assim, estudos a respeito das fabricações das ligas quasicristalinas com materiais precursores reciclados, ainda mais atraente (ICSG, 2020; IEA, 2020).

Uma das grandes preocupações com relação ao processo de reciclagem é a presença de impurezas residuais nos materiais após o processo, sendo esse um dos grandes problemas, ainda, do reuso de metais. Foi-se visto, em estudos prévios, que essas impurezas podem ter tido um papel positivo, até certa quantidade, em propriedades semicondutivas e mesmo na otimização do próprio processamento.

Avanços relevantes também foram obtidos na aplicação de quasicristais Al–Cu–Fe reciclados como cargas funcionais em matrizes poliméricas. Sousa et al. (2023) investigaram revestimentos de poliamida 6 (PA6) contendo quasicristais puros e reciclados, produzidos por spin coating. Os resultados



mostraram que a incorporação de quasicristais reciclados promoveu significativa redução da cristalinidade da PA6, além de induzir comportamento semicondutor nos compósitos, com valores de band gap entre 1,0 e 1,3 eV. Observou-se ainda redução da resistência elétrica e aumento da condutividade elétrica nos revestimentos contendo quasicristais reciclados, o que amplia o potencial de aplicação desses materiais em revestimentos funcionais com propriedades elétricas controláveis.

Sendo assim, o uso de materiais metálicos ou ligas metálicas reciclados, com a presença de impurezas residuais pode vir a ser uma alternativa positiva nas aplicações de semicondutores. Compreender a metalurgia dessas ligas durante o processo de fabricação, através de caracterizações adequadas e avaliação de suas propriedades finais, vem a credibilizar a aplicação desses materiais.

Para este trabalho, busca-se produzir ligas de AlCuFe, a partir de elementos precursores reciclados, dopadas com Cobalto, utilizando a técnica fusão convencional, com composição  $\text{Al}_{65}\text{-Cu}_{22}\text{-Fe}_{(13-x)}\text{-Co}_{(x)}$ . Esta escolha está amparada em trabalhos, já realizados, onde foram utilizados materiais de alta pureza, com resultados positivos, em relação a produção de uma mistura de fases quasicristalinas, que podem vir a apresentação características mecânicas, tribológicas e físicas de excelência,

O atual trabalho visou otimizar parâmetros de processamento, escolha de composição química ideal, de modo a desenvolver uma rota eficaz de produção de potenciais ligas quasicristalinas especiais de engenharia com alto valor agregado, usando matérias primas recicladas. Foram avaliadas a presença das impurezas advindas do material reciclado, através do estudo da metalurgia da liga. Para tanto foram utilizadas ligas com variações composicionais, já estudadas em trabalhos prévios com matérias primas primárias. Foram realizadas caracterização quanto às suas microestruturas, propriedades físicas mecânicas.



Para a produção das ligas foram utilizados o alumínio (advindo das latinhas de refrigerante, adquiridas através de catadores das comunidades locais), cobre advindo de peças de ar-condicionado sucateados, da própria instituição. O Cobalto e ferro, são os elementos que não foram usados reciclados;

A proposta final consiste no desenvolvimento de um produto sob medida, de alta tecnologia e elevado desempenho, concebido a partir do uso de materiais reciclados. Essa abordagem busca, simultaneamente, a redução dos custos de produção e a minimização dos impactos ambientais associados à geração de resíduos sólidos, alinhando inovação tecnológica a princípios de sustentabilidade.



## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver ligas quasicristalinas AlCuFe, dopadas com Co, a partir de precursores reciclados. Otimizar parâmetros de processamento de modo a desenvolver uma rota eficaz de produção de potenciais ligas quasicristalinas especiais de engenharia com alto valor agregado.

### 2.2 Objetivos específicos

- Produzir as ligas quasicristalinas (QC) AlCuFeCo com elementos puros com 4% de cobalto;
- Produzir as ligas quasicristalinas (QC), AlCuFeCo com alumínio e cobre reciclados com 4% de cobalto;
- Realizar tratamentos térmicos com as duas formulações em 12 horas, 24 horas e 48 horas.
- Caracterizar microestruturalmente as ligas avaliando a evolução de suas fases e composições através de DRX, MEV e EDS
- Avaliar as amostras mecanicamente pela análise de microcudureza Vickers;
- Analisar os ângulos de contatos pela análise de molhabilidade com água salina e destilada;
- Intencionar o desenvolvimento de produto com apelo científico inovador bem como com melhores características ambientais, visto que serão utilizados precursores reciclados para desenvolvimento de materiais de engenharia de alta performance.



## ESTADO DA ARTE

A descoberta da fase quasicristalina icosaédrica no sistema Al–Cu–Fe ( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ ), realizada por Tsai et al. (1987), marcou o início de uma nova era na ciência dos materiais, ao revelar uma estrutura até então considerada impossível segundo a cristalografia convencional. Esse avanço foi reforçado anos depois por Bindi et al. (2010), que identificaram essa mesma fase em meteoritos, comprovando sua existência natural e a estabilidade termodinâmica dessas estruturas em condições extremas

No decorrer da década de 1990, novas pesquisas ampliaram o conhecimento sobre ligas quasicristalinas ternárias. Tsuda e Ishihara (1999) estudaram o sistema Al–Ni–Co, obtendo a formação de fases decagonais com resistência térmica e propriedades mecânicas superiores. Em paralelo, Kimura et al. (2004) exploraram o sistema Al–Mn–Si, utilizando a técnica de melt spinning para produzir rapidamente microestruturas com fase icosaédrica.

A partir dos anos 2000, o foco da pesquisa passou a incluir sistemas quaternários. Kim et al. (2002), ao investigar o sistema Al–Cu–Fe–Co, observaram que a variação na concentração de cobalto influenciava diretamente a formação das fases. Em 2016, Nakayama e colaboradores analisaram o sistema Al–Co–Cu, identificando a presença de fases decagonais e de uma fase aproximante ( $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ ).

Mais recentemente, Klyueva et al. (2019) reforçaram o sistema Al–Cu–Fe–Co, usando fusão convencional e resfriamento em duas etapas, e obtiveram grãos monofásicos de i-QC com até 3 mm, confirmando a estabilidade da estrutura quasicristalina em composições específicas (KLYUEVA et al., 2019). Em 2024, Zięba et al. demonstraram que ligas melt-spun de Al–Cu–Co formam predominantemente fases d-QC com excelente atividade catalítica:



conversão de fenilacetileno > 40 % e seletividade > 60 % para estireno (ZIEBA et al., 2024).

Mitka et al. (2021) investigaram o sistema Al–Cu–Fe–Si, utilizando moagem mecânica seguida de recozimento. Zhang et al. (2017) e Kamaeva et al. (2019) exploraram ligas de Al–Cu–Fe–Cr produzidas por *melt spinning*, relatando a formação de fases decagonais com tamanhos de grão entre 10–20 nm. A aplicação de um processo de resfriamento em duas etapas em ligas Al–Cu–(Fe+Co) resultou na formação simultânea de fases icosaedricas e decagonais segundo demonstrado por Lee et al. (2019) em suas pesquisas

Guedes de Lima e colaboradores (2012, 2021) destacaram as propriedades mecânicas superiores de ligas quasicristalinas tanto nas ligas quaternárias Al–Cu–Fe–B e Al–Cu–Fe–Co. Oliveira et al. (2021) aplicaram quasicristais como absorvedores solares em geradores termoelétricos. Xiao et al. (2018) avaliaram o desempenho eletroquímico de quasicristais Al–Cu–Fe em baterias de íon-lítio. Wang e Yang (2024) reforçaram uma matriz de alumínio com quasicristais Al–Cu–Fe–Ce, e Travessa et al. (2024) sintetizaram fases i-QC por moagem mecânica.

Em seus trabalhos, Lacerda (2023) apresentou resultados obtidos em ligas quasicristalinas do sistema Al–Cu–Fe produzidas a partir de elementos precursores reciclados. As composições desenvolvidas apresentaram formação consistente da fase icosaedrica  $\psi$ , acompanhada das fases  $\lambda$ ,  $\beta$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ , confirmando a complexidade microestrutural típica desses sistemas, mesmo quando produzidos com matérias-primas recicladas. Observou-se, ainda, que o tratamento térmico promoveu o surgimento da fase tetragonal  $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$  e favoreceu a estabilização da fase quasicristalina, em concordância com estudos que apontam a influência do processamento térmico na evolução das fases aproximantes.

As ligas apresentaram comportamento eletroquímico compatível com valores reportados para ligas Al–Cu–Fe de alta pureza, reforçando sua estabilidade. Dessa forma, os resultados apresentados ampliam o corpo de



conhecimento existente ao demonstrar a viabilidade de obtenção e preservação da fase quasicristalina em condições de síntese e processamento semelhantes às descritas na literatura (FONSECA, 2022).

Em complemento, Evangelista (2022) desenvolveu compósitos de alumínio reforçados com pós quasicristalinos de AlCuFe utilizando precursores reciclados. Os compósitos foram consolidados pela técnica de *Spark Plasma Sintering* (SPS), e os resultados de caracterização revelaram a manutenção da fase quasicristalina após a sinterização, com detecção adicional da presença da fase cristalina  $\lambda$ , típica do sistema Al–Cu–Fe.

Diante desse panorama, e fundamentado nesses estudos prévios, verifica-se uma lacuna e a possibilidade de produção de ligas Al–Cu–Fe–Co por fundição convencional empregando precursores reciclados. Tal proposta visa ao desenvolvimento de ligas destinadas a aplicações especiais em engenharia, contendo simultaneamente fases icosaédricas e decagonais. Considerando que a maior parte dos estudos busca o desenvolvimento de uma única fase, esta abordagem abre perspectivas para a produção de uma liga quasicristalina heterogênea, com propriedades potencialmente superiores, mantendo a estabilidade das fases após o processamento.

Tabela 2.1: Estudos com quasicristais comparando métodos, sistemas, fases formadas, tratamento térmicos e resultados.

| Estudo                 | Sistema  | Método                     | Fases Formadas | Tratamento Térmico | Principais Resultados / Conclusões    |
|------------------------|----------|----------------------------|----------------|--------------------|---------------------------------------|
| Tsai et al. (1987)     | Al–Cu–Fe | Solidificação controlada   | i-QC           | Sem recozimento    | Síntese pioneira da fase icosaédrica. |
| Bindi et al. (2010)    | Al–Cu–Fe | Origem natural (meteorito) | i-QC           | -                  | Confirmação de estabilidade natural.  |
| Tsuda; Ishihara (1999) | Al–Ni–Co | Solidificação rápida       | d-QC           | -                  | Alta resistência térmica e mecânica.  |



|                                            |                 |                            |                         |                    |                                                                     |
|--------------------------------------------|-----------------|----------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Kimura et al. (2004)                       | Al–Mn–Si        | Melt spinning              | i-QC                    | -                  | Formação de i-QC ajustada por adição de Si.                         |
| Mitka et al. (2021)                        | Al–Cu–Fe–Si     | Moagem + recozimento       | i-QC nano               | Até 800°C          | Estruturas nanométricas com fase i-QC.                              |
| Zhang et al. (2017); Kamaeva et al. (2019) | Al–Cu–Fe–Cr     | Sputtering / melt spinning | d-QC                    | Até 600°C          | Fases decagonais com estabilidade térmica e melhorias tribológicas. |
| Kim et al. (2002)                          | Al–Cu–Fe–Co     | Melt spinning              | i-QC / d-QC / $\lambda$ | 750°C              | Transição de fases conforme o teor de Co.                           |
| Nakayama et al. (2016)                     | Al–Co–Cu        | Fusão + têmpera            | d-QC + $Al_{13}Co_4$    | 600–800K           | Formação de d-QC e fase aproximante.                                |
| Lee et al. (2019)                          | Al–Cu–(Fe+Co)   | Fusão + duplo resfriamento | i-QC + d-QC             | Duplo resfriamento | Coexistência confirmada das duas fases.                             |
| Silva Guedes de Lima et al. (2012, 2021)   | Al–Cu–Fe–(B/Co) | HVOF / Indentação          | QC + decorações         | -                  | Alta dureza e módulo elástico.                                      |
| Oliveira et al. (2021)                     | Al–Cu–Fe–B      | Aplicação em TEG           | i/d-QC                  | -                  | Melhora de 28,6% na eficiência termoeletrônica.                     |
| Xiao et al. (2018)                         | Al–Cu–Fe        | Bateria de íon-lítio       | i/d-QC                  | -                  | Melhora de 15% na capacidade após 100 ciclos.                       |
| Wang; Yang (2024)                          | Al–Cu–Fe–Ce     | Hot pressing               | i-QC + compósito        | 490°C              | Melhora de 24% na resistência mecânica.                             |
| Travessa et al. (2024)                     | Al–Cu–Fe        | Moagem mecânica            | i-QC                    | Até 600°C          | Formação de i-QC após 5 horas de moagem.                            |

Os estudos citados (tabela 1), demonstram que as ligas quasicristalinas baseadas no sistema Al–Cu–Fe evoluíram significativamente desde a síntese pioneira da fase icosaédrica, consolidando-se como materiais de alto interesse



científico e tecnológico. Avanços envolvendo sistemas ternários e quaternários revelaram a forte dependência da formação das fases i-QC e d-QC em relação à taxa de resfriamento, composição química e rotas de processamento. Técnicas como *melt spinning*, moagem mecânica e solidificação direcional mostram capacidades distintas de controle microestrutural e estabilização de fases. De forma geral, evidencia-se que elementos como Co, Si, Cr e Ni modulam de maneira decisiva a evolução das fases aproximantes e quasicristalinas.

No conjunto dos estudos contemporâneos, aplicações emergentes em catalisadores, baterias, compósitos metálicos e dispositivos termoelétricos reforçam a versatilidade funcional dos quasicristais. Contudo, ainda permanece uma lacuna importante: a ausência de investigações que combinem ligas Al–Cu–Fe–Co, processamento convencional e o uso de precursores reciclados visando a formação controlada de fases i-QC e d-QC. Essa lacuna fundamenta a relevância e originalidade da presente pesquisa, posicionando-a como uma contribuição necessária ao avanço do conhecimento na área.



### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Sustentabilidade e o Papel dos Materiais Reciclados na Redução de Impactos Ambientais**

A discussão sobre sustentabilidade tem ganhado relevância à medida que os desafios ambientais se intensificam, especialmente frente ao avanço das mudanças climáticas, ao aumento da geração de resíduos e à crescente demanda por recursos naturais.

Segundo o Relatório Brundtland (1987), sustentabilidade é o desenvolvimento capaz de suprir as necessidades da geração presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações. Esse conceito envolve três pilares — ambiental, social e econômico — que devem atuar de forma integrada para promover um desenvolvimento equilibrado e responsável. No contexto atual, pensar políticas e práticas sustentáveis é fundamental para reduzir impactos ambientais e garantir qualidade de vida.

Entre os vários desafios da sustentabilidade, destaca-se a gestão de resíduos sólidos. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/2010, reforça a importância da logística reversa, da reciclagem e da redução da geração de lixo. O descarte inadequado de materiais, como metais, plásticos e eletrônicos, provoca contaminação do solo e da água, além de aumentar emissões de gases de efeito estufa.

Assim, a reciclagem surge não apenas como uma técnica de reaproveitamento, mas como uma estratégia de mitigação ambiental essencial para a economia circular, que propõe manter os materiais em circulação pelo maior tempo possível (EMF, 2015).

Dentro desse cenário, os metais têm papel central, especialmente o alumínio e o cobre, amplamente usados em setores como eletrônica, construção civil, automotivo e energético. O alumínio é um dos materiais mais recicláveis do



mundo, podendo ser reaproveitado infinitas vezes sem perder suas propriedades.

Além disso, sua reciclagem economiza até 95% da energia necessária para produzir alumínio primário a partir da bauxita (ABAL, 2023). No Brasil, o índice de reciclagem de latas de alumínio ultrapassa 98%, destacando o país como líder mundial nesse setor — resultado tanto da organização logística quanto do trabalho dos catadores.

O cobre, por sua vez, é fundamental para aplicações elétricas e eletrônicas devido à sua alta condutividade. Sua reciclagem conserva cerca de 85% da energia utilizada na produção primária e evita a intensificação da mineração, atividade associada à degradação ambiental, supressão vegetal, contaminação por metais pesados e elevado consumo hídrico (ICSG, 2022). Assim como o alumínio, o cobre reciclado mantém suas propriedades físico-químicas e pode ser reinserido em circuitos elétricos, motores, cabos e componentes industriais, contribuindo para cadeias produtivas mais limpas.

Do ponto de vista ambiental, o uso de materiais reciclados reduz significativamente as emissões de CO<sub>2</sub>, importante para o cumprimento de acordos internacionais como o Acordo de Paris (ONU, 2015), que estabelece metas globais de redução dos gases de efeito estufa. Estudos demonstram que a reciclagem — especialmente de metais — contribui para reduzir a pegada de carbono, mitigar os efeitos do aquecimento global e diminuir a pressão sobre áreas de extração mineral. Essa redução é essencial em países como o Brasil, onde o setor industrial ainda tem grande impacto nas emissões totais (SEEG, 2023).

Podemos entender como a sustentabilidade é o que se refere a capacidade de satisfazer as necessidades presentes sem comprometer as gerações futuras de satisfazerem suas próprias necessidades. Envolve a busca pelo equilíbrio entre os aspectos econômicos, sociais e ambientais nas decisões e práticas de desenvolvimento (WCED, 1987)



O desenvolvimento sustentável tem como princípio fundamental atender às necessidades da geração presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprirem suas próprias demandas, baseando-se no equilíbrio entre crescimento econômico, bem-estar social e preservação ambiental (CMMAD, 1991).

Para ocorrer a “sustentabilidade” temos que ter um equilíbrio para que este resultado seja alcançado e é a junção de um equilíbrio entre as questões econômicas, sociais e ambientais. E isso significa que haverá a busca pelo lucro financeiro, a equidade social e a preservação do meio ambiente simultaneamente (ELKINGTON, 2014),

A consciência é a parte principal para que todos saibam que só fazem parte deste mundo e que não é para esgotar todos os recursos que tem nela. E temos também que estar cientes que os recursos naturais tem fim e dependemos totalmente destes recursos para a defesa biológica e para o desenvolvimento econômico é fundamental ter implementado em seus ideais a sustentabilidade, no que se recomenda a utilização destes recursos com qualidade e não em quantidade (WCED, 1987)

O consumidor apresenta-se cada vez mais atento aos impactos ambientais e sociais associados às suas escolhas de consumo, ainda que parte desse público não possua plena consciência desse processo. Nesse contexto, as organizações passam a ser pressionadas a oferecer respostas consistentes, reconhecendo a crescente sensibilidade do mercado às questões ligadas à sustentabilidade e buscando resultados efetivos em favor do meio ambiente (DIAS, 2017; PORTER; KRAMER, 2006).

Desde o surgimento da humanidade, as ferramentas passaram a atuar como extensões das capacidades humanas, promovendo transformações progressivas na forma como a sociedade interage com o mundo material. Esse processo impulsionou a evolução tecnológica até a atual era do conhecimento, marcada pela desmaterialização dos processos produtivos e informacionais, embora com evidentes consequências ambientais (FLUSSER, 2007).



Os vestígios ecológicos são um dos indicadores de sustentabilidade, com a apresentação da capacidade de carga de uma área exposta ao consumo de recursos e seu consequente descarte de resíduos. A sustentabilidade pode ter a tecnologia como aliada para recursos efetivos e gestão da demanda, com parcerias entre o poder público e o privado, setores e a comunidade (YIGITCANLA, 2015).

A busca por soluções sustentáveis, diferentes áreas do conhecimento vêm se destacando nos últimos anos, com ênfase na ciência dos materiais e nas práticas de gestão ambiental. Nesse contexto, a reciclagem de metais, como alumínio e cobre, assume papel estratégico na redução de impactos ambientais e na economia de recursos naturais, ao mesmo tempo em que os estudos sobre quasicristais emergem como um campo de grande relevância para o avanço tecnológico associado à sustentabilidade (RETHWISCH, 2016; KIMURA, 2004; BINI; NASCIMENTO, 2020)

A reciclagem de metais, como o alumínio e o cobre, desempenha papel fundamental na promoção da sustentabilidade ambiental, contribuindo de forma significativa para a preservação dos recursos naturais e a redução dos impactos ambientais. O alumínio destaca-se por sua capacidade de ser reciclado diversas vezes sem perda significativa de propriedades, sendo amplamente aplicado em diferentes setores industriais. Da mesma forma, o cobre reciclado possui grande relevância para as indústrias eletrônica, da construção civil e do setor energético, consolidando sua importância na economia circular e na redução da extração de matérias-primas (RETHWISCH, 2016; ABAL, 2021; IAI, 2020).

### 3.2 Reciclados

No âmbito das práticas sustentáveis, os conceitos de reduzir, reutilizar e reciclar constituem pilares fundamentais da gestão adequada dos resíduos sólidos. A reciclagem corresponde ao processo de transformação de materiais



já utilizados em novos produtos, por meio de procedimentos artesanais ou industriais, promovendo sua reinserção na cadeia produtiva. A reutilização refere-se ao reaproveitamento de materiais sem alterações significativas em sua estrutura original. Já a redução está associada à diminuição da geração de resíduos a partir da revisão dos padrões de consumo (BRASIL, 2010; DIAS, 2017).

A adoção desses hábitos sustentáveis deve, idealmente, ter início no ambiente doméstico, uma vez que mudanças individuais são capazes de desencadear transformações coletivas. A iniciativa de um único membro da família ou da comunidade em reciclar, reutilizar ou reduzir já é suficiente para promover impactos positivos. Ainda que tais práticas não encontrem apoio imediato, elas tendem a influenciar o comportamento de outras pessoas, que observam, aprendem e, gradualmente, incorporam esses hábitos ao seu cotidiano. Assim, ações simples, como a separação adequada dos resíduos em categorias — plástico, papel, vidro e metal —, embora demandem apenas alguns segundos, representam uma contribuição significativa para a conservação ambiental e para o fortalecimento de uma cultura sustentável (JASSEN, 2014).

Já os metais são materiais de alta durabilidade, resistência mecânica e facilidade de conformação, sendo muito empregados em equipamentos, estruturas e embalagens em geral. Quanto à sua composição, os metais são classificados em dois grandes grupos: os ferrosos (compostos basicamente de ferro e aço) e os não ferrosos.

Essa separação justifica-se pela ampla predominância do uso dos metais à base de ferro, principalmente o aço. Entre os metais não ferrosos, destacam-se o alumínio, o cobre e suas ligas (como latão e o bronze), o chumbo, o níquel e o zinco. Os dois últimos, junto com o cromo e o estanho, são mais empregados na forma de ligas com outros metais, ou como revestimento depositado sobre metais, como, por exemplo, o aço (JASSEN, 2014).

Uma das grandes vantagens da reciclagem de metais é a eliminação das etapas custosas envolvidas na redução do minério a metal. Esse processo



demanda um consumo elevado de energia, além de exigir o transporte de grandes volumes de minério e a construção de infraestruturas complexas e dispendiosas, projetadas para produção em larga escala. Ao reciclar metais, esses custos e impactos são significativamente reduzidos, contribuindo para uma produção mais eficiente e sustentável (RETHWISCH, 2016; GENTIL, 2011).

Desenvolver ligas de alta performance a partir de elementos reciclados tornou-se uma possibilidade. As pesquisas que visam para esta busca vêm ganhando peso em toda comunidade científica do mundo.

Uma liga especial de engenharia que tem despertado interesse dadas propriedades únicas e de excelência são as ligas quasicristalinas. Seu custo de produção, porém é alto, o que vem limitando sua produção em escala industrial e consequente aplicação. O desenvolvimento deste material usando precursores reciclados já é uma realidade. O aprimoramento de técnicas de processamento e desenvolvimento de novas composições de ligas quasicristalinas tem sido alvo de estudos pelo LSR/UFPB, utilizando alumínio, ferro e cobre reciclados, alunos esses que já publicaram artigos e gerou até patente.

### 3.3 Materiais quasicristalinos

Em 1912, Max von Laue demonstrou que os átomos em um cristal se encontram organizados de forma periódica em treliças, característica que, durante décadas, foi considerada definidora da estrutura cristalina. Entretanto, aproximadamente setenta anos depois, verificou-se que a periodicidade da rede não constituía uma propriedade universal de todos os sólidos. Em 1982, Dan Shechtman observou, pela primeira vez, uma estrutura atômica com ordem a longa distância, porém sem periodicidade translacional — os quasicristais — cuja existência foi oficialmente divulgada à comunidade científica apenas em 1984.

Inicialmente, houve resistência de diversos pesquisadores em aceitar a nova descoberta, uma vez que o arranjo observado não apresentava



periodicidade em sua rede cristalina. Entretanto, após a consolidação de evidências experimentais e teóricas, o fenômeno foi reconhecido e passou a representar uma verdadeira revolução nos fundamentos da cristalografia clássica. Essa contribuição pioneira rendeu a Dan Shechtman o Prêmio Nobel de Química em 2011.

Os materiais quasicristalinos têm sido objeto de estudo de inúmeros pesquisadores, sobretudo quando comparados a materiais já consolidados na literatura, em razão de suas propriedades singulares e do potencial para otimizar aplicações tecnológicas e ampliar seu aproveitamento. Entre suas características, destaca-se a importância da investigação de suas propriedades físico-químicas, elétricas e microestruturais. Essas ligas apresentam comportamentos significativamente distintos daqueles observados em ligas metálicas cristalinas, mesmo quando possuem composições químicas semelhantes. (CAVALCANTE, 2011).

Os quasicristais apresentam baixa energia superficial, quando comparado à grande parte dos metais, baixa condutividade térmica, baixa condutividade elétrica, além de propriedades ópticas incomuns, assim como resistência ao atrito e desgaste, biocompatibilidade, baixa molhabilidade e alta dureza, tornando-os interessante para diversas aplicações (TURQUIER, 2008).

Uma das propriedades da superfície quasicristalina é a baixa molhabilidade por líquidos polares como a água, ao contrário das superfícies do elemento alumínio isoladamente. O componente polar de energia da superfície do quasicristais é mais baixo que o de fases cristalinas de composição semelhantes e estruturadas, o que sugere uma baixa densidade de elétrons livres (ROUXEL, 2006; PARSAMEHR, 2018).

Além de sua baixa molhabilidade, os quasicristais demonstram também outras propriedades aparentemente contraditórias, a exemplo de sua elevada dureza (LIMA, 2015). A falta de simetria de translação, estrutura complexa e ligações covalentes podem ser atribuídas à dureza do quasicristal em temperatura ambiente, consequentemente tornando-o um material frágil.



Diversos estudos foram desenvolvidos para o estudo da dureza dos materiais quasicristalinos e suas ligas, para a maior análise e definição de suas aplicações, a exemplo de Hornhogen e Giacometti que investigaram a dureza através da medida Vickers para quasicristais com estrutura icosaédrica (PARSAMEHR et al, 2018).

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e mecânicas de ligas quasicristalinas comparadas com outros materiais.

| Propriedades                 | Material                                             | Resultados                                           |           | Referência                                                      |           |
|------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| Condutividade térmica (W/mK) | Cobre                                                | 400 W/mK                                             |           | SHAITURA <i>et</i> ENALEEEVA, 2007. DUBOIS <i>et al</i> , 1994. |           |
|                              | Ligas de Alumínio                                    | 92-220 W/mK                                          |           |                                                                 |           |
|                              | Aço                                                  | 14-88 W/mK                                           |           |                                                                 |           |
|                              | i-Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub> | 2 W/mK                                               |           |                                                                 |           |
|                              | AlMnPd                                               | 1.6 W/mK                                             |           |                                                                 |           |
|                              | AlPdRe                                               | 0.8 W/mK                                             |           |                                                                 |           |
|                              | Sílica Fundida                                       | 1.36 W/mK                                            |           |                                                                 |           |
| Dureza Vickers               | Diamante                                             | 6000-10000 HV                                        |           | JENKS <i>et</i> THIEL,1998                                      |           |
|                              | Silica                                               | 750-1200 HV                                          |           |                                                                 |           |
|                              | i-AlCuFe                                             | 800-1000 HV                                          |           |                                                                 |           |
|                              | i-AlPdMn                                             | 700-800 HV                                           |           |                                                                 |           |
|                              | Aço de baixo                                         | 70-200 HV                                            |           |                                                                 |           |
|                              | Carbono                                              | 40-105 HV                                            |           |                                                                 |           |
|                              | Cobre                                                | 25-45 HV                                             |           |                                                                 |           |
|                              | Alumínio                                             |                                                      |           |                                                                 |           |
| Coeficiente de Atrito $\mu$  | Ligas de Alumínio                                    | Aço                                                  | Diamante  | SHAITURA,2007.                                                  |           |
|                              |                                                      | 0,55                                                 | 0,23-0,37 |                                                                 |           |
|                              |                                                      | Aço                                                  | 0,22      |                                                                 | 0,11-0,32 |
|                              |                                                      | Cobre                                                | 0,24      |                                                                 | 0,12-0,32 |
|                              |                                                      | i-Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub> | 0,14      |                                                                 | 0,15-0,19 |
|                              |                                                      |                                                      |           |                                                                 |           |

Fonte: (Bento, 2019)

Observando as excepcionais propriedades dos materiais quasicristalinos quando comparados com outros materiais, é notável que existe uma grande importância para a utilização desse material diante de suas peculiaridades.

Esse tipo de material vem sendo aplicado em diversas áreas de estudos, assim como em produtos comercializáveis, a exemplo de aços que são



produzidos na Suécia através de uma empresa de mineração, onde produzem aços inoxidáveis com pequenas partículas de quasicristais, que são extremamente duros, aumentando sua resistividade ao desgaste, assim como sua maior durabilidade visto o melhoramento de suas propriedades (LIMA, 2015).

Esses materiais também podem ser empregados na fabricação de ligas destinadas à produção de equipamentos e componentes que demandem menor fricção, como rotores de bombas, peças automotivas e aeronáuticas, engrenagens, entre outros. Além disso, apresentam potencial para aplicação em revestimentos superficiais capazes de substituir o teflon em utensílios domésticos, em razão de sua elevada resistência a riscos, maior dureza e baixa taxa de desgaste quando comparados aos materiais atualmente utilizados (LIMA, 2011).

### 3.3.1 Estruturas e Ligas Quasicristalinas

Os sistemas quasicristalinos exibem padrões de difração muito semelhantes aos de sistemas cristalinos em que consistem em picos de difração nítidos (Bragg reflexões) que são característicos de uma ordem de longo alcance presente nestes materiais. No entanto, os quasicristais (QCs) têm um padrão de difração cuja simetria não é compatível com periodicidade. Este foi o mais surpreendente ponto em que esses materiais foram descobertos em 1984 (SHECHTMAN, 1951).

As ligas quasicristalinas são consideradas ligas metálicas estruturalmente complexas (Complex Metallic Alloys – CMA), que abrangem uma classe de compostos intermetálicos que possuem células unitárias muito grandes e que podem conter desde dezenas até mais de 1000 átomos, dispostos em uma aglomeração bem definida (MIZUTANI et al., 2014a). Poucas destas estruturas podem ser resolvidas matematicamente, tanto pelo fato de sua célula unitária ser muito grande como por apresentarem grande quantidade de vacâncias e distorções na rede; porém, existem muitas CMAS com células contendo cerca



de 20 a 500 átomos que não apresentam distúrbio químico ou vacâncias em sistemas de ligas binárias como, por exemplo o icosaedro que possui 12 átomos, o dodecaedro que possui 20 átomos, e o icosaedro truncado que possui 60 átomos. A estrutura formada pela união das cascas anteriormente citadas é chamada de Triacontraedro Rômbico (MIZUTANI et al., 2014<sup>a</sup>)

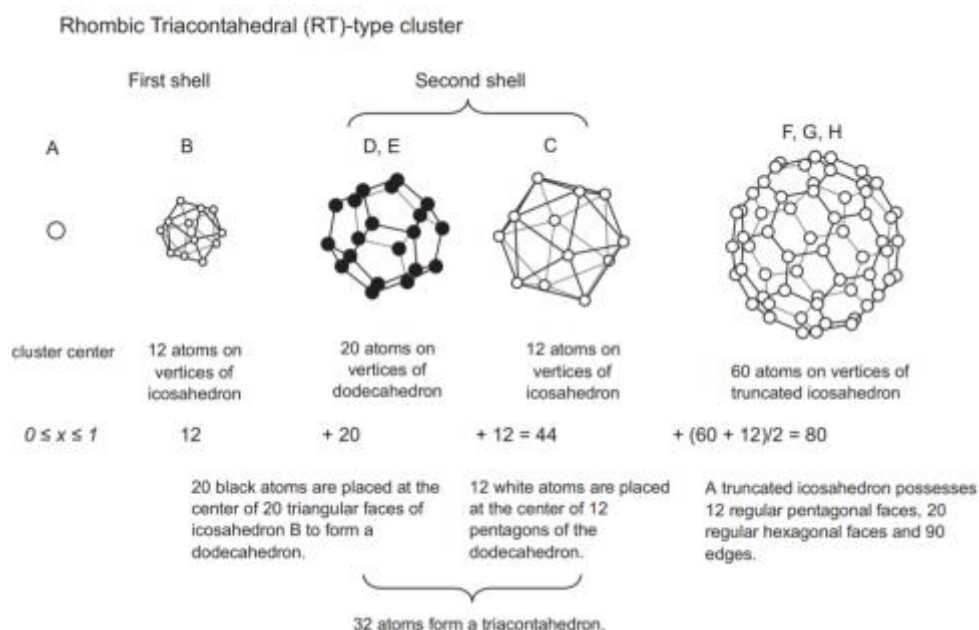


Figura 3.1 Sucessivas estruturas em casca de um aglomerado atômico de um quasicristal do tipo Triacontraedral Rômbico e suas aproximações (MIZUTANI et al., 2014a)

Por um tempo foi até sugerido que a ordem quasicristalina não poderia existir e que os QCs seriam um conjunto aleatório de clusters com apenas uma ordem orientacional ou o resultado do entrelaçamento de grandes cristais de células unitárias. Uma comparação com os primeiros dados disponíveis não foi completamente consistente com estes modelos (SHECHTMAN, 1951; PAULING, 1985)

Além disso, a descoberta de QCs icosaédricos perfeitos (i) nos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Pd-Mn , permitiu descartar ambas as hipóteses. De fato, QCs



agora podem ser cultivados como fases de equilíbrio, com grandes grãos únicos e seu padrão de difração mostra extremamente nítida as reflexões de Bragg, que correspondem a um comprimento de correlação maior que um poucos (TSUDA; ISHIHARA, 1999; TSAI, 2013; SHECHTMAN et al., 1984).

Ao estudar a liga binária Al-Mn, através da solidificação rápida. Scheltman, descreveu o quasicristal como material de fase icosaédrica, ao analisar o grupo espacial que pertencia; o m35 e exibir 6 eixos de simetria de ordem 5. Logo, os quasicristais ficaram conhecidos por apresentarem uma estrutura atômica ordenada, porém de forma aperiódica, diferenciando das características dos materiais cristalinos e com eixos rotacionais de 5,8,10 e 12.

De acordo com (DUBOIS, 2008), devido às ligas metálicas possuírem um amplo campo familiar de compostos metálicos que apresentam células unitárias de tamanho proporcionais a grandes números de átomos diante sua formação, as ligas metálicas complexas apresentam uma distância média maior do átomo vizinho, grande parte das propriedades físicas, se diferem quando são comparadas aos metais e ligas convencionais que possuem apenas alguns átomos por possuírem pequenas células unitárias.

Mais de cem sistemas distintos de ligas metálicas já foram identificados como quasicristalinos, envolvendo elementos como alumínio, cobre, gálio, titânio, magnésio, entre outros, os quais apresentam estruturas diferenciadas. Como a variedade de elementos capazes de formar quasicristais é ampla, o espectro de possíveis composições de ligas também se torna significativamente diversificado. Entretanto, muitos desses elementos de liga podem ser tóxicos, de difícil obtenção ou economicamente inviáveis, diferentemente do sistema Al-Cu-Fe (SAARIVIRTA, 2004).

Tabela 3.2 - Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas de simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal

| Estrutura Quasicristalina | Ligas                                                                                                                                       |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Icosaedral                | Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Mn-Cu, Al-Mn-Zn, Al-Cu-Ru, Al-Cu-Os, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Al-Pd-Mg, Al-Li-Cu, Al-Mg- |



|                                                                         |                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zn, Al–Rh–Si, Ti–Fe–Si, Ti–Zr–Ni, Mg–Li–Al, Mg–Zn–Y, Mg–Zn–Ho, Cd–Mg–Tb |                                                                                                                                                                                            |
| Octagonal                                                               | Ni–Cr–Si, Ni–V–Si, Mn–Si                                                                                                                                                                   |
| Decagonal                                                               | Al–Mn, Al–Fe, Al–Pd, Al–Pd–Fe, Al–Pd–Ru, Al–Pd–Os, Al–Os, Al–Co–Ni, Al–Cu–Co, Al–Cu–Fe–Co, Al–Cu–Co–Si, Al–Co–Fe–Cr–O, Al–Cr–Si, Al–Ni–Fe, Al–Ni–Rh, Al–Cu–Rh, Zn–Mg–Y, Zn–Mg–Sm, Zn–Mg–Ho |
| Dodecagonal                                                             | Ni–Cr, Ni–V, Ni–V–Si, Ta–Te, Co–Cu, Al–Co–Fe–Cr                                                                                                                                            |

Fonte: SAARIVIRTA (2004), adaptado pelo autor (2019).

Dos materiais quasicristalinos, aqueles de estruturas icosaédricos apresentam uma quasiperiodicidade em todas três direções, enquanto as classes de materiais quasicristalinos com estruturas octagonal, decagonal e dodecagonal, apresentam uma quasiperiodicidade em duas direções e periódica em uma direção, ou seja, ao longo do eixo periódico (HAFNER, 1999).

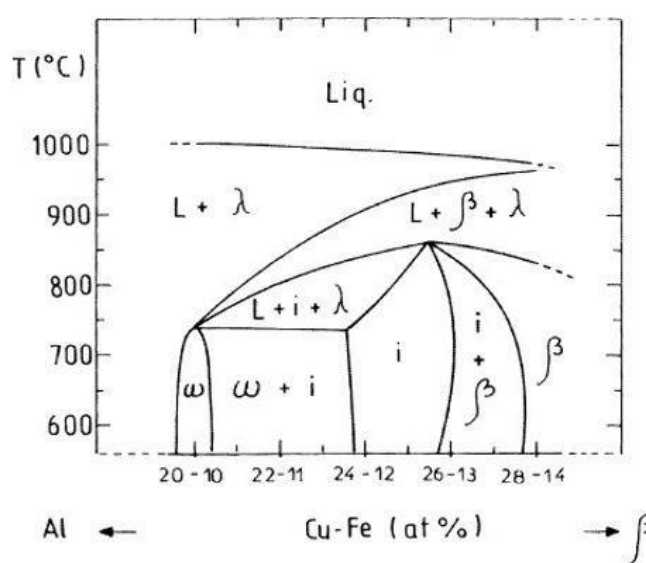
Esta discussão será refinada e concentrada na discussão a estrutura icosaedra, referente às ligas AlCuFe; e a estrutura decagonal, em ligas AlCuCo. A primeira, com eixo de rotação de ordem 5, dá origem a um icosaedro, um poliedro regular convexo composto por 20 faces triangulares. A segunda, com eixo de ordem 10, retorna uma estrutura de morfologia colunar; quer dizer, ao longo do eixo de rotação, na direção normal a este, forma-se um empilhamento periódico de planos decagonais (DOLIN, 2011).

Bradley e Goldsmith, foram os primeiros a revelarem a área de formação composicional e as relações da fase quasicristalina icosaédrica no sistema ternário AlCuFe, chamando-a de fase desconhecida  $\Psi$ . A fórmula ideal foi proposta como  $\text{Al}_6\text{Cu}_2\text{Fe}$  e sua composição média na região monofásica  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22,5}\text{Fe}_{12,5}$ . Bradley & Goldsmith, relataram o acúmulo de uma fase icosaédrica resultante de uma reação peritética entre a fase  $\beta\text{-AlFe}_3$  e o líquido restante. Essa reação rica em alumínio do diagrama de fase ternário do sistema AlCuFe descrito por eles é mostrada na figura 3.2, que foi elaborado por Faudot *et al* (1991), através dos resultados obtidos na literatura dos estudos de Bradley



& Goldsmith e Tsai *et al*, mostrando a faixa de composição ao redor da fase quasicristalina com composição de 20-28% de Cu e 10-14% de Fe submetido a uma temperatura máxima de 860 °C.

Figura 3.2 – Diagrama de fase Pseudo Binário de AlCuFe no intervalo de composição quasicristalina



Fonte: FAUDOT *et al* (1991)

De acordo com Dubois (2005), os quasicristais se formam predominantemente por meio de reações peritéticas. Nesse contexto, o conhecimento detalhado dos diagramas de fases de equilíbrio é fundamental para compreender os mecanismos envolvidos em sua formação, permitindo ao pesquisador prever as microestruturas resultantes. Contudo, a obtenção desses diagramas para sistemas quasicristalinos ainda é limitada na literatura, uma vez que sua construção exige investigações extensivas em sistemas ternários e a análise de um grande número de amostras, o que torna o processo experimentalmente complexo e demorado.

Sabendo que o quasicristal é obtido através da faixa estreita de composição dos elementos de liga, é necessário o controle de sua produção



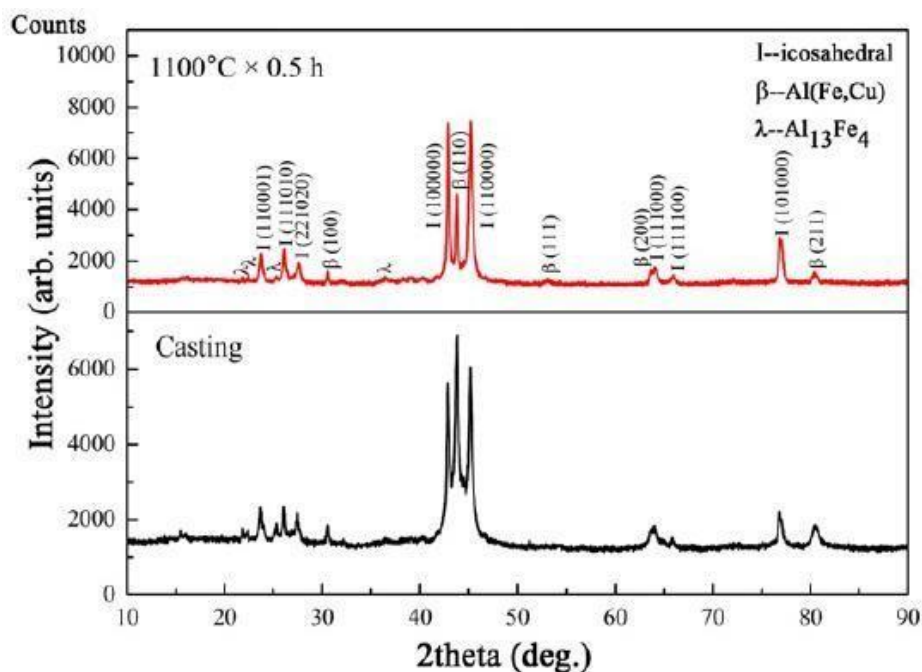
para evitar a perda de composição durante os processos de fusão e solidificação, consequentemente dificultando a formação do quasicristal, outras maneiras de se obter o quasicristal é a adição de outros elementos como Mn, Si, Co, Pd, conforme apresentado na tabela 1 e a realização de tratamentos térmicos, visando a obtenção do QC puro.

Diante do exposto, diversos estudos estão sendo realizados entre esses contextos. A exemplo de Lee, que estudou a liga  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$  obtida através de forno de indução com atmosfera de argônio e constituída de elementos com 99,99% de grau de pureza. Foi possível observando a formação da fase icosaédrica ocorrendo através de uma reação peritética entre as fases  $\beta$  primária e líquido remanescente. Porém só foi possível a obtenção da estrutura icosaédrica monofásica após o tratamento de  $750^{\circ}\text{C}$  durante o período de 3h, concluindo que nenhuma estrutura icosaédrica monofásica é obtida em  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$  sem que tenha a necessidade de tratamento térmico posteriormente (LEE, 2001).

Wei e He, realizaram tratamento térmico a  $1100^{\circ}\text{C}$  no período de 0,5h na liga de  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , obtida através do forno de indução a vácuo, com elementos de 99,99% de grau de pureza, observou que houve um aumento da fase quasicristalina, porém ainda foi possível notar a presença da fase  $\beta$ , concluindo que seria necessário um tratamento térmico por um período maior para que haja o desaparecimento da fase  $\beta$  por completo, conforme a figura 3.2 (WEI, 2016).



Figura 3.3 - Difratoograma de raios-X da amostra fundida e tratada termicamente por 1100°C no período de 0,5h.



Fonte: Wei e He (2006)

De acordo com os autores Wei e He, a variação nas quantidades de fases presentes no difratograma sob as diferentes condições, devido ao aumento dos picos após o tratamento térmico, sugere um aumento da fase I-icosaedral, porém com a fase  $\beta$  ainda presente.

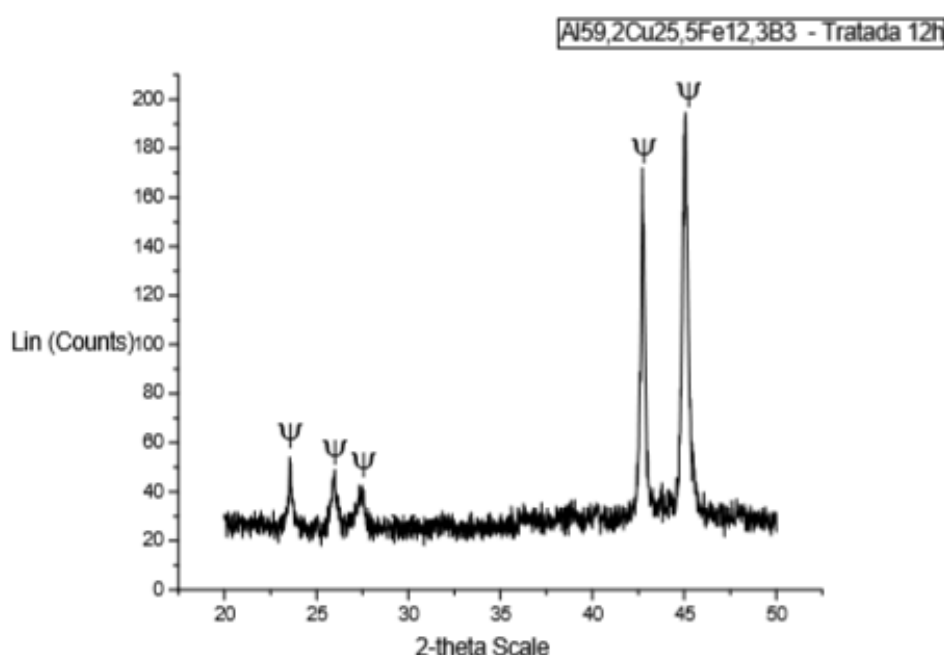
Cheung *et al*, realizou a caracterização morfológica da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , também com elementos de grau de pureza em torno de 99,99%, obtida através do forno de indução a vácuo e sem tratamento térmico, realizando apenas a refusão da amostra por três vezes. Foi possível observar através de imagens do MEV por elétrons secundários e retro espalhados, as estruturas morfológicas dos quasicristais presentes na liga (CHEUNG, 2001).

Para a obtenção de ligas com maior fração volumétrica de fases quasicristalinas são necessários que tratamentos pós-fundição sejam executados, a exemplo de tratamentos térmicos através de longos períodos, em altas temperaturas. Conforme Lima, após a obtenção da liga estudada com



adição do elemento boro, foi necessário tratamento térmico por 12 horas em temperatura de 720° de sua liga, tendo como objetivo a diminuição das fases monoclinicas e cúbicas, para a obtenção de maior quantidade de quasicristais, conforme a Figura 3.4 (LIMA, 2011).

Figura 3.4 - Difratrograma de Raio -X, pós-tratamento térmico.



Fonte: LIMA, 2011.

O processamento adotado por LIMA, 2011, proporcionou a produção de uma liga com 99% de fase quasicristalina, conforme a figura 3.3, que também estava de acordo com a literatura.

Mediante aos diversos estudos é possível observar que a obtenção dos quasicristais ainda se dá através de elementos com elevado grau de pureza e técnicas que dificultam a produção em larga escala, além dos parâmetros que são de extrema importância se ter um alto controle e alto custo. Logo é necessário o desenvolvimento de novas rotas de obtenção de quasicristais que possibilitem a produção de maior quantidade de material, além da diminuição



dos tratamentos posteriores.

Estudos voltados à substituição elementar na morfologia de ligas quasicristalinas icosaédricas do sistema Al–Cu–Fe demonstraram que a substituição parcial do cobalto por ferro na liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{20}$  favorece o surgimento da fase decagonal na microestrutura, independentemente de a liga ser obtida por fusão convencional, solidificação rápida ou submetida a tratamento térmico posterior. Verifica-se ainda que os quasicristais com fases decagonais estáveis são, em sua maioria, constituídos por sistemas ternários, nos quais o elemento de maior concentração (> 50% at.) corresponde tipicamente ao alumínio ou ao zinco (FEITOSA, 2018; PASSOS, 2006).

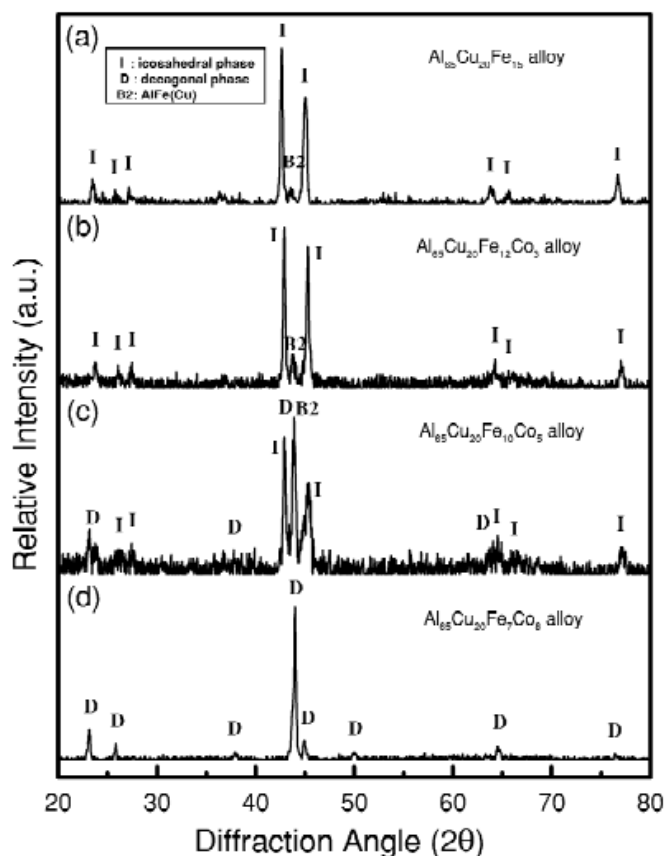
O padrão de difração com eixo de rotação de ordem 10 é especificamente da fase decagonal estáveis, onde esses planos decagonais se mostram empilhados ao longo do eixo normal ao plano (FEITOSA, 2018) .

Pesquisas com ligas de AlCuCo e, em seguida com AlCu-Ni, depois de dois anos das descobertas da fase icosaedral, levaram a definir fase decagonal, como uma fase quasicristalina. A estrutura da fase decagonal, como a citada tem um eixo de rotação de ordem 10, elas podem ser descritas como um empilhamento periódico dos planos que são periodicamente ordenados (KRAWCZYK; BOGDANAWICZ; GORYCZKA, 2010).

Devido a essas características, a fase decagonal apresenta propriedades anisotrópicas quando avaliadas em diferentes direções cristalográficas, sejam elas físicas, elétricas ou tribológicas (KRAWCZYK; BOGDANAWICZ; GORYCZKA, 2010). A formação dessa fase ocorre por meio de uma reação peritética, que se manifesta quando a quantidade de cobalto adicionada ultrapassa aproximadamente 5%. Essa reação ocorre entre a fase cúbica B2 Al(Cu,Co) e o líquido remanescente. Na Figura 3.5, é possível observar o padrão de difração de uma liga Al-Cu-Fe-Co, comparado ao de uma liga de alumínio convencional.



Figura 3.5 Padrões de difração de raios-X obtidos a partir da fusão fiada entre a fase decagonal e B2 e a fase icosaédrica e B2, AlCuFeCo (a)  $x=0$ , (b)  $x=3$ , (c)  $x=5$ , e (d)  $x=8$ .



Fonte: Kim, 2002

Em estudos realizados pelo grupo de pesquisa do LSR-UFPB, resultados a serem publicados, foi-se utilizados variação do cobalto com o efeito de dopagem em ligas de AlCuFe. Em resultados prévios, observou-se tendência à início de formação de fase decagonal em detrimento à desestabilização da fase icosaedra. Esses resultados foram verificados em ligas a partir de 4% de teor de cobalto produzidas por Melt-Spinning, já na liga bruta, sem tratamento térmico posterior, resultados muito se assemelham àqueles apresentados por KIM et al., 2002. As ligas tratadas apresentaram uma menor quantidade de fases em

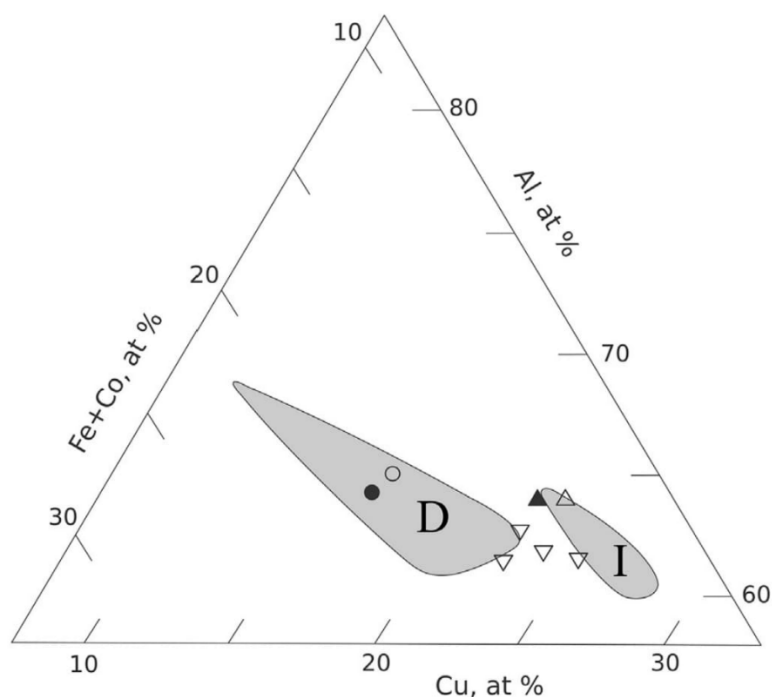


relação às brutas, o que pode ser explicado pelo fato de que as altas taxas de resfriamento do processo Melt Spinning suprimiram o aparecimento de algumas fases cristalinas, devido à sua alta taxa de resfriamento (DEGAKI et al., 2009). Ou seja, as ligas, neste caso sofreram desestabilização à altas temperaturas.

Nos anos subsequentes, avanços significativos continuaram a ser registrados na compreensão dos sistemas quasicristalinos multicomponentes. Klyueva et al. (2019) investigaram o sistema quaternário Al–Cu–Fe–Co (figura 3.6) por meio de fusão convencional com resfriamento em duas etapas, obtendo grãos monofásicos da fase icosaédrica (i-QC) com dimensões de até 3 mm, o que confirmou a elevada estabilidade estrutural dos quasicristais em faixas composicionais bem definidas. Esses resultados evidenciam que a estabilidade das fases quasicristalinas está diretamente associada às proporções relativas entre os elementos constituintes, reforçando a importância da utilização de diagramas de fases quaternários como ferramenta fundamental para a correta análise dos campos de estabilidade, da formação das fases e das possíveis transformações estruturais em sistemas Al–Cu–Fe–Co. Dessa forma, o uso do diagrama quaternário neste trabalho constitui um suporte teórico essencial para a interpretação microestrutural e composicional das ligas desenvolvidas



Figura 3.6: Diagrama quaternário Alumínio, Cobre, Ferro e Cobalto (Klyeva et al, 2019)



Foi possível observar, em praticamente todos os estudos metalúrgicos de ligas quasicristalinas, que a obtenção dos quasicristais ainda se dá através de elementos com elevado grau de pureza. Além disso, se faz necessário, o uso de técnicas muito que dificultam a produção em larga escala, com parâmetros devidamente controlados, gerando alto custo. Desta maneira, desenvolvimento de novas rotas de obtenção de quasicristais que possibilitem a produção de maior quantidade de material tornou-se uma necessidade na minimização de custos de produção e uso de materiais primário de alta pureza.

Com o intuito de contribuir na minimização deste problema, já existem estudos a respeito de fabricação de ligas quasicristalinas usando materiais precursores reciclados (DEGAKI et al., 2009). Sendo, atualmente, necessário uma melhor investigação no desenvolvimento de rotas de alternativas de processamento, que visam o reaproveitamento de materiais, ou seja, a utilização



de materiais reciclados como precursores, reduzindo assim os custos, tornando a produção mais sustentável e um diferencial no mercado. Pesquisas comprovam, que a reciclagem de materiais como, Alumínio, Cobre e Ferro, materiais que fazem parte das ligas quasicristalinas ternárias mais trabalhadas mundialmente, demandam menor consumo energético e menor emissão de gases, logo, menor custo de produção, em comparação com utilização de matérias-primas de elevada pureza (DEGAKI et al., 2009; GROOT, PISTORIUS, 2008; Worrell et al, 2007)

Uma das grandes preocupações com relação ao processo de reciclagem, é a presença de impurezas residuais nos materiais após a reciclagem, sendo esse um dos grandes problemas ainda da reciclagem de metais.

Para esta tese de doutorado, foram produzidas ligas Al–Cu–Fe dopadas com cobalto, empregando-se as técnicas de fundição convencional, com composição nominal  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{(9)}\text{Co}_4$ . AS ligas após fusão foram tratadas termicamente com tempos crescente de modo a verificar a estabilidade das faes formadas. Como matéria-prima, estão sendo utilizados elementos precursores reciclados de Al, Cu e Fe. Os resultados obtidos serão comparados com aqueles já reportados pelo grupo de pesquisa do LSR-UFPB e em artigos da literatura, nos quais se empregaram elementos de alta pureza.

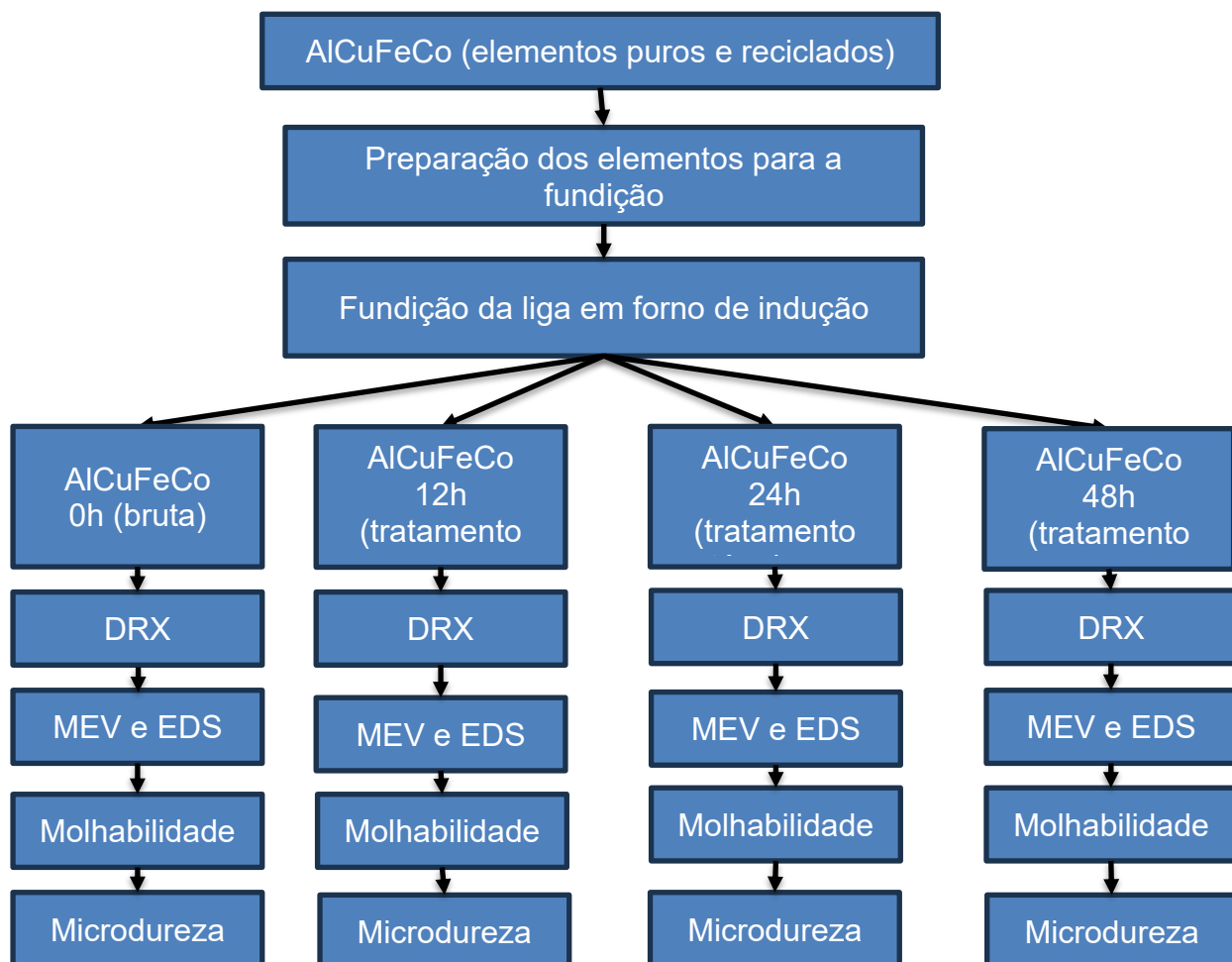
Esta proposta de tese está inserida num projeto maior, do presente grupo de pesquisa, que, em parceria com IJL-Nancy-France com projeto de cooperação, recentemente firmado, entre a orientadora deste trabalho, pesquisadores do LSR e pesquisadores do IJL, buscam desenvolvimento e acreditação das ligas quasicristalinas produzidas a partir de elementos reciclados. Esta proposta tem um grande apelo tecnológico, econômico e social.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Composições e suas respectivas análises

Figura 4.1 – Composição com 4% de Cobalto nas ligas quasicristalinas  $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$  com os elementos puros e reciclados





## 4.2 Classificação dos elementos precursores da liga

Foram utilizados como fonte de elementos para a produção das ligas quasicristalina: Alumínio reciclado proveniente das latas de alumínio de refrigerante adquiridos das comunidades dos catadores de lixo, locais; cobre das sucatas de dutos de ar-condicionado sucateados da UFPB;

Para o estudo, em todas as etapas do processo produtivo, estão sendo utilizados, também, precursores de elementos primários de alta pureza para efeito comparativo entre as características das ligas com elementos puros e reciclados.

As ligas propostas foram a composição com 4% de Cobalto nas ligas  $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$ .

Composição química do alumínio reciclado utilizado na fundição das ligas quaternárias (tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1 - Composição alumínio reciclado.

| Material | Composição |
|----------|------------|
| Alumínio | 96,9713%   |
| Silício  | 1,2860%    |
| Ferro    | 0,7978%    |
| Magnésio | 0,3176%    |
| Cobre    | 0,2445%    |
| Manganês | 0,2144%    |
| Zinco    | 0,1683%    |

Fonte: AUTORA

## 4.3 Fabricação das ligas quasicristalinas (QC)

As ligas foram fabricadas via fundição convencional por forno a arco de em atmosfera controlada, com uma fonte DIGI *plus* A7, usando uma corrente de 500A, à temperatura de 1100°C



As amostras foram pesadas em balanças analíticas em ordem crescente cobalto, ferro, cobre e alumínio ( $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$ ).

Nesta etapa, foram avaliados os processos de fabricação mais eficientes da liga, considerando simultaneamente a viabilidade econômica, o grau de homogeneidade das fases quasicristalinas formadas e as propriedades finais do material. Todos os equipamentos necessários à produção das ligas encontram-se disponíveis no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/UFPB), assegurando a plena execução das etapas;

Após processo de fundição são realizados tratamentos térmicos para homogeneização das fases.

#### **4.4 DRX - Difração de Raio-X**

Para avaliação e controle das fases presentes nos pós quasicristalinos das ligas brutas e tratadas por 12, 24 e 48 horas, foram realizadas difrações de raios X, antes e após tratamento térmico. Para tanto, foi utilizado no Difratorômetro D2 Phaser Bruker, operando com radiação  $\text{K}\alpha$  de cobre, 30 kv e 10 mA, com varredura de  $2\theta$  entre 20 e 100 com passo de  $0,02^\circ/\text{s}$  e fenda de 1 mm.

#### **4.5 Tratamento térmico das ligas**

Foram determinados para os tratamentos térmicos os seguintes tempos: 12 horas, 24 horas e 48 horas a uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . Os tratamentos térmicos foram utilizados nas ligas após a fundição para que ocorresse uma homogeneização da liga quasicristalina, em fornos tubulares com atmosfera inerte. Foram testados parâmetros diversos, buscando, tempos mais curtos de tratamentos térmicos, de modo a melhorar a eficiência do processo produtivo, de maneira global. Foi utilizado um forno Tubular Nabertherm, disponível no LSR/UFPB.



#### **4.6 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)**

A partir dos Raios-x característicos originados pela incidência do feixe de elétrons sobre a amostra e um detector de estado sólido de Energia Dispersiva, foi realizada a análise de composição das ligas quasicristalinas. O ensaio foi realizado na Universidade Federal da Paraíba, no laboratório NEPEM (Núcleo de Estudos e Pesquisas em Materiais). Foi utilizado o equipamento Microscópio de Força Atômica – SHIMADZU. A análise consistiu em fazer um mapa da região para detecção da composição pontual de cada fase, como também obter a composição global das ligas brutas, tratadas 12, 24 e 48 horas.

As amostras foram lixadas com lixas de gramaturas de 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 2000, e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$  e depois de finalizadas foram limpas com álcool isopropílico.

Os valores de concentração atômica de Al, Cu, Fe e Co obtidos experimentalmente foram então normalizados, considerando-se a soma Fe+Co como um único eixo químico, conforme procedimento amplamente adotado na literatura para sistemas quasicristalinos Al–Cu–Fe modificados com Co (TAKEUCHI; INOUE, 2001; KIM et al., 2002; TSAI et al., 2011). Em seguida, essas composições normalizadas foram projetadas sobre o diagrama ternário Al–Cu–Fe(+Co), previamente construído com base nos campos de estabilidade das fases quasicristalinas descritos na literatura (TSUDA; ISHIHARA, 1999; KIMURA, 2004). Obtido e adaptado do trabalho de Klyueva et al(2019).

Esse diagrama constitui uma referência fundamental para a delimitação dos campos de estabilidade das fases quasicristalinas icosaédricas e decagonais em sistemas Al–Cu–Fe modificados com cobalto, permitindo fazer uma avaliação semiquantitativa das com as fases estruturais formadas



#### **4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As amostras foram submetidas à microscopia, com a intenção de identificar através das imagens obtidas a presença das fases quasicristalinas icosaedrais e degaçonais.

As amostras foram metalizadas com ouro, para que as amostras não acumulem cargas elétricas do feixe primário e não gerem artefatos na imagem, com isso todas as amostras foram metalizadas, antes de cada análise, foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental modelo Quanta 450 da FEI.

#### **4.8 Microdureza**

O ensaio de microdureza foi realizado com o ultra microdurômetro, com carga de 50 mN usando um indentador Berkovich (pirâmide triangular) onde foram realizadas 7 indentações em diagonal nas amostras durante 10 segundos, para a obtenção dos resultados. Os valores de Dureza das superfícies foram determinados a partir dos ensaios de microdureza. Com o objetivo de evitar defeitos de superfície, que pudessem interferir nos valores obtidos nos ensaios, a qualidade do tratamento da superfície e da limpeza das amostras era sempre confirmada no microscópio ótico, antes de serem submetidas aos ensaios de microdureza. Foram realizados ensaios do tipo 42 Vickers, com um diamante piramidal de base quadrada utilizada como penetrador. Os métodos foram realizados com carga de 500mN.

#### **4.9 Molhabilidade**

No ensaio de Molhabilidade as amostras foram submetidas a diferentes fluidos, sendo eles: Água destilada e Água salina. Em cada amostra tratada e bruta. foram realizadas sete medidas (gotas) com intuito de ter uma precisão nos resultados.



A gota que é utilizada no ensaio tem aproximadamente 3 ml, pesos médios de 0,017 g para água destilada e salina, onde essas gotas são despejadas na superfície do compósito, esperando por um tempo de 3 segundos para que ocorresse uma estabilização na superfície do composto, com isso começou a registrar com uma câmera fotográfica.

Depois dos registros fotográficos, de cada análise, as imagens foram analisadas pelo software Surftens versão 4.5 e medidos os ângulos de contato. Para cada gota pipetada foi medido o ângulo de contato sete vezes e considerou a média, entre as medidas



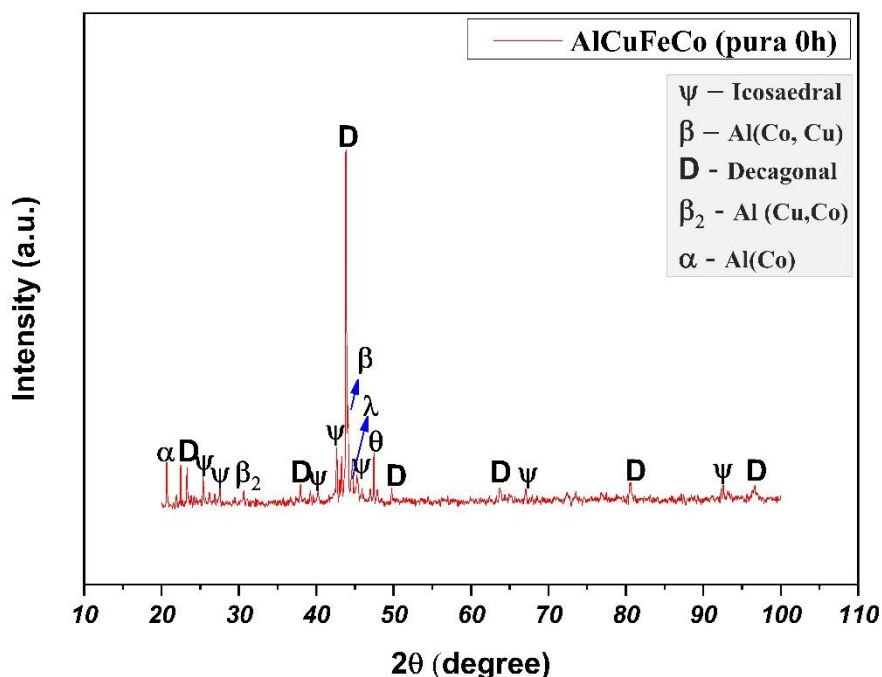
## 5 RESULTADOS

### 5.1 DRXs

#### 5.1.1 DIFRATOGRAMA DAS LIGAS $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$ PURAS E TRATADAS TERMICAMENTE

Na Figura a seguir é possível observar as fases da liga  $\text{AlCuFeCo}$  a partir dos elementos precursores puros antes dos tratamentos térmicos

Figura 5.1 – Difratoograma de raio-x da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  (pura 0h).



Fonte: Autora

O difratograma da Figura 5.1 indica predominância da fase decagonal (D), evidenciada pelos picos fase D, coexistindo com fração menor de fase icosaedrica quasicristalina ( $\psi$ ). São, ainda, identificadas fases cristalinas ricas em Co e Cu, atribuídas a  $\beta$  Al(Co,Cu) e  $\beta_2$  Al(Cu,Co), bem como picos associados à fase  $\lambda$ , associada, geralmente, a uma fase primária, precursora das fases



quasicristalina via reação peritética ( $L + \lambda \rightarrow D, \psi$ ) (TSAI; INOUE; MASUMOTO, 1989; DAULTON; KELTON, 1991; HUTTUNEN-SAARIVIRTA; VUORINEN, 2005).

Trabalhos de mapeamento termodinâmico do sistema Al–Cu–Fe confirmam que  $\psi$  está situada em campos de coexistência com  $\beta$  e  $\lambda$ , frequentemente observados em amostras recozidas em temperaturas intermediárias (ZHANG; LÜCK, 1996; ZHU et al., 2000).

No que se refere ao papel do cobalto, estudos anteriores mostraram que pequenas adições de Co ao sistema Al–Cu–Fe puderam promover mudanças estruturais significativas. Em teores de até ~3 at.% Co, a microestrutura manteve-se predominantemente icosaédrica, misturadas a fase ditas “aproximantes” (NASCIMENTO, 2020).

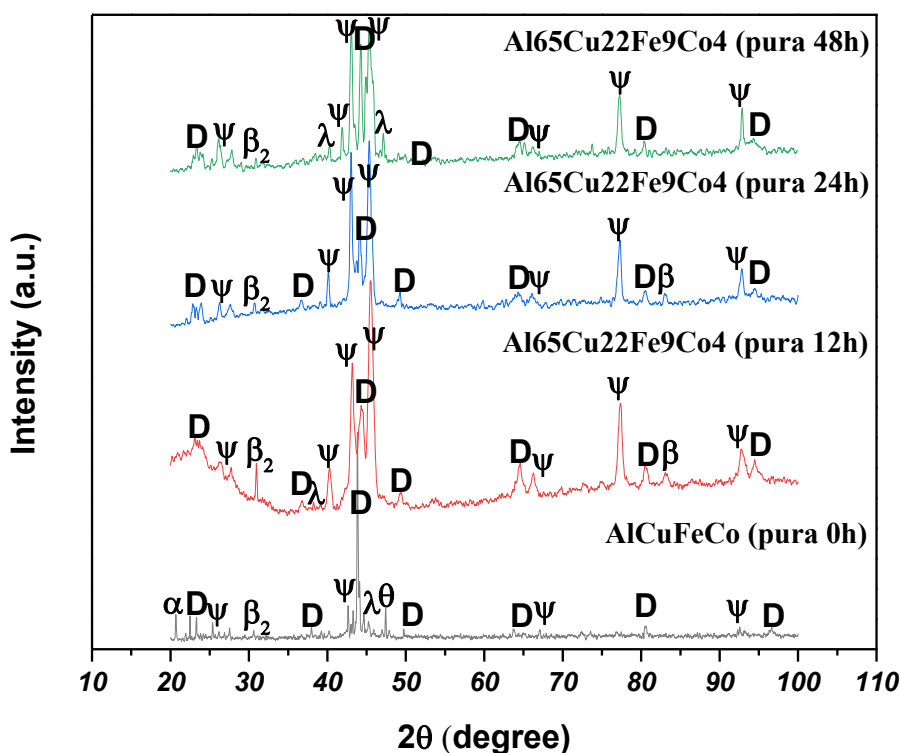
Ao avaliar os resultados obtidos para a liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  e compará-los com os dados de Kim et al. (2022), observa-se que a adição de 4 at.% de Co situa-se no campo composicional em que a formação da fase decagonal é favorecida. Quando a adição de Co alcança valores próximos de 5 at.%, já se verifica um claro favorecimento da fase D, enquanto adições superiores a 8 at.% foram suficientes para, praticamente, suprir a presença de  $\psi$ , tornando a fase decagonal dominante.

Dessa forma, os resultados aqui obtidos encontram-se em consonância com a literatura: o teor de 4 at.% de Co situa-se exatamente na região de transição prevista, justificando, assim, a coexistência observada entre D +  $\psi$ .

Cabe acrescentar à discussão que, a presença de Fe em 9 at.% contribui para ampliar a estabilidade tanto de fases aproximantes quanto de intermetálicas Al–(Cu,Co), favorecendo o aparecimento das fases  $\beta/\beta_2$ , em concordância com os picos adicionais observados no difratograma (ROSAS et al., 2005).



Figura 5.2 – Difratoograma de raio-x da liga  $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$  (pura 0h, 12h, 24h e 48h)



Fonte: Autora

A Figura 5.2, mostra a evolução das fases presentes na liga à medida que os tratamentos térmicos foram realizados. Através da indexação dos picos fica evidente a presença das seguintes fases:  $\psi$  (Icosaédrica);  $\beta$  - Al (Co, Cu); D - Decagonal;  $\beta_2$  - Al (Cu, Co); e  $\lambda$  - fase.

Os resultados obtidos neste estudo revelam um comportamento microestrutural plenamente compatível com o que tem sido reportado para sistemas quasicristalinos Al-Cu-Fe modificados por cobalto, particularmente no que se refere à competição entre as fases icosaédricas (I-QC) e decagonal (D-QC).

Para estes resultados provenientes dos tratamentos térmicos aplicados às amostras deste trabalho apontam para um fenômeno inverso, caracterizado



pela reestabilização da fase icosaédrica e pela simultânea redução da intensidade dos picos associados às fases decagonais. Tal comportamento é amplamente documentado na literatura clássica de quasicristais. Shechtman et al. (1984) e Tsai e Ishimasa (1999) demonstraram que tratamentos térmicos acima de 700 °C promovem aumento da difusividade dos metais de transição e relaxamento do reticulado quasiperiódico, conduzindo à estabilização preferencial da estrutura icosaédrica tridimensional.

Em sistemas multicomponentes contendo Co, Chen et al. (2005) e Dubois (2012) reforçam que este elemento atua como estabilizador eletrônico ao ajustar a razão  $e/a$ , favorecendo estados quasicristalinos de menor energia e reduzindo a persistência de fases decagonais metaestáveis. Os resultados obtidos aqui seguem exatamente essa lógica: após o aquecimento, observa-se tendência clara de transformação dos domínios decagonais em regiões icosaédricas, sugerindo que a D-QC desempenha o papel de fase intermediária cuja estabilidade é apenas transitória em altas temperaturas.

Essa interpretação é fortalecida por estudos como o de Sordélet et al. (2001), que descrevem a conversão progressiva de fases decagonais em icosaédricas em sistemas Al–Cu–Fe e Al–Co–Ni como resultado de transporte difusional assistido por energia térmica. Esse mecanismo também parece estar presente no sistema aqui estudado, considerando a redução marcante dos picos decagonais após o tratamento térmico e a consolidação gradual da fase I-QC.

Resultados semelhantes são observados em sistemas quaternários Al–Cu–Fe–Co com alto teor de ferro, investigados por Klyueva et al. (2019), os quais apontam que a substituição parcial do ferro por cobalto no composto i-AlCuFe provoca deformações na rede de fase icosaédrica, gerando estruturas complexas constituídas da coexistência de aglomerados icosaédricos, decagonais e regiões cristalinas auxiliares. Esse comportamento híbrido, relatado por Klyueva et al., corrobora diretamente os achados deste estudo, uma vez que a coexistência IQC/DQC é observada nas amostras antes do tratamento térmico, particularmente nessa faixa de composição.



Assim, a tendência dos resultados demonstra considerável concordância com a literatura especializada e reforçam três viés fundamentais: a transição progressiva da fase icosaédrica para a decagonal com o aumento do teor de Co durante a solidificação; a reconversão preferencial da fase decagonal para a fase icosaédrica em tratamentos térmicos superiores a 700 °C; e o papel metastável da fase decagonal como etapa intermediária de transformação estrutural. Desse modo, a liga estudada neste trabalho não apenas se enquadra nos padrões evolutivos descritos para sistemas quasicristalinos multicomponentes, como também consolida a fase icosaédrica como a estrutura dominante após o tratamento térmico, confirmando o papel crítico do Co como modulador eletrônico e cristalográfico da estabilidade quasicristalina.

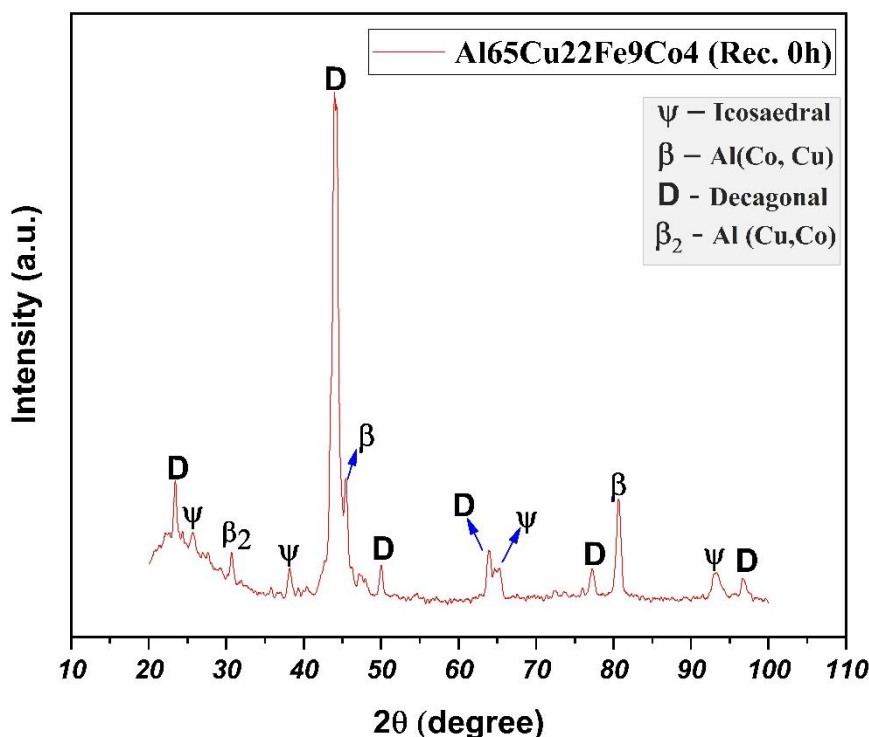
#### 5.1.2 DIFRATOGRAMA DAS LIGAS $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$ RECICLADAS E TRATADAS TERMICAMENTE

Nas figuras que seguem são mostrados os difratogramas de raios-x obtidos para as ligas  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  recicladas, que contém alumínio e cobre reciclados.

Nos difratogramas é possível observar a presença das fases:  $\psi$  – Icosaédrica;  $\beta$  Al (Co, Cu); D Decagonal;  $\beta_2$  Al (Cu, Co); e  $\lambda$  - fase. Como mostrado na Figuras 5.3 a seguir.



Figura 5.3 – Difratoograma de raio-x da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  (pura 0h).



Fonte: Autora, 2025

O difratograma da Figura 5.3, correspondente à liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  obtida a partir de alumínio reciclado, evidencia que a rota com matéria-prima “secundária” continua favorecendo a formação da fase decagonal (D). O pico mais intenso, em torno de  $2\theta \approx 43^\circ$ , é atribuído à D. Em menor intensidade, são observados picos compatíveis com a fase icosaédrica ( $\psi$ ), bem como aqueles associados às fases cristalinas  $\beta$  -  $\text{Al}(\text{Co}, \text{Cu})$  e  $\beta_2$  -  $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Co})$ , de modo análogo ao observado para a liga produzida com precursores puros.

Comparando-se com o difratograma da liga “pura” na Figura 5.1, nota-se que a liga com Al reciclado apresenta um padrão mais simples, com menor número de picos de fases adicionais (por exemplo,  $\lambda$  e  $\theta$  não aparecem de forma tão evidente) e uma razão  $I_D/I_\psi$  ligeiramente maior. Isso sugere que, mesmo na



presença de impurezas típicas do alumínio reciclado (Si, Mg, Mn, Zn, além de Fe e Cu residuais), o campo de estabilidade da fase decagonal permanece bastante robusto.

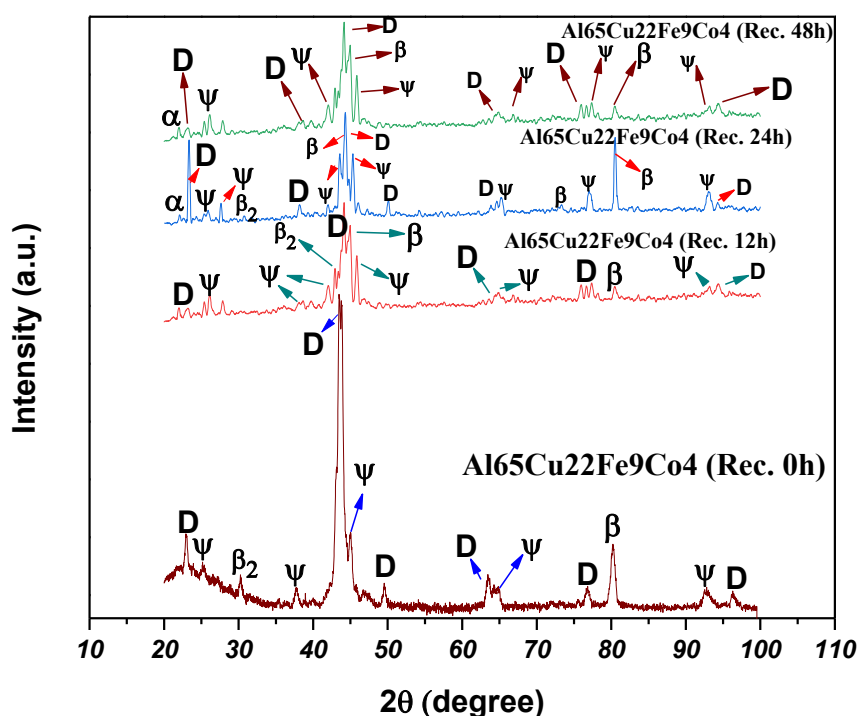
Esses elementos tratados como impurezas podem ter a tendência a ser incorporados em intermetálicas ricas em alumínio ou a segregar para regiões de segunda fase, reduzindo sua interferência direta na rede quasiperiódica principal (DAULTON; KELTON, 1991; HUTTUNEN-SAAKIVIRTA; VUORINEN, 2005; ROSAS; ANGELES-CHAVEZ; PEREZ, 2005).

Do ponto de vista termodinâmico, a coexistência  $D$ ,  $\psi$ ,  $\beta/\beta_2$  obtida a partir de alumínio reciclado reforça a ideia de que a liga se encontra em uma região de transição entre os campos de estabilidade da fase icosaédrica e da decagonal, similar ao que é descrito para sistemas Al–Cu–Fe–Co preparados com matérias-primas de alta (TSAI; INOUE; MASUMOTO, 1989; KIM et al., 2002; ZIĘBA et al., 2024). O fato da fase decagonal se manter predominante, já na condição “0 h” indica que as variações composicionais introduzidas pelo alumínio reciclado não inviabilizam a formação da fase quasicristina, o que é um ponto importante para aplicações tecnológicas baseadas em matérias-primas secundárias, recicladas.

A Figura 5.4 apresenta a evolução microestrutural da liga  $Al_{65}Cu_{22}Fe_9Co_4$  produzida com alumínio reciclado, após tratamentos térmicos de 12, 24 e 48 h.



Figura 5.4 - Difratoograma de raio-x da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  Reciclado (0h, 12h, 24h e 48h).



Fonte: Autora, 2025

Conforme observado na figura 5.4, em todas as condições, a fase decagonal permaneceu bem definida, com o pico principal em  $\sim 43^\circ$  mantendo-se evidente, enquanto picos adicionais de D são observados, praticamente, nas mesmas posições que na condição inicial. Isso indica que a fase decagonal se manteve termicamente estável na faixa de temperaturas utilizada, mesmo na presença das impurezas típicas do Al reciclado, como já dito.

Com o aumento no tempo de tratamento, observou-se, porém, uma redistribuição relativa das intensidades, com ligeiro aumento dos picos de referentes às fases icosaédricos ( $\psi$ ) em determinadas faixas de  $2\theta$  e crescimento de picos associados às fases  $\beta$  e  $\beta_2$ . Em tempos mais longos (24–48 h), alguns picos referentes às fases cristalinas ricas em alumínio tornam-se mais evidentes ( $\beta/\beta_2$  e, pontualmente,  $\alpha$ -Al), sugerindo um processo de ajuste na microestrutura,



no qual domínios decagonais e icosaedricos coexistem em equilíbrio com intermetálicas de Al-transição (DAULTON; KELTON, 1991; ZHANG; LÜCK, 1996; ZHU et al., 2000; ROSAS; ANGELES-CHAVEZ; PEREZ, 2005).

Comparando estes resultados com aqueles obtidos para a liga preparada com precursores puros (Figura 5.2), percebeu-se que a tendência geral de evolução de fase é semelhante: a microestrutura inicial é dominada por D com fração menor de  $\psi$ , e o tratamento térmico promoveu um equilíbrio mais entre D,  $\psi$  e fases aproximantes cristalinas. No entanto, na liga com Al reciclado a persistência da fase decagonal foi mais pronunciada, isto é, a redução relativa dos picos de D com o tempo é menos acentuada do que no caso da liga pura. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de elementos (Si, Mg, Mn, Zn), que podem ter restringido parcialmente a difusão dos metais de transição, favorecendo manutenção de domínios decagonais metaestáveis, mesmo após longos períodos de recozimento (DUBOIS, 2012; KLYUEVA et al., 2019).

Na literatura, sabe-se que tratamentos térmicos em temperaturas elevadas tendem, em muitos sistemas Al quasicristalinos, a promover a estabilização da fase icosaedrica e/ou sua predominância em relação à decagonal, por aumento da difusividade atômica e relaxação do reticulado quasiperiódico tridimensional (SHECHTMAN et al., 1984; TSAI; ISHIMASA, 1999; SORDELET et al., 2001). No sistema Al–Cu–Fe–Co com Al reciclado, os resultados obtidos neste trabalho indicam que essa reconversão  $\psi \leftarrow D$  ocorre de forma parcial, mantendo-se uma fração considerável de D mesmo após 48 h de tratamento. Isso reforça o caráter metastável, porém duradouro, da fase decagonal em ligas contendo Co, especialmente quando pequenas variações composicionais – como as introduzidas pelo alumínio reciclado – e ampliam a janela de estabilidade da D (CHEN et al., 2005; DUBOIS, 2012; ZIĘBA et al., 2024).

Em síntese, os difratogramas da Figura 5.4 demonstram que a ligas  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  produzidas a partir de Al reciclado conseguem manter o mesmo “cenário de fases” observado na liga preparada com precursores puros, com



predominância de D e coexistência de  $\psi$  e  $\beta/\beta_2$ , e que os tratamentos térmicos promovem um ajuste gradual dessas frações sem comprometer a integridade da fase decagonal. Isso é um resultado relevante do ponto de vista tecnológico, pois indica que é possível empregar alumínio reciclado na produção de ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe–Co sem perda significativa da estabilidade e da qualidade das fases quasicristalinas formadas.

Cabe destacar, porém, um ponto de significativa relevância tecnológica, alguns trabalhos na literatura relatam que um dos desafios das ligas específicas quasicristalinas Al–Cu–Fe–Co é a manutenção de estabilidade das duas fases quasiperiódicas em altas temperaturas, ao longo de tempos mais longos de tratamentos térmicos, que pode vir a comprometer a manutenção da estrutura quasicristalina. Esse comportamento, contudo, não foi observado no presente estudo. Tanto nas ligas produzidas com materiais puros quanto, de forma ainda mais evidente, nas ligas obtidas com alumínio reciclado, as fases decagonais e icosaédricas foram preservadas durante todo o tratamento térmico, sem indícios de colapso estrutural ou transição completa para fases cristalinas mais estáveis. Essa resistência à decomposição posiciona a liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  como um sistema de alta estabilidade térmica dentro da família quasicristalina, reforçando sua viabilidade tanto para estudos fundamentais quanto para aplicações com requisitos microestruturais estritos.

Assim, os resultados apresentados neste capítulo demonstram que a liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  forma quasicristais com fases estáveis, com mistura de duas fases quasicristalinas de excelência quanto às características física, químicas e mecânica. Além do mais apresenta estabilidade excepcional mesmo após tratamentos térmicos longos e, notavelmente, mantém esse desempenho mesmo quando sintetizado a partir de elementos precursores reciclados, consolidando seu potencial prático, científico e sustentável.



## **5.2. MEV e EDS**

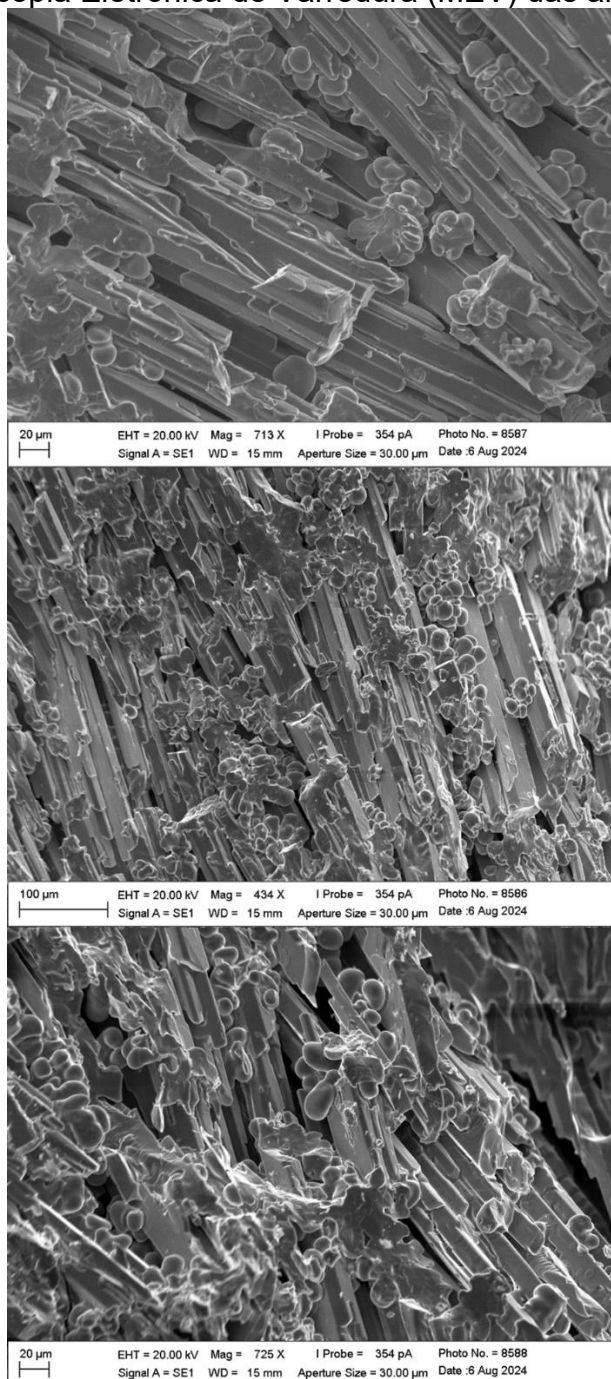
### **5.2.1 MEV**

A seguir, são apresentados os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) das amostras produzida a partir de alumínio reciclado, na condição fundida.

São apresentados, na Figura 5.5 micrografias, da amostra AlCuFeCo reciclada, bruta fusão



Figura 5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras recicladas.



As micrografias de MEV da liga  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_9\text{Co}_4$  produzida a partir de alumínio reciclado, na condição como bruta (0 h), revelam uma microestrutura marcadamente heterogênea, constituída por feixes de cristais prismáticos



alongados, com comprimentos da ordem de dezenas a centenas de micrômetros, sobre os quais se distribuem partículas globulares de segunda fase. Esses feixes apresentam orientação preferencial e superfícies bem definidas, com aspecto típico de crescimento direcional. As partículas globulares se dispõem de forma quase contínua ao longo das superfícies dos prismas, formando um “revestimento” descontínuo dessas regiões alongadas.

As partículas globulares, tendendo à formação de estrutura com aspecto “couve-flor” aderidas às superfícies dos prismas, por sua vez, podem ser associadas a fases muito comuns e associadas às morfologias de fases icosaédricas, TSAI; INOUE; MASUMOTO, 1989; Dubois, 1998). ( ROSAS; ANGELES-CHÁVEZ; PEREZ, 2005; ZIĘBA et al., 2024). A literatura relata que, em sistemas Al–Cu–TM, a fase decagonal tende a se formar como domínios alongados ou lamelares, enquanto as fases  $\beta$  e  $\beta_2$  e intermetálicas auxiliares nucleiam nas interfaces ou sobre as superfícies da fase quasicristalina. A morfologia observada nas micrografias de MEV reproduz exatamente esse cenário: uma “matriz” quasicristalina decagonal suportando a nucleação e o crescimento de fases icosaedrais quasicristalinas, alinhando-se ao conjunto de fases detectadas por DRX ( $D + \psi + \beta/\beta_2$ ).

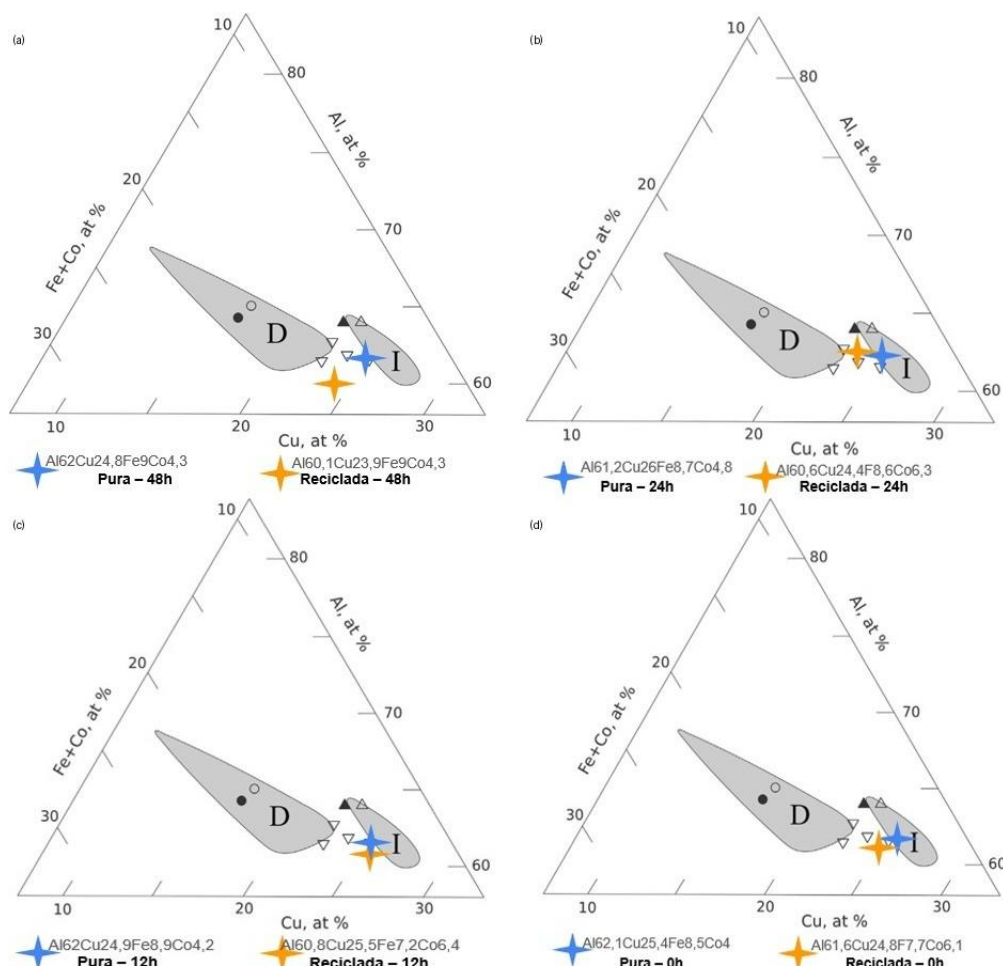
### 5.2.2 EDS em relação ao diagrama Ternário (AlCuFeCo)

A identificação e a classificação das fases presentes nas ligas Al–Cu–Fe–Co analisadas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas com base na projeção das composições experimentais sobre o diagrama quaternário adaptado de Klyueva et al. (2019).

Foram realizadas projeções nos diagramas ternários da soma das composições para as amostras puras e recicladas, tanto em bruta fusão quanto tratadas termicamente por 12h, 24hr e 48hr, conforme apresentado na figura (5.6)



Figura 5.6: Projeções das somas dos mapas das amostras (a) puras e recicladas 48h, (b) puras e recicladas 24h, (c) puras e recicladas 12h, (d) puras e recicladas 0h.



Fonte: Adaptado de Klyueva (2019)

As projeções dos resultados de EDS nos diagramas de fase (Figuras 5.6) mostram que a maioria das composições medidas se concentra na janela de estabilidade das fases quasicristalinas do sistema Al–Cu–Fe–Co. Essa região é amplamente reportada na literatura como compatível tanto com a fase icosaédrica ( $\psi$ ) quanto com a fase decagonal (D), cujas composições químicas médias são muito próximas (BANCEL et al., 1986; GRATIAS et al., 1998; SUCK



et al., 2002). Dessa forma, a sobreposição composicional observada é consistente com a coexistência dessas fases identificada por DRX.

A dispersão limitada dos pontos EDS em torno da região quasicristalina reflete ainda a coexistência com fases aproximantes periódicas, principalmente  $\beta$ ,  $\beta_2$  e  $\lambda$ , previamente identificadas por difração. As fases  $\beta$  e  $\beta_2$ , de estrutura cúbica tipo B2, apresentam ampla solubilidade para Cu e Co, enquanto a fase  $\lambda$  é caracterizada por maior teor de Al e metais de transição. A proximidade composicional entre essas fases e os quasicristais explica a sobreposição parcial observada nos resultados de EDS, especialmente considerando o volume de interação do feixe eletrônico e a complexidade microestrutural do sistema (SUCK et al., 2002; DUBOIS, 2012).

A evolução das composições medidas por EDS ao longo do tratamento térmico permanece confinada à janela quasicristalina, em concordância com as transformações observadas por DRX. Na liga pura, esse comportamento é compatível com a tendência de reestabilização da fase icosaédrica ( $\psi$ ), enquanto na liga com Al reciclado reflete a maior persistência da fase decagonal (D) ao longo do tratamento. Esses resultados indicam que o uso de Al reciclado não desloca significativamente a composição global para fora do campo de estabilidade das fases quasicristalinas, mas pode influenciar a estabilidade relativa entre  $\psi$  e D.

De modo geral, os resultados de EDS corroboram as conclusões obtidas por difração de raios X. Esse resultado pode vir a confirmar uma coexistência controlada entre as fases icosaédricas e decagonal, para ligas fundidas a partir de precursores primários. Essa mesma situação, já reportada em ligas Al-Cu-Fe-Co em outros trabalhos (WATANUKI et al., 2006; ZHOU et al., 2014). Essa coexistência é típica de sistemas próximos às fronteiras de estabilidade entre essas duas estruturas quasicristalinas.

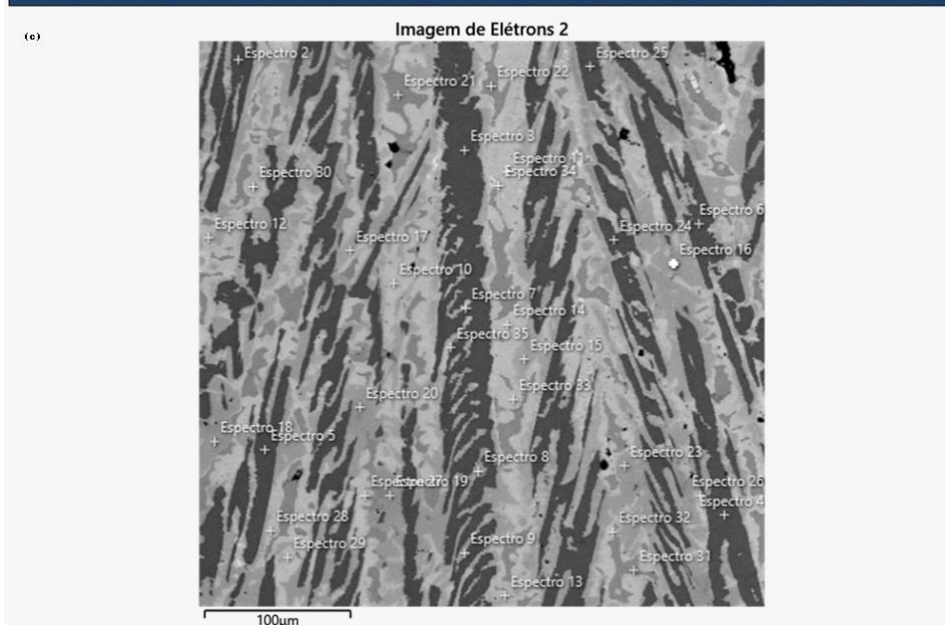
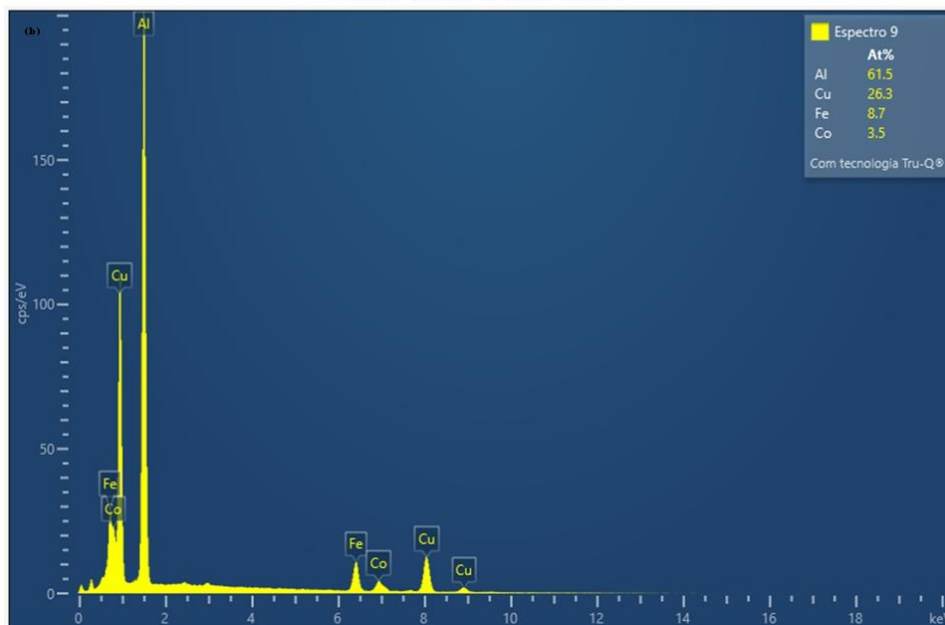
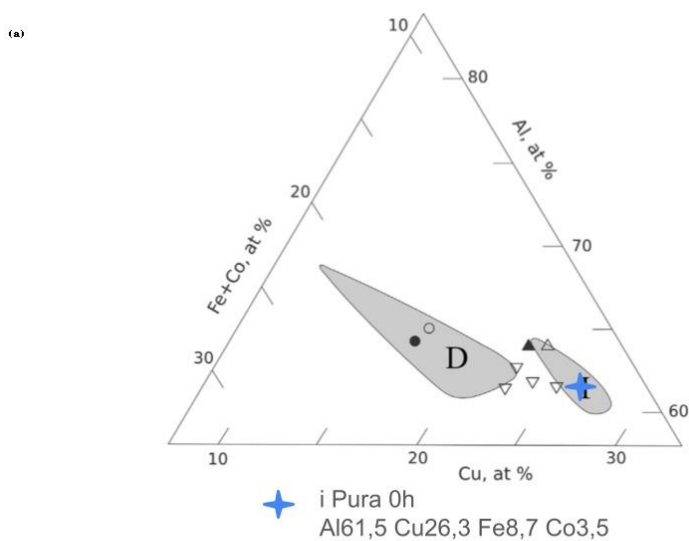


De modo a comprovar existência da fase icosédrica, selecionou-se um ponto do EDS, ESPECTRO ver figura 5.7

Figura 5.7 – (a) Projeção da composição química obtida por EDS no diagrama ternário Al–Cu–Fe(+Co) para a liga Al–Cu–Fe–Co pura na condição 0 h, evidenciando a localização dos pontos experimentais nas regiões de estabilidade das fases quasicristalinas icosaédrica (I) e decagonal (D); (b) espectro de EDS representativo da região analisada, indicando a presença de Al, Cu, Fe e Co; (c) imagem de elétrons com todos os pontos da análise do EDS



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Tecnologia**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado





Avaliando a figura 5.8 pode-se comprovar que este ponto está inserido na região clássica da fase icosaédrica  $\psi$ -(Al<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>Fe), corroborando dados apontados por Shechtman et al. (1984), Kimura (2004) e Bancel (1992).

De modo semelhante apresenta-se de modo a comprovar existência da fase da fase decagonal, selecionou-se um ponto do EDS, ESPECTRO ver figura 5.8

Figura 5.8: (a) Projeção da composição química obtida por EDS no diagrama ternário Al–Cu–Fe(+Co) para a liga Al–Cu–Fe–Co reciclada na condição 0 h, evidenciando a localização dos pontos experimentais nas regiões de



***Universidade Federal da Paraíba***  
***Centro de Tecnologia***  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



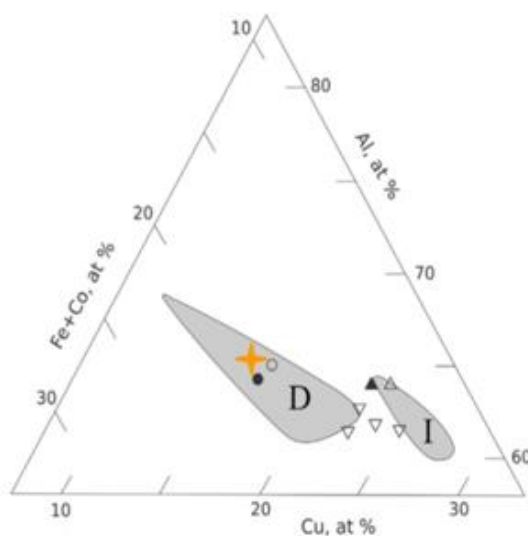
estabilidade das fases quasicristalinas icosaédrica (I) e decagonal (D); (b) espectro de EDS representativo da região analisada, indicando a presença de Al, Cu, Fe e Co; (c) imagem de elétrons com todos os pontos da análise do EDS



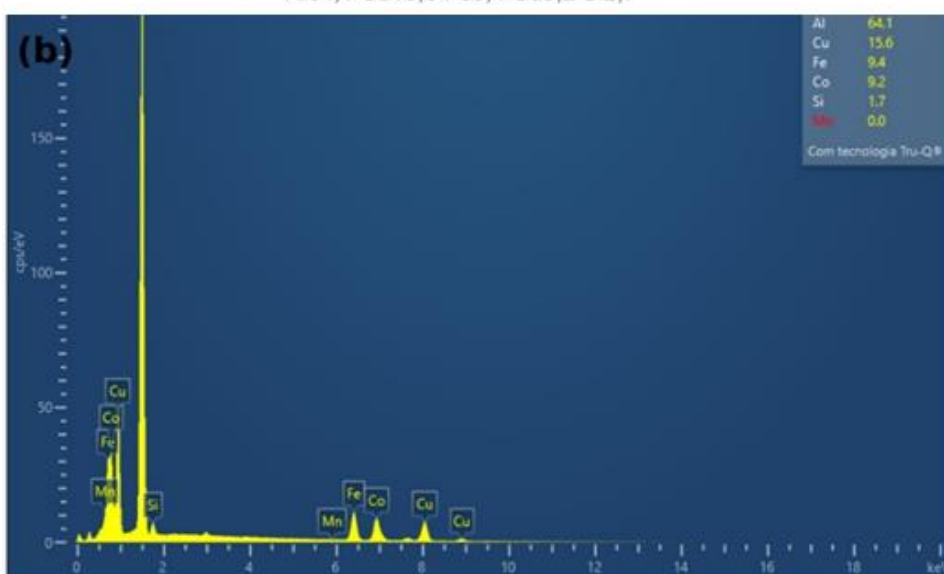
**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Tecnologia**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
Mestrado-Doutorado



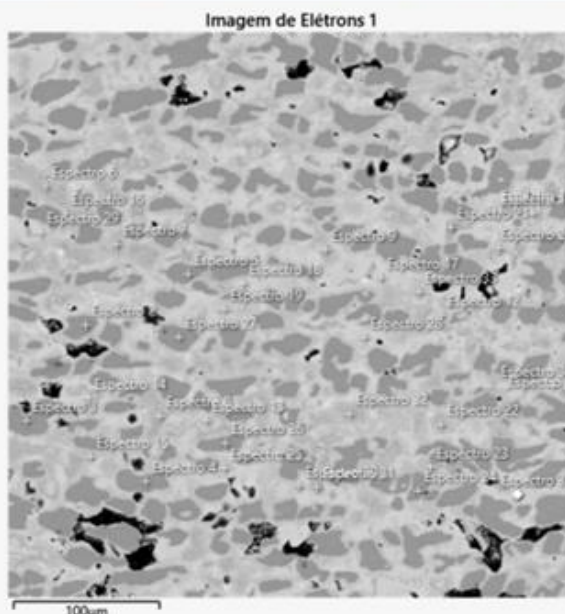
(a)



★ d reciclada 0h  
Al64,1 Cu15,6 Fe9,4 Co9,2 Si2,7



(c)





Analisando a figura 5.8 acima, observa-se que foi identificado um dos espectros dos pontos EDS exatamente no interior da fase decagonal observada no diagrama confirma que a fase D identificada por DRX é também quimicamente compatível com a fase decagonal de equilíbrio, e não apenas um aproximante cristalino. Este resultado corrobora aqueles apresentados nos difratogramas e apontados nas literaturas que indicam que a adição de Cobalto substitui, provavelmente, parcialmente o Ferro, ampliando a estabilidade da fase D e deslocando levemente sua faixa composicional, fenômeno plenamente observado nas suas amostras (TAKEUCHI; INOUE, 2001; TSAI et al., 2011).

Os pontos experimentais associados aos espectros EDS localizados na região central do campo decagonal situam-se, de modo geral, em composições típicas em torno de Al  $\approx$  60–65 at.%, Cu  $\approx$  15–22 at.% e Fe(+Co)  $\approx$  20–25 at.%. Essa faixa composicional coincide com a região de estabilidade da fase decagonal no sistema Al–Cu–Fe–Co, conforme demonstrado por Tsuda e Ishihara (1999) e posteriormente por Kim et al. (2002) ao avaliarem a influência do Co na estabilização estrutural da fase D (Figura 5.3).

Avaliando as figuras 5.7 e 5.8 pode-se comprovar que estes pontos estão inseridos na região clássica da fase icosaédrica e decagonal, respectivamente, corroborando dados apontados por Shechtman et al. (1984), Kimura (2004) e Bancel (1992).



### 5.2.3 Fases detectadas nas amostras puras e recicladas (0h, 12h, 24h, 48h)

Tabelas com os resultados de EDS, de cada amostra a seguir foi construída a partir dos resultados de EDS. Foram realizadas médias das medições para cada região/fase.

Na tabela 5.1 é apresentada a evolução das fases a partir da análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras puras nos tempos de 0h- 48h de tratamento térmico

Tabela 5.1: Detecção das 6 Fases – Amostras Puras (EDS)

| Fase                      | Descrição                            | 0h       | 12h      | 24h      | 48h      |
|---------------------------|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Fase 1 – rica em cobre    | Al 52,2   Cu 39,5   Fe 4,4   Co 3,8  | Presente | Presente | Presente |          |
| Fase 2 (Fe-Co)            | Al 69,2   Cu 6,5   Fe 13,4   Co 9,8  | Presente | Presente | Presente | Presente |
| Fase 3 (Intermediária I)  | Al 61,9   Cu 19,3   Fe 8,5   Co 7,3  | Presente | Presente | Presente | Presente |
| Fase 4 (Intermediária II) | Al 57,9   Cu 27,5   Fe 7,4   Co 6,0  | Presente | Presente | Presente | Presente |
| Fase 5 (Co elevado)       | Al 51,4   Cu 28,2   Fe 9,4   Co 10,1 |          |          |          |          |
| Fase 6 (Fe/Co baixos)     | Al 62,7   Cu 34,3   Fe 0,9   Co 0,6  | Presente |          |          |          |

Analisando a acima observa-se comportamento de fases típico de ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe–Co obtidas a partir de metais de alta pureza. No estado bruto (0h), observa-se a coexistência de domínios composicionais principais: uma fase rica em cobre, uma fase rica em ferro e cobalto, uma fase intermediária Al–Cu–Fe–Co, associada à composição típica da fase icosaédrica, e uma fase pobre em Fe e Co. Essa heterogeneidade inicial é consistente com os modelos de solidificação descritos por Kimura e Inoue (2003), segundo os



quais ligas Al–Cu–Fe apresentam inicialmente múltiplas fases intermetálicas e quasicristalinas competindo entre si antes da estabilização final da microestrutura.

A presença da fase rica em cobre no estado bruto pode ser associada a intermetálicos do sistema Al–Cu, frequentemente observados como fases secundárias em ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe quando o sistema ainda não atingiu o equilíbrio termodinâmico (TAKEUCHI; INOUE, 2001). Já a identificação de uma fase rica em cobalto e ferro, em baixos teores de Cobre está relacionada à formação de fases aproximantes do tipo  $\beta$ -Al(Fe,Cu,Co), cuja estabilidade tem sido amplamente reportada na literatura (KIMURA; INOUE, 2003; INAGAKI; KIMURA; TAKEUCHI, 2000). A fase intermediária Al–Cu–Fe–Co, por sua vez, apresenta composição compatível com a janela de estabilidade da fase quasicristalina icosaédrica i-Al–Cu–Fe, reforçando a interpretação de que essa fase já está presente no material mesmo antes do tratamento térmico.

Após 12h de tratamento térmico, verifica-se a eliminação quase completa da fase pobre em Fe e Co e uma redução significativa da fração da faz, p, permanecendo majoritariamente as fases Fe–Co e intermediária icosaédrica. Esse comportamento está de acordo com os resultados apresentados por Takeuchi e Inoue (2001), que demonstram que tratamentos térmicos iniciais promovem a decomposição de fases metastáveis e favorecem a seleção de fases mais estáveis do ponto de vista termodinâmico em ligas quasicristalinas com base de alumínio. A predominância progressiva da fase intermediária após 12h também está em consonância com os resultados de Kimura e Inoue (2003), que apontam a fase icosaédrica como uma das mais estáveis em sistemas Al–Cu–Fe com adição de elementos de transição.

No tempo intermediário de 24h, observa-se novamente a presença significativa da fase rica em cobre coexistindo com as fases Fe–Co e icosaédrica. Esse reaparecimento da fase Cu–Al pode indicar que o sistema ainda atravessa, provavelmente, um regime transitório de redistribuição química, controlado por mecanismos de difusão sólida e reprecipitação de fases intermetálicas. Esse tipo



de comportamento tem sido relatado por diversos autores em ligas Al–Cu–Fe submetidas a tempos intermediários de tratamento térmico, nos quais ocorrem ajustes na fração volumétrica das fases ricas em cobre antes da consolidação definitiva da microestrutura (KIMURA; INOUE, 2003; INOUE; TAKEUCHI, 2011).

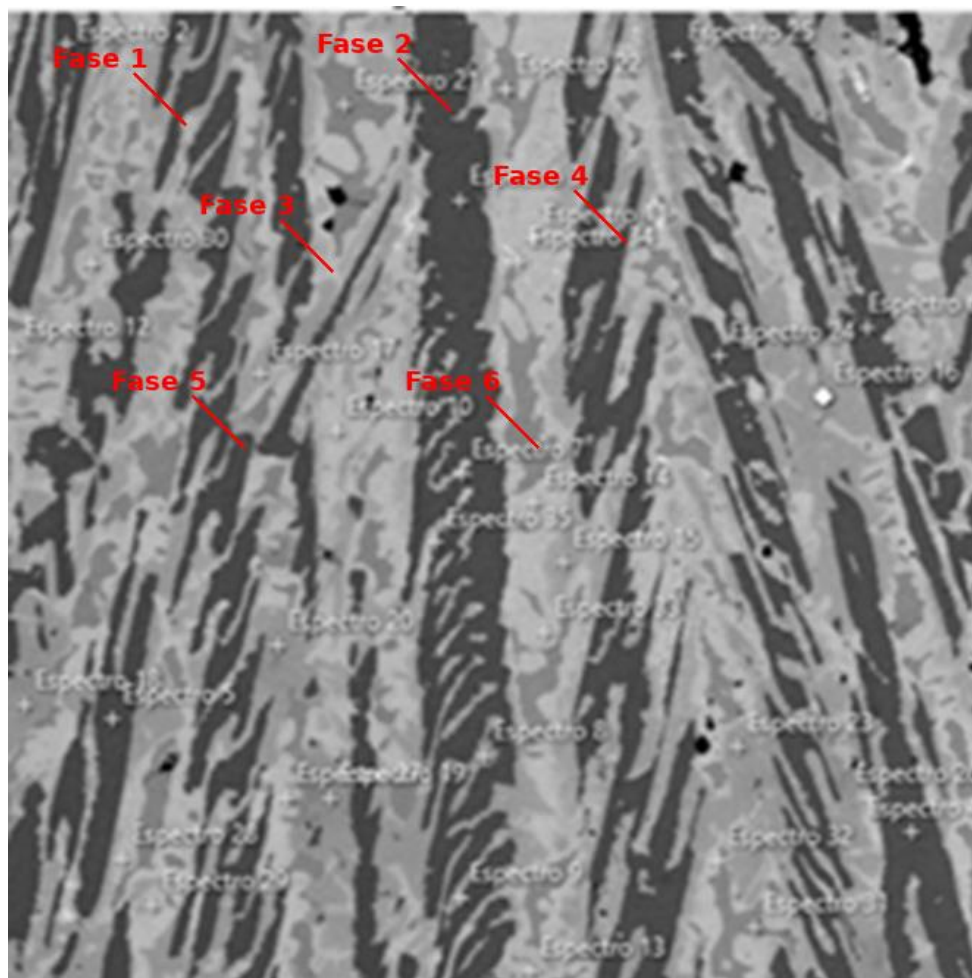
Após 48h de tratamento térmico, o sistema evolui para um estado de maior estabilidade, caracterizado pelo predomínio das fases Fe–Co e intermediária icosaédrica, enquanto a fase rica em cobre permanece apenas de forma residual e a fase pobre em Fe e Co é completamente eliminada. Esse comportamento confirma a tendência de estabilização difusional descrita por Inoue e Takeuchi (2011), segundo a qual os quasicristais e suas fases aproximantes termodinamicamente mais estáveis passam a dominar a microestrutura após tratamentos prolongados.

As fases intermediárias, cujas composições se concentram na faixa típica das fases quasicristalinas, permanecem presentes ao longo de todo o tratamento térmico. A partir da correlação com os resultados de DRX, essas fases são associadas às fases quasicristalinas  $\psi$  e D. No entanto, para as amostras puras, o tratamento térmico favorece progressivamente a estabilização da fase icosaédrica ( $\psi$ ), conforme reportado pelo aumento relativo de seus picos nos difratogramas, já apresentados anteriormente.

A figura 5.9 representadas abaixo mostra a imagem de EDS de uma região com as fases distribuídas numa amostra de liga produzida a partir de elementos reciclados



Figura 5.9: Espectros com os pontos indicando as fases detectadas nos EDS.



A partir deste espectro da amostra produzida a partir de elementos reciclados, foram realizadas médias composicionais de cada fase



Tabela 5.2 Composição das fases encontradas nos EDS das amostras recicladas, com 0hr de tratamento térmico

| Fases | Al    | Cu    | Fe    | Co    | Si   | Mn   |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 1     | 52,2  | 39,46 | 4,42  | 3,80  | 0,15 | 0,2  |
| 2     | 69,16 | 6,54  | 13,40 | 9,76  | 1,09 | 0,1  |
| 3     | 61,88 | 19,28 | 8,45  | 7,28  | 1,55 | 0,1  |
| 4     | 57,91 | 27,48 | 7,44  | 6     | 1,11 | 0,13 |
| 5     | 51,42 | 28,20 | 9,38  | 10,08 | 0,90 | 0,10 |
| 6     | 62,7  | 34,30 | 0,85  | 0,65  | 1,50 | -    |

A análise da composição química inicial das amostras recicladas, apresentada na Tabela 5.2, revela a presença de impurezas residuais, principalmente Si e Mn, introduzidas pelo uso de alumínio reciclado. Embora presentes em baixos teores, esses elementos são detectados de forma sistemática nas fases intermediárias associadas às fases quasicristalinas e às fases aproximantes. Estes resultados são especialmente importantes no que tange a observar, qualitativamente, a diferença da evolução das fases e diferença entre as amostras puras e recicladas, verificando a influência dessas impurezas nesse comportamento.

Uma nova tabela 5.3 foi construída de verificar e comparar com a ligas puras, a evolução dessas fases. Esses dados foram obtidos a partir da média das composições de toda região



Tabela 5.3 Fases – EDS (Puras)

| Fase                      | Composição de Referência (%)         | 0h       | 12h      | 24h      | 48h           | Evolução Microestrutural                |
|---------------------------|--------------------------------------|----------|----------|----------|---------------|-----------------------------------------|
| Fase 1 (rica em cobre)    | Al 52,2   Cu 39,5   Fe 4,4   Co 3,8  | presente |          | presente |               | Fase metastável, dissolvida por difusão |
| Fase 2 (Fe–Co)            | Al 69,2   Cu 6,5   Fe 13,4   Co 9,8  | presente |          | presente | presente      | Fase mais termicamente estável          |
| Fase 3 (Intermediária I)  | Al 61,9   Cu 19,3   Fe 8,5   Co 7,3  | presente | presente | presente | sim Dominante | Fase principal de equilíbrio            |
| Fase 4 (Intermediária II) | Al 57,9   Cu 27,5   Fe 7,4   Co 6,0  | presente | Presente | presente | presente      | Estável ao longo do tratamento          |
| Fase 5 (Co elevado)       | Al 51,4   Cu 28,2   Fe 9,4   Co 10,1 | presente |          | presente | presente      | Redistribuição progressiva de Co        |
| Fase 6 (Fe/Co baixos)     | Al 62,7   Cu 34,3   Fe 0,9   Co 0,6  | presente |          | presente |               | Fase totalmente instável                |

Na Tabela 5.3 é possível observar, assim como nas amostras puras, a presença inicial de fases ricas em cobre e de fases com baixos teores de Fe e Co, ambas instáveis, mas que diminuem com o tratamento térmico. Entretanto, diferentemente do observado nas ligas puras, as amostras recicladas exibem uma fase enriquecida em Co, cuja presença se torna mais pronunciada com o tratamento térmico, indicando possível redistribuição preferencial desse elemento para fases aproximantes do tipo  $\beta$ .

. A presença de Si, em particular, é relevante para a interpretação do comportamento microestrutural observado. Estudos reportam que pequenas quantidades de elementos do grupo 14 podem influenciar a estabilidade relativa entre as fases quasicristalinas, favorecendo a persistência da fase decagonal (D) em detrimento da fase icosaédrica ( $\psi$ ). Esse efeito é consistente com os resultados de DRX, que mostram que, nas amostras recicladas, a fase



decagonal permanece dominante mesmo após tratamentos térmicos prolongados (MITKA, 2021)

Assim, a combinação entre redistribuição de Co, presença residual de Si e Mn e heterogeneidade química inicial pode contribuir para explicar a maior estabilidade da fase decagonal observada nas amostras recicladas, em contraste com o comportamento das ligas puras.

Assim, enquanto nas amostras puras a evolução química e estrutural favorece a fase icosaédrica  $\psi$ , nas amostras recicladas a combinação entre heterogeneidade composicional inicial, presença de impurezas residuais e redistribuição de Co para fases  $\beta/\beta_2$  pode ter contribuído para a maior estabilidade da fase decagonal D. Em ambos os casos, o sistema permanece dentro da janela de estabilidade das fases quasicristalinas, coexistindo com fases aproximantes do tipo  $\beta/\beta_2$  e  $\lambda$ .

De forma integrada, os resultados de DRX e EDS demonstram que a evolução microestrutural das ligas Al–Cu–Fe–Co ocorre predominantemente por redistribuição química interna, envolvendo a dissolução de fases metastáveis e a estabilização seletiva de fases quasicristalinas e aproximantes. Pequenas variações na composição química inicial, mesmo em níveis de impurezas relativamente baixos, são suficientes para alterar a estabilidade relativa entre as fases icosaédricas e decagonal, sem deslocar o sistema para fora do campo quasicristalino. Esses resultados reforçam a importância do controle composicional e da origem do alumínio na definição do caminho microestrutural e das fases finais obtidas em ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe–Co.

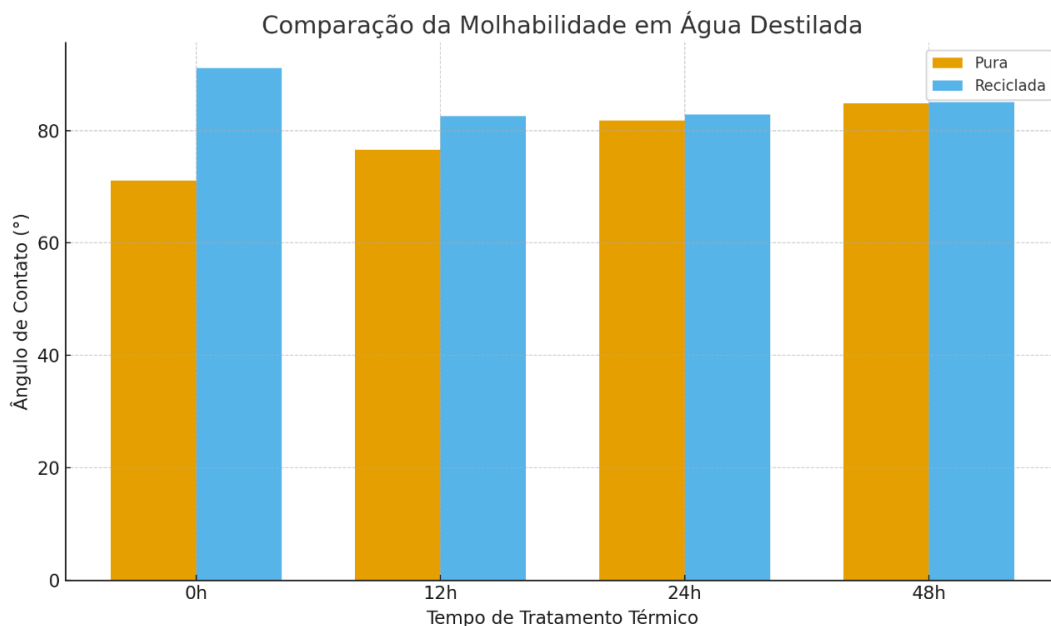
### **5.3 Ângulo de Contato – Água Salina e destilada**

Os resultados de molhabilidade obtidos por meio das medidas de ângulo de contato foram analisados em conjunto com as informações microestruturais e composicionais previamente discutidas com base em difração de raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As Figuras 5.10 e 5.11



apresentam os valores de ângulo de contato medidos, respectivamente, em água destilada e água salina, para as amostras puras e recicladas submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico. Os resultados possivelmente estão relacionados às diferenças na estabilidade relativa das fases quasicristalinas e aproximantes, bem como à distribuição química das fases identificadas nas Tabelas 5.2 e 5.3. A seguir são apresentados os dados de ângulos de contato das amostras puras e recicladas, em água destilada.

Figura 5.10 – Ângulos de contato com elementos puros e reciclados em água destilada.



Na condição de água destilada (Figura 5.10), observa-se que, de modo geral, as amostras recicladas apresentam ângulos de contato discretamente superiores aos das amostras puras, especialmente nas condições iniciais e para tempos menores de tratamento térmico, indicando comportamento superficial mais hidrofóbico. Em meio destilado, a molhabilidade é governada predominantemente pela energia de superfície intrínseca do filme de óxido formado sobre as ligas, uma vez que a ausência de íons reduz significativamente interações eletroquímicas adicionais entre o líquido e a superfície sólida (YOUNG, 1805; ISRAELACHVILI, 2011), considerando amostras ausentes de poros e defeitos

Conforme discutido anteriormente, as amostras recicladas apresentam maior persistência da fase quasicristalina decagonal (D), além da presença de uma fase enriquecida em Co, associada às fases aproximantes. A análise composicional inicial das amostras recicladas evidencia ainda a presença de impurezas residuais, principalmente Si e Mn, distribuídas entre as fases quasicristalinas e aproximantes. A literatura indica que variações na composição do filme superficial de óxidos, incluindo a incorporação de elementos de transição e impurezas, podem reduzir sua polaridade e, consequentemente,

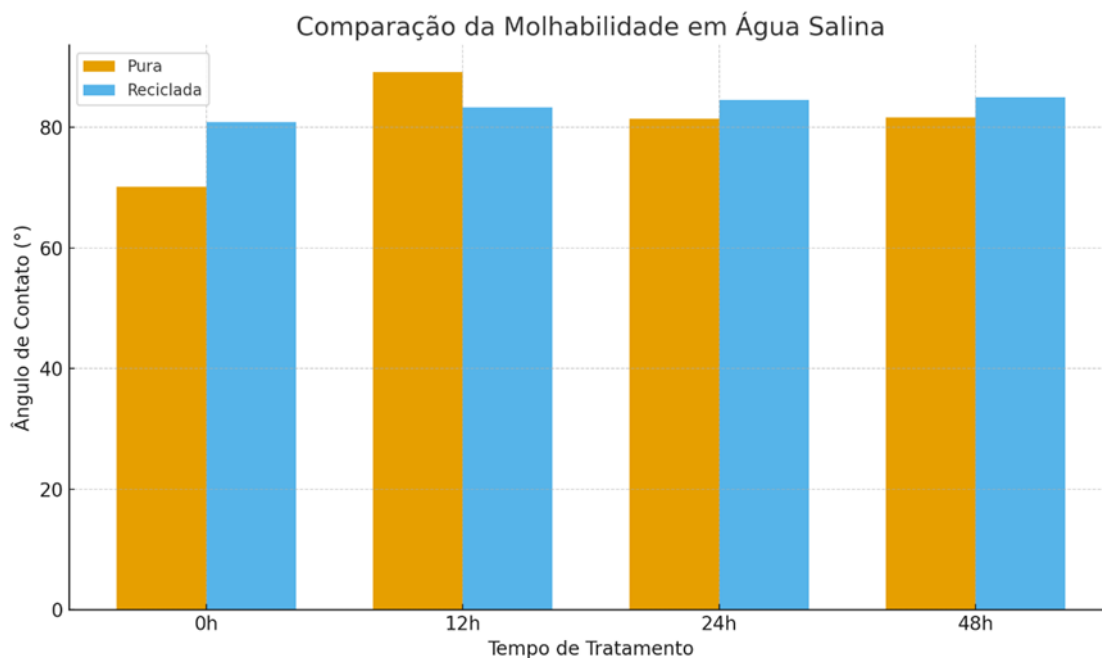


diminuir a afinidade com a água, resultando em maiores ângulos de contato (DUBOIS, 2012; TSAI, 2008).

Com o avanço do tratamento térmico, observa-se uma tendência aproximação dos valores de ângulo de contato entre as amostras puras e recicladas, particularmente para tempos mais longos. Esse comportamento pode estar associado à maior homogeneização química promovida pelo tratamento térmico, conforme indicado pela dissolução das fases metastáveis ricas em Cu e pobres em metais de transição (Tabelas 5.3 e 5.4), e pela permanência das fases quasicristalinas e aproximantes estáveis. Nas amostras puras, essa evolução favorece a reestabilização da fase icosaédrica ( $\psi$ ), resultando em superfícies relativamente mais molháveis, em concordância com observações anteriores para quasicristais Al–Cu–Fe(-Co) (GRATIAS et al., 1998; SUCK et al., 2002).

A seguir, Na Figura 5.11 são apresentados os dados de ângulo de contato para amostras puras e recicladas em água salina.

Figura 5.11 – Ângulos de contato com elementos puros e reciclados em água destilada.



Na condição de água salina (Figura 5.11), mantém-se a tendência discreta, de um modo geral, de maiores ângulos de contato para as amostras recicladas, indicando comportamento mais hidrofóbico em comparação às amostras puras. Entretanto, diferentemente do observado em água destilada, o meio salino introduz interações adicionais entre os íons dissolvidos e o filme superficial de óxidos, tornando a molhabilidade mais sensível à heterogeneidade química e estrutural da superfície (ISRAELACHVILI, 2011).

Esse efeito é particularmente relevante para interpretar o comportamento observado no tempo de 12 h, no qual a amostra pura apresenta ângulo de contato ligeiramente superior ao da reciclada. Essa inversão pontual pode ser associada, tanto a algum ponto específico no próprio processo de fabricação, representando um ponto fora da curva, mas pode, também, estar associado a um estado transiente da microestrutura, no qual a amostra pura já apresenta uma superfície mais homogênea, relacionada à maior fração efetiva da fase quasicristalina icosaédrica  $\psi$ , conforme indicado pelos difratogramas após



tratamento térmico. Em contrapartida, nesse estágio, a amostra reciclada ainda, também, pode apresentar redistribuição ativa de Co para as fases  $\beta/\beta_2$ , além da influência das impurezas residuais, resultando em maior heterogeneidade superficial e em uma resposta diferenciada à interação com os íons presentes na solução salina, fenômeno amplamente discutido em estudos de molhabilidade de superfícies metálicas heterogêneas (DUBOIS, 2012; ISRAELACHVILI, 2011).

Assim, enquanto em água destilada a molhabilidade reflete predominantemente a energia de superfície intrínseca do filme de óxido, em água salina o comportamento é fortemente influenciado por efeitos interfaciais adicionais, como adsorção iônica e modificação local da carga superficial, o que pode vir a explicar as variações observadas ao longo do tratamento térmico.

De modo geral, os resultados de molhabilidade obtidos neste trabalho indicam que, em todas as condições analisadas, tanto para as amostras puras quanto para as recicladas, os ângulos de contato permanecem elevados, caracterizando baixa molhabilidade superficial. Esse comportamento é consistente ao longo dos diferentes tempos de tratamento térmico e em ambos os meios avaliados (água destilada e água salina), não sendo significativamente comprometido pelo uso de alumínio reciclado.

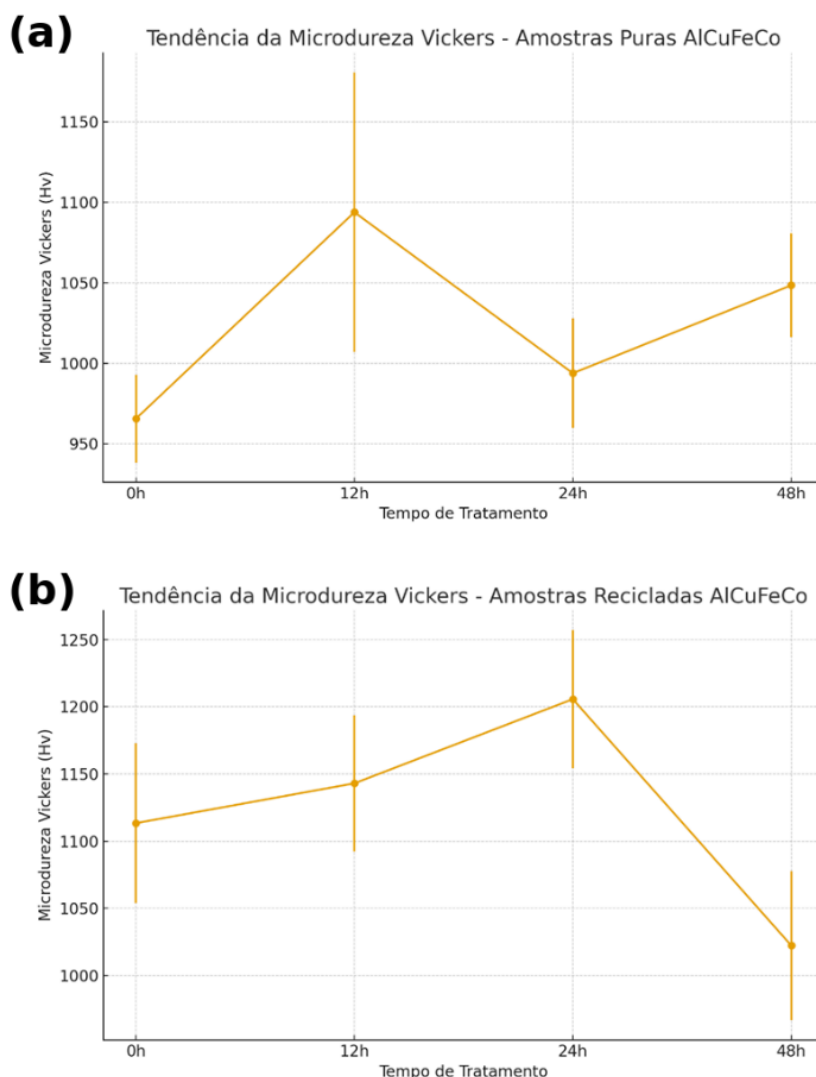
A manutenção de elevados ângulos de contato está em plena concordância com o comportamento típico de fases quasicristalinas, as quais são amplamente reconhecidas por apresentarem baixa energia de superfície, reduzida afinidade com líquidos e propriedades hidrofóbicas intrínsecas. Assim, os resultados confirmam que a presença e a estabilidade das fases quasicristalinas icosaedral ( $\psi$ ) e decagonal (D), identificadas por DRX e corroboradas pelas análises de EDS, dominam o comportamento superficial das ligas Al–Cu–Fe–Co, mesmo nas amostras recicladas. Esse aspecto é particularmente favorável do ponto de vista funcional, uma vez que a baixa molhabilidade constitui uma das características mais desejáveis e distintivas de materiais quasicristalinos, associada a aplicações que demandam superfícies com reduzida adesão e boa resistência à interação com meios líquidos.



#### **5.4 MICRODUREZA VICKERS**

Analisando os resultados são apresentados resultados com as amostras puras e recicladas 0h, 12h, 24h e 48h de tratamentos térmicos. Observando o gráfico na figura 5.12 observa-se a tendência da análise de Microdureza Vickers.

Figura 5.12: (a) Amostras puras, evidenciando variações associadas à evolução microestrutural ao longo dos tratamentos de 0 h, 12 h, 24 h e 48 h; (b) Amostras recicladas, evidenciando variações associadas à evolução microestrutural ao longo dos tratamentos de 0 h, 12 h, 24 h e 48 h



A análise dos resultados de microdureza Vickers, apresentados nos Gráfico 5.12 deve ser interpretada considerando a dispersão inerente às medições por indentação e as barras de erro associadas aos valores médios. De modo geral, os ganhos absolutos de microdureza observados ao longo dos tratamentos térmicos são discretos.

Para as amostras puras, a curva de microdureza sugere uma leve tendência global de aumento após o tratamento térmico, embora com flutuações pontuais. Essas variações podem ser atribuídas a estados transitórios da microestrutura ou medições em regiões de diferentes fases, mas não configuram



mudanças significativas quando consideradas as incertezas experimentais. Esse comportamento é coerente com os resultados de DRX e EDS, que indicaram a manutenção das fases quasicristalinas ao longo do tratamento, com ajuste progressivo da estabilidade relativa entre as fases icosaédrica ( $\psi$ ) e decagonal (D), sem alteração substancial da natureza global da microestrutura. Assim, a microdureza permanece elevada e relativamente estável, refletindo a predominância de fases intrinsecamente duras.

Nas amostras recicladas, observa-se comportamento semelhante, com valores de microdureza também elevados em todas as condições analisadas e uma tendência global de aumento até tempos intermediários, seguida por uma leve redução em tempos mais longos. No entanto, assim como nas amostras puras, essas variações são moderadas e, em grande parte, se encontram, provavelmente, dentro das barras de erro. A presença de alguns pontos fora da tendência principal pode ser explicada pela maior heterogeneidade química e microestrutural das amostras recicladas, evidenciada pelos resultados de EDS, especialmente pela redistribuição de Co para fases aproximantes e pela presença de impurezas residuais. Ainda assim, a microdureza global se mantém em patamares elevados, indicando que a contribuição das fases quasicristalinas, particularmente da fase decagonal D, permanece dominante.

Em todas as condições, a coexistência de fases quasicristalinas e fases aproximantes não compromete significativamente a dureza do material, ao mesmo tempo em que se mantém a baixa molhabilidade superficial característica desses sistemas. Isso sugere que pequenas redistribuições químicas e estruturais promovidas pelo tratamento térmico atuam mais como ajustes finos da microestrutura do que como transformações capazes de alterar substancialmente as propriedades mecânicas.

De forma geral, os resultados de microdureza indicam que as ligas Al–Cu–Fe–Co mantêm valores elevados de dureza em todas as condições estudadas, com apenas variações discretas ao longo do tratamento térmico. A presença de flutuações pontuais e dispersão experimental não altera a tendência



global de manutenção da alta dureza, característica das fases quasicristalinas. Esse resultado é particularmente relevante no caso das amostras recicladas, pois demonstra que o uso de alumínio reciclado, apesar de introduzir maior heterogeneidade química, não compromete de forma significativa a dureza do material, preservando uma das propriedades mais importantes e desejáveis associadas a ligas quasicristalinas.

## **5.5 VISÃO INTEGRATIVA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO RESULTADOS AlCuFeCo RECICLADOS**

A análise integrada dos resultados obtidos neste trabalho demonstra de forma consistente que as ligas Al–Cu–Fe–Co produzidas a partir de alumínio reciclado apresentam propriedades qualidade comparáveis às observadas em ligas produzidas com matérias-primas de maior pureza. Os resultados de DRX e EDS confirmam que, mesmo na presença de impurezas residuais, a microestrutura das ligas recicladas é dominada por fases quasicristalinas estáveis, particularmente a fase decagonal, cuja persistência ao longo do tratamento térmico evidencia elevada robustez estrutural. Foi possível obter uma ligas com mistura de fases quasicristalina, o que do ponto de vista tecnológico representa uma inovação positiva, atendendo à proposta geral do trabalho de doutorado

Do ponto de vista funcional, os ensaios de molhabilidade mostraram que as ligas recicladas mantêm ângulos de contato elevados em todas as condições analisadas, caracterizando baixa molhabilidade superficial, uma das propriedades mais distintivas e desejáveis dos materiais quasicristalinos. Esse comportamento indica que a presença de impurezas e a maior heterogeneidade química inicial não comprometem a baixa energia de superfície do material, preservando sua aptidão para aplicações que exigem superfícies de baixa adesão.



De forma igualmente relevante, os resultados de microdureza Vickers evidenciam que as ligas recicladas apresentam valores elevados e estáveis de dureza, com apenas variações discretas ao longo do tratamento térmico, frequentemente dentro dos limites de erro experimental. A manutenção da alta dureza, mesmo em materiais produzidos a partir de alumínio reciclado, demonstra que as fases quasicristalinas continuam desempenhando papel dominante no comportamento mecânico, assegurando resistência ao desgaste e boa estabilidade estrutural.

Esses resultados evidenciam que o uso de alumínio reciclado não apenas não degrada as propriedades características das ligas quasicristalinas, como também representa uma rota de processamento tecnicamente robusta e funcionalmente eficiente. A capacidade de manter simultaneamente alta dureza e baixa molhabilidade, aliada à estabilidade microestrutural observada, confere às ligas recicladas um desempenho de excelência, com benefícios claros do ponto de vista tecnológico e ambiental. Assim, os resultados obtidos reforçam a relevância científica e aplicada do estudo, ao demonstrar que ligas quasicristalinas de alto desempenho pode ser obtidas por rotas mais sustentáveis, sem prejuízo das propriedades fundamentais que caracterizam esse tipo de material.



## 6. CONCLUSÃO GERAL

- Os resultados demonstraram que é possível produzir ligas AlCuFeCo quasicristalinas a partir de alumínio e cobre reciclados, mantendo microestrutura estável, propriedades mecânicas elevadas e comportamento superficial característico de materiais quasicristalinos, comparáveis àquelas obtidas com matérias-primas de alta pureza. Dessa forma, o trabalho confirma a viabilidade técnica e científica de uma rota de processamento eficaz e sustentável para a obtenção de ligas quasicristalinas avançadas, alinhando desempenho funcional e benefícios ambientais;
- As ligas AlCuFeCo produzidas a partir de elementos puros e reciclados foram obtidas com sucesso, apresentando microestruturas dominadas por fases quasicristalinas icosaedral ( $\psi$ ) e decagonal (D), coexistindo com fases aproximantes  $\beta$  e  $\beta_2$  e  $\lambda$ . Os resultados de DRX confirmaram a formação e a evolução dessas fases ao longo dos tratamentos térmicos, atendendo plenamente a este objetivo;
- As ligas produzidas com alumínio e cobre reciclados também apresentaram formação consistente de fases quasicristalinas, demonstrando que a presença de impurezas residuais não impede a nucleação nem a estabilidade dessas fases. Observou-se, inclusive, maior persistência da fase decagonal (D) nas ligas recicladas, evidenciando que o uso de precursores reciclados é compatível com o desenvolvimento de microestruturas quasicristalinas robustas;
- Os tratamentos térmicos realizados em 12 h, 24 h e 48 h permitiram avaliar a evolução microestrutural das ligas. Os resultados indicaram que o tratamento térmico atua principalmente na redistribuição química interna e na estabilidade relativa das fases quasicristalinas, sem provocar



- degradação microestrutural significativa. Nas ligas puras, observou-se tendência à estabilização da fase icosaedral  $\psi$ , enquanto nas recicladas a fase decagonal D apresentou maior estabilidade ao longo do tempo;
- As análises micrograficas mostraram que as amostras recicladas em bruta fusão apresentaram fases com microestruturas heterogêneas, constituída por feixes de cristais prismáticos orientação preferencial e superfícies bem definidas, com aspecto típico de crescimento direcional partículas globulares com aspectos de “couve-flor” que se dispõem de forma quase contínua ao longo das superfícies dos prismas, formando um “revestimento” descontínuo dessas regiões alongadas.
  - EDS permitiu correlacionar composição química e estabilidade das fases, demonstrando que a evolução do sistema ocorre por ajustes finos da microestrutura, e não por transformações abruptas;
  - Os ensaios de microdureza Vickers mostraram que todas as ligas apresentam valores elevados de dureza, com apenas variações discretas ao longo dos tratamentos térmicos, frequentemente dentro dos limites de erro experimental. Esse comportamento confirma que as fases quasicristalinas dominam o desempenho mecânico, inclusive nas ligas recicladas, garantindo resistência mecânica adequada para aplicações de engenharia;
  - As análises de molhabilidade evidenciaram que, em todas as condições avaliadas, os ângulos de contato permaneceram elevados, caracterizando baixa molhabilidade superficial. Esse comportamento, típico de materiais quasicristalinos, foi mantido inclusive nas ligas recicladas, demonstrando que a presença de impurezas e maior heterogeneidade química não compromete a baixa energia de superfície dessas ligas;
  - O conjunto de resultados obtidos demonstra que as ligas AlCuFeCo recicladas apresentam alto desempenho microestrutural, mecânico e superficial, ao mesmo tempo em que incorporam um forte apelo



ambiental, ao utilizar precursores reciclados. Esse aspecto confere ao material não apenas relevância científica, mas também potencial tecnológico para aplicações sustentáveis de alto valor agregado;

- De forma integrada, este trabalho demonstra que é possível desenvolver ligas quasicristalinas AlCuFeCo de alta performance a partir de matérias-primas recicladas, sem comprometer as propriedades fundamentais associadas a esses materiais. A manutenção simultânea de fases quasicristalinas estáveis, alta dureza, baixa molhabilidade e resistência à corrosão confirma o sucesso da rota de processamento proposta e destaca a relevância do estudo tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico e ambiental.



## REFERÊNCIAS

ABAL. Reciclagem. Disponível em:

<http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/reciclagem/latas-de-aluminio-2003-2018/>  
. Acesso em: 14 jan. 2020.

ALVES, R. M. N. et al. Thermomechanical behavior of CuAlMn SMA cellular structures obtained by rapid investment casting. *Metals*, v. 14, n. 7, p. 738, 2024.

ANGELO, C.; RITTL, C. Análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas do Brasil. SEEGBRASIL, 2018.

AZEVEDO, H. V. S. B. et al. Green chemistry synthesis of wolframites: An investigation about stoichiometric ratios, optical, structural, vibrational, and physico-chemical properties. *Journal of Cleaner Production*, v. 385, p. 135528, 2023.

BARROS, T. P. S. et al. Study of the surface properties of the epoxy/quasicrystal composite. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 1, p. 590–598, 2019.

BRADLEY, A. J.; GOLDSCHMIDT, W. J. An X-ray study of slowly cooled iron–copper–aluminium alloys. *Journal of the Institute of Metals*, v. 65, p. 389–401, 1939.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.



CAVALCANTE, D. G. L. Desenvolvimento de compósito autolubrificante de ligas quasicristalinas/BI–SN. 2011. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CHEN, M. et al. Electronic stabilization and structural features of quasicrystals in Al–transition metal systems. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 287–341, 2005.

CLOS, G. et al. Approximant-based orientation determination of quasicrystals using EBSD. *Ultramicroscopy*, v. 218, p. 113093, 2020.

DAULTON, T. L.; KELTON, K. F. Decagonal approximate phases in Al–Co–Cu alloys. *Philosophical Magazine Letters*, v. 63, n. 5, p. 257–265, 1991.

DUBOIS, J. M. Properties–use relationships in quasicrystals. *Materials Science and Engineering A*, v. 294–296, p. 4–9, 2000.

DUBOIS, J. M. *Useful quasicrystals*. Singapore: World Scientific, 2012.

FONSÊCA JÚNIOR, F. L. A. et al. Microstructure, mechanical properties and pseudo-passivation behavior of a recycled quasicrystal-forming Al–Cu–Fe alloy in saline solution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 149, p. 9175–9181, 2024.

FONSÊCA JÚNIOR, F. W. E. L. A. et al. Feasibility of AlCoCu decagonal quasicrystalline coatings obtained by HVOF. *Materials Letters*, v. 379, p. 137711, 2025.

GAUSTAD, G.; OLIVETTI, E.; KIRCHAIN, R. Improving aluminum recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 58, p. 79–87, 2012.



GRATIAS, D. Les quasicristaux: une recherche pluridisciplinaire exemplaire. Reflets de la Physique, n. 29, p. 12–16, 2012.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E.; VUORINEN, J. Preparation and characterization of melt-spun Al–Cu–Fe quasicrystals. Intermetallics, v. 13, n. 9, p. 885–895, 2005.

INOUE, A. Formation and properties of quasicrystals. Annual Review of Materials Research, v. 38, p. 403–423, 2008.

JANSSEN, T.; DE BOISSIEU, M. Dynamics of quasicrystals. Comptes Rendus Physique, v. 15, p. 58–69, 2014.

KIM, H. S. et al. Microstructural evolution of Al–Cu–Fe–Co quasicrystalline alloys. Materials Science and Engineering A, v. 338, p. 234–240, 2002.

KLYUEVA, N. V. et al. Structural features and phase equilibria in Al–Cu–Fe–Co quaternary system. Journal of Alloys and Compounds, v. 803, p. 105–112, 2019.

MITKA, M.; GÓRAL, A.; LITYŃSKA-DOBRZYŃSKA, L. *Synthesis and stability of quasicrystalline phase in Al–Cu–Fe–Si mechanically alloyed powders.* Journal of Materials Science, 2021.

NASCIMENTO, J. A. M. Produção e caracterização de ligas quasicristalinas Al–Cu–Fe obtidas a partir de materiais reciclados. 2020. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.



PASSOS, T. A. Estudo da viabilidade tecnológica de fabricação de compósitos alumínio-quasicristal por extrusão a quente. 2006. Tese (Doutorado) – UFPB, João Pessoa, 2006.

ROSAS, G.; ANGELES-CHAVEZ, C.; PEREZ, R. Quasicrystal phase structural properties in the Al–Cu–Co ternary system. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 8, n. 3, p. 149–154, 2005.

SHECHTMAN, D. et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*, v. 53, n. 20, p. 1951–1953, 1984.

SOUSA, A. P. et al. Influence of quasicrystalline fillers on PA6 coatings. *European Physical Journal Plus*, v. 138, p. 1126, 2023.

TSAI, A. P. et al. Structural characteristics of Al-based quasicrystals. *Progress in Materials Science*, v. 56, p. 1–50, 2011.

WATANUKI, T. et al. Phase transformations of Al–Cu–Fe quasicrystals. *Intermetallics*, v. 14, p. 891–897, 2006.

WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. *Our common future*. Oxford: Oxford University Press, 1987.

ZHOU, Y. et al. Thermal stability of Al–Cu–Fe quasicrystalline alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, p. 6–13, 2014.

ZIĘBA, A. et al. Rapidly solidified Al–Cu–Co quasicrystalline alloy. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v. 24, p. 127, 2024.



YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. Philosophical Transactions of the Royal Society, 1805.

ISRAELACHVILI, J. N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed., Academic Press, 2011.

BANCEL, P. A.; HEINEY, P. A.; STEPHENS, P. W. Structure and stability of Al–Cu–Fe quasicrystals. Physical Review Letters, 1986.

GRATIAS, D.; QUIQUANDON, M.; KATZ, A. Approximants and quasicrystals in Al–Cu–Fe based alloys. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998.

SUCK, J. B.; SCHREIBER, M.; HÄUSSLER, P. Quasicrystals: An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications. Springer, 2002.

TSAI, A. P. Icosahedral clusters, icosahedral order and stability of quasicrystals. Science and Technology of Advanced Materials, 2008.

DUBOIS, J. M. Properties and applications of quasicrystals. Chemical Society Reviews, 2012.



## ANEXOS

### Corrosão

#### Polarização potenciodinâmica

#### Polarização potenciodinâmica das ligas Al65Cu22Fe9Co4 puras

As curvas de polarização das ligas Al65Cu22Fe9Co4 puras apresentaram a formação de uma camada de passivação bem definida, demonstrando que a liga possui a característica de passivação quando em contato com a solução 3,5% NaCl (PH=7), com tendência a formação de uma segunda camada antes de entrar em dissolução ativa. Nas Figuras a seguir é possível observar os gráficos das ligas.

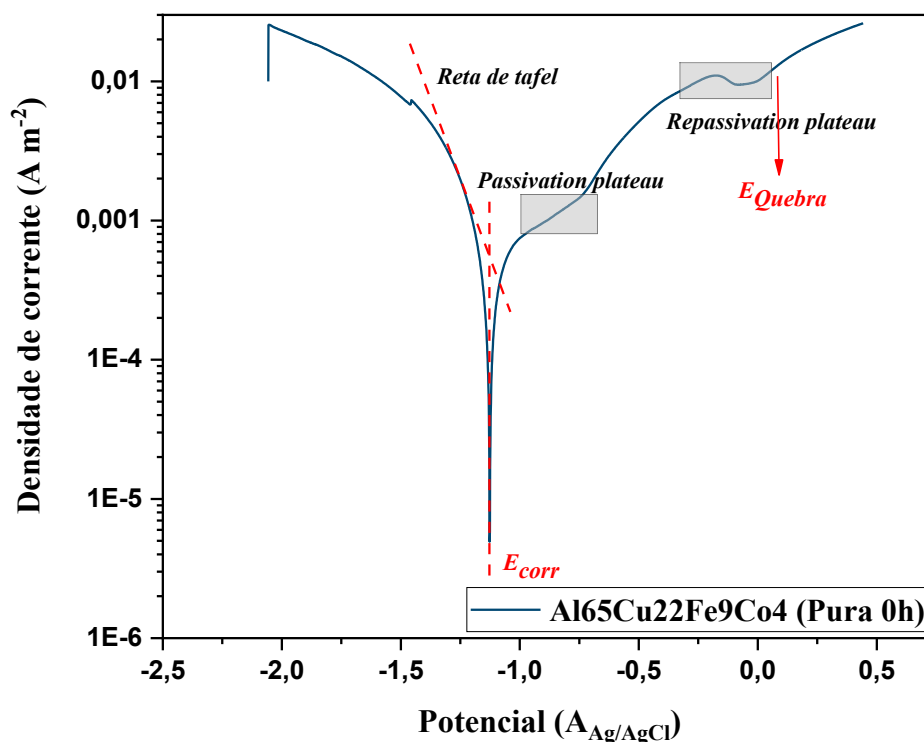


Figura 5.4.1 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 puras 0h.

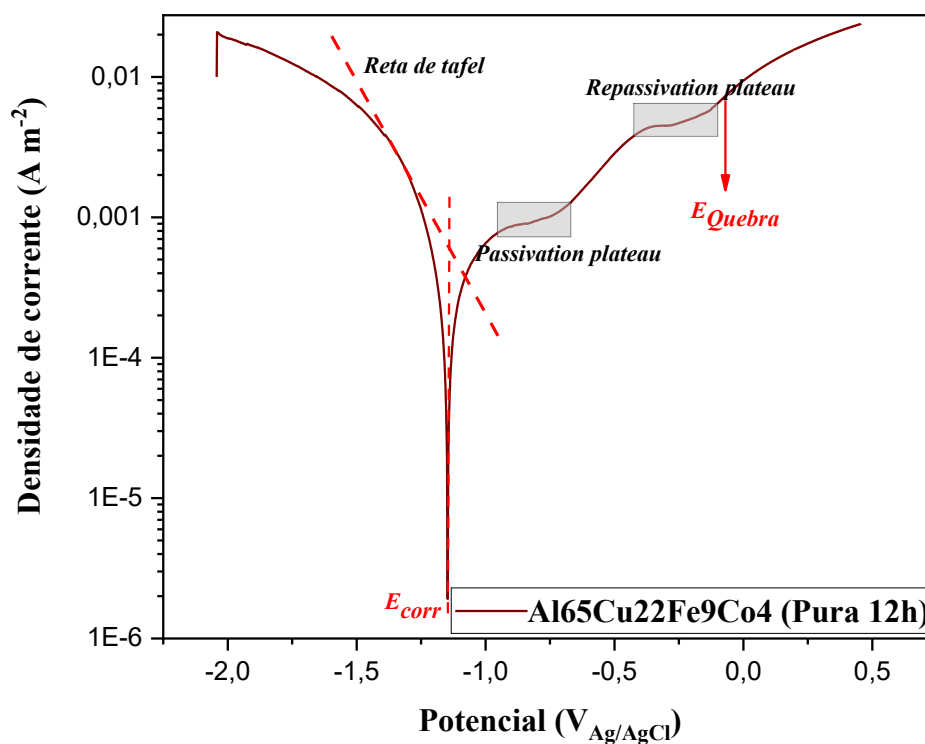


Figura 5.4.2 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 puras 12h.

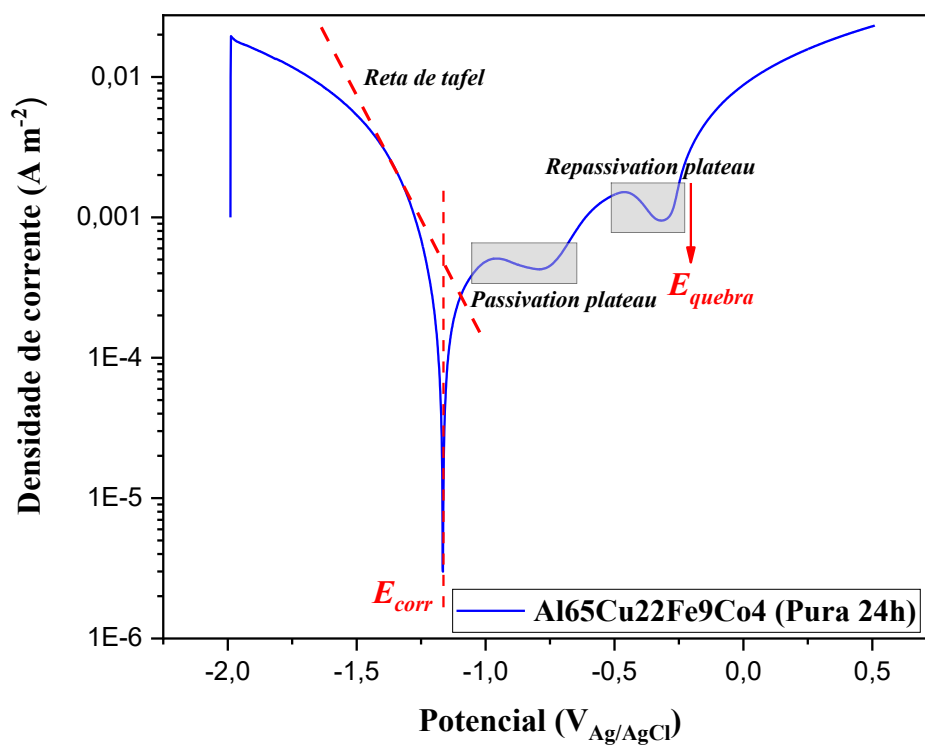


Figura 5.4.3 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 puras 24h.

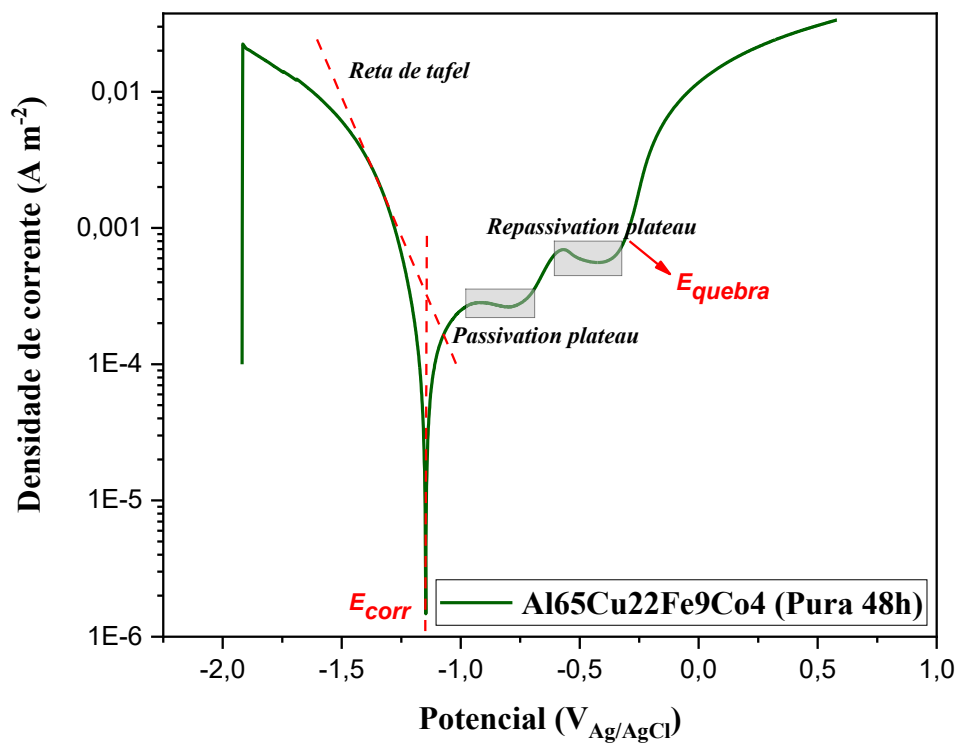


Figura 5.4.4 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 puras 48h.

Para uma melhora comparação entre as 4 ligas puras na Figura ... os gráficos são mostrados juntos, onde é possível observar valores de potenciais de corrosão  $E_{corr}$  aproximados, com a liga bruta (0 horas) tendo um potencial um pouco mais nobre.

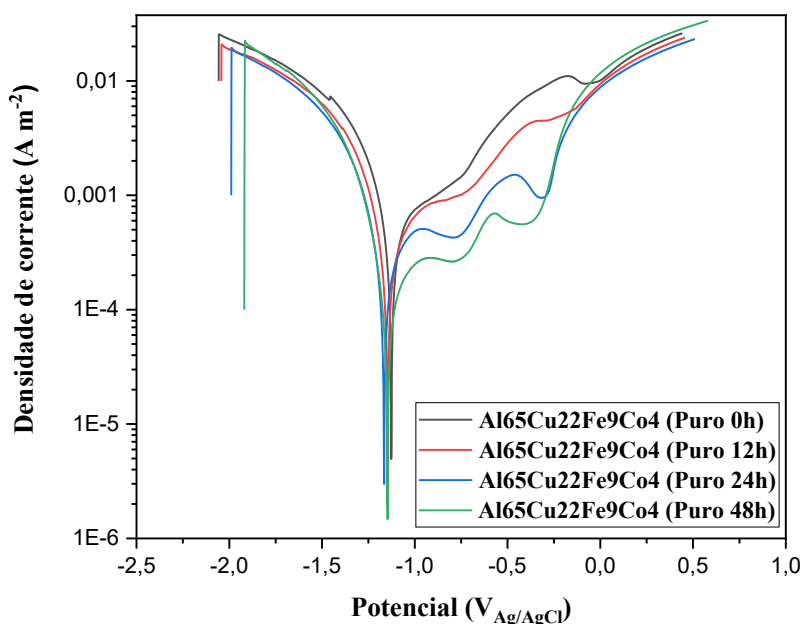


Figura 5.4.5 – Curvas de polarização das ligas Al65Cu22Fe9Co4 puras.

Com posse das curvas de polarização foi traçada a reta de tafel das ligas para obtenção dos valores quantitativos de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ . Na Tabela ... se encontram os respectivos valores.

Tabela - Valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  das ligas Al65Cu22Fe9Co4 puras.

| LIGA               | $E_{corr}$ ( $\mu V$ ) | $i_{corr}$ ( $A/cm^2$ ) |
|--------------------|------------------------|-------------------------|
| Al65Cu22Fe9Co4 0h  | -1126                  | $3,09 \times 10^{-4}$   |
| Al65Cu22Fe9Co4 12h | -1146                  | $3,62 \times 10^{-4}$   |
| Al65Cu22Fe9Co4 24h | -1165                  | $2,14 \times 10^{-4}$   |
| Al65Cu22Fe9Co4 48h | -1147                  | $6,72 \times 10^{-5}$   |

Conforme Lee *et. al* (2020), maiores taxas de densidade de corrente estão relacionadas a maiores taxas de corrosão, ou seja, destruição mais rápida da camada de proteção. Logo, fazendo uma análise dos resultados obtidos, a liga



Al65Cu22Fe9Co4 48h possui menor valor de densidade de corrente  $i_{corr} = 6,72 \times 10^{-5}$ , portanto uma camada passiva de proteção mais estável.

Segundo Li *et. al.* (2016), valores de potencial de corrosão fornecem informações referentes a suscetibilidade do material iniciar o processo de transferência de carga para o eletrólito, ou seja, qual material inicia primeiro o processo corrosivo. Logo, de acordo com a tabela o material mais nobre é o Al65Cu22Fe9Co4 0h, pois possui um potencial de corrosão mais nobre, porém, os valores de potencial estão muito próximos, indicando respostas muito parecidas em relação tendência de corrosão.

#### POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA DAS LIGAS Al65Cu22Fe9Co4 REICLADA

As curvas de polarização das ligas Al65Cu22Fe9Co4 recicladas apresentaram, uma região de passivação demonstrando a capacidade do material em formar uma camada passiva durante o processo de corrosão quando em contato com a solução 3,5% NaCl (PH=7). Nas Figuras a seguir é possível observar os gráficos das ligas que foram produzidas a partir de materiais precursores reciclados.

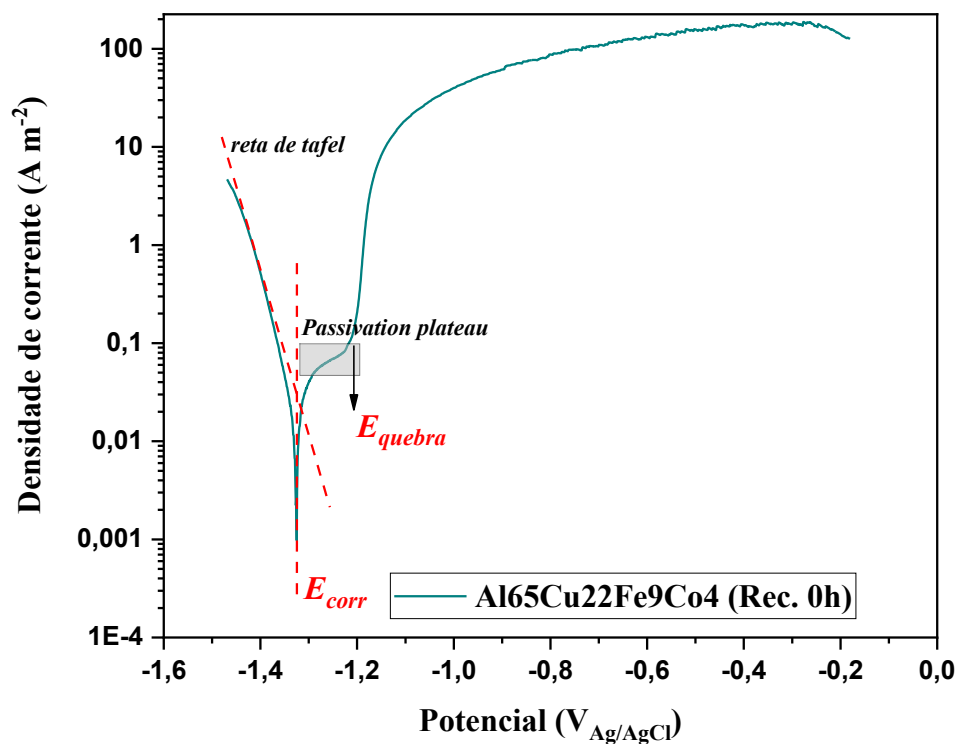


Figura 5.4.6 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 reciclada sem tratamento.

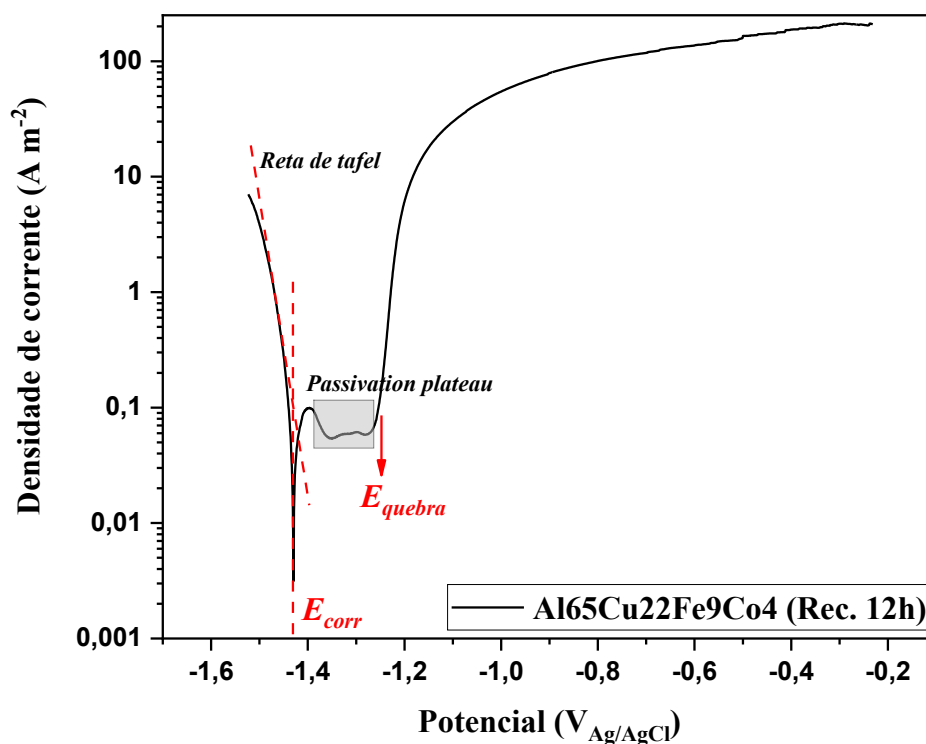


Figura 5.4.7 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 reciclada 12h.

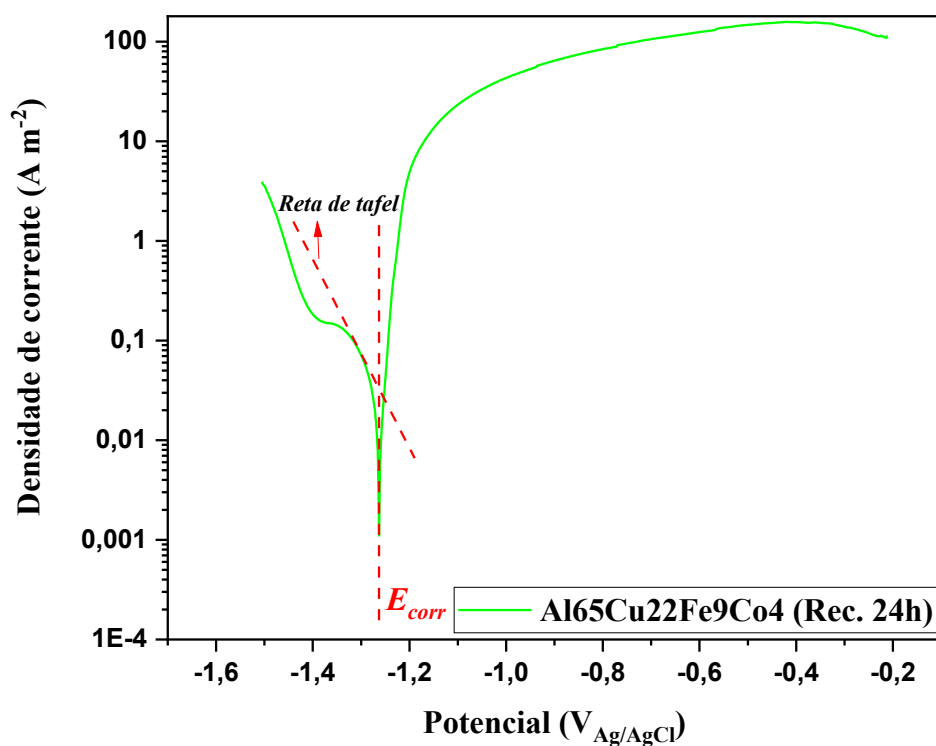


Figura 5.4.8 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 reciclada 24h.

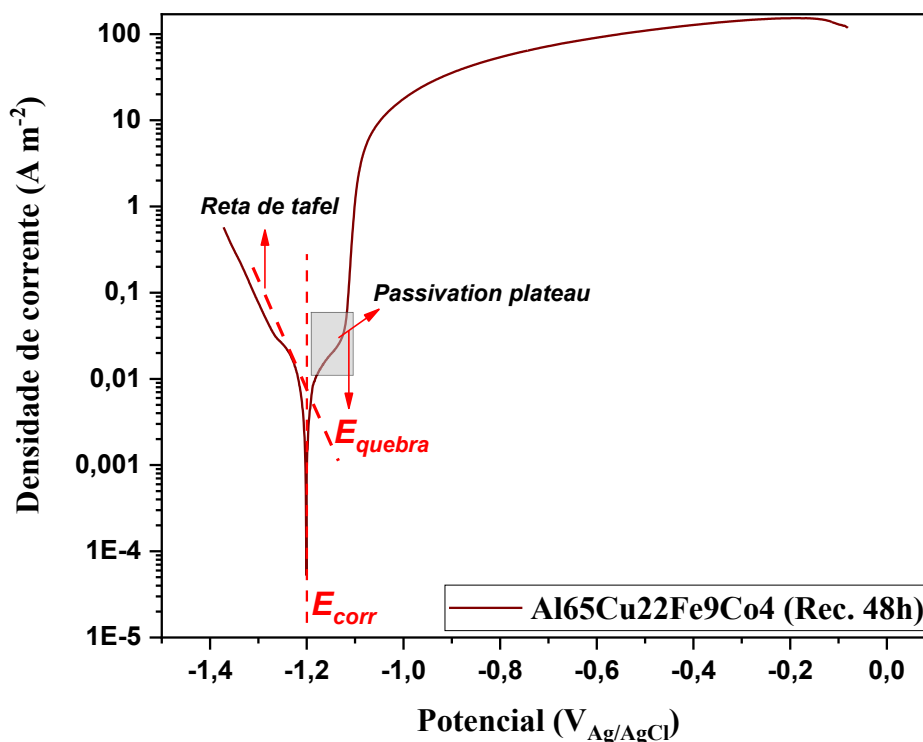


Figura 5.4.8 – Curva de polarização da liga Al65Cu22Fe9Co4 reciclada 48h

Para uma melhor comparação entre as 4 ligas recicladas na Figura ... os gráficos são mostrados juntos, onde é possível observar valores de potenciais de corrosão  $E_{corr}$  aproximados, com a liga reciclada (48 horas) tendo um potencial mais nobre, logo uma menor suscetibilidade a iniciar o processo corrosivo.

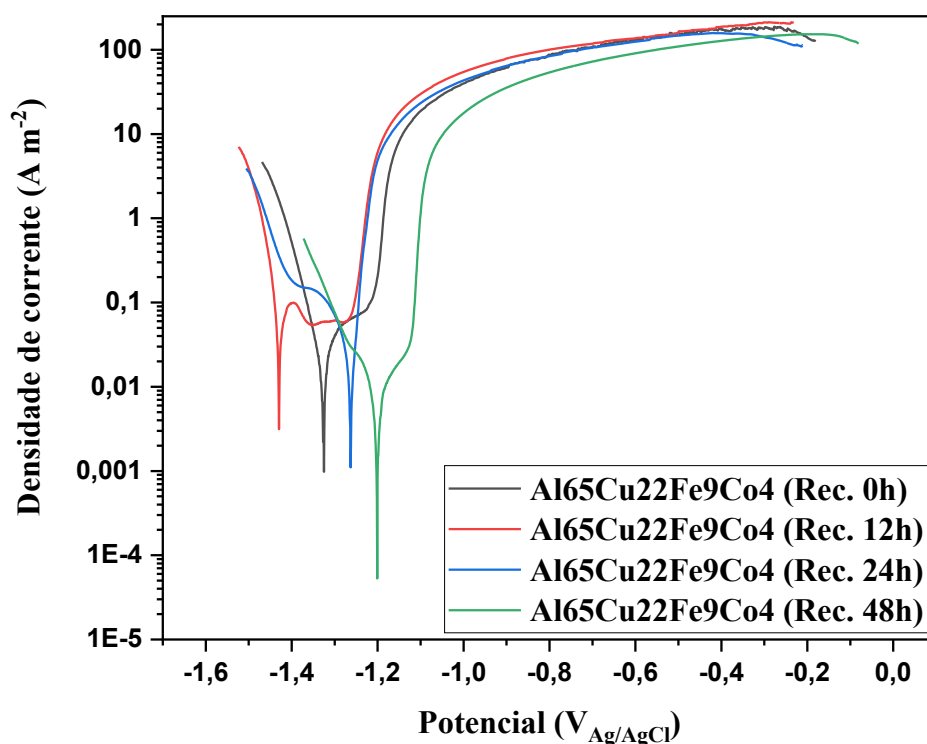


Figura 5.4.9 – Curvas de polarização das ligas Al65Cu22Fe9Co4 recicladas

Com posse das curvas de polarização foi traçada a reta de tafel das ligas para obtenção dos valores quantitativos de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ . Na Tabela ... se encontram os respectivos valores

Tabela - Valores de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  das ligas Al65Cu22Fe9Co4 recicladas.

| LIGA               | $E_{corr}$ ( $\mu V$ ) | $i_{corr}$ ( $A/cm^2$ ) |
|--------------------|------------------------|-------------------------|
| Al65Cu22Fe9Co4 0h  | 0,0113                 | -1219,07947             |
| Al65Cu22Fe9Co4 12h | 0,0406                 | -1414,44904             |
| Al65Cu22Fe9Co4 24h | 0,0315                 | -1266,51077             |
| Al65Cu22Fe9Co4 48h | 0,0026                 | -1134,47290             |

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DAS LIGAS  
Al65Cu22Fe9Co4 PURAS



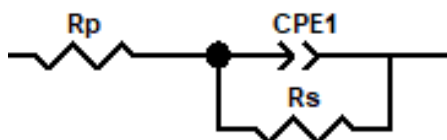
Conforme Feliu (2020), a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica bastante confiável na análise de taxas de corrosão, uma vez que a técnica eletroquímica está relacionada aos processos e reações que ocorrem entre a interface da amostra e o eletrólito durante a reação do processo de corrosão.

Os resultados obtidos são demonstrados através do gráfico de nyquist que correlaciona as impedâncias reais e imaginárias. O *fitting* da curva de nyquist e a obtenção do circuito equivalente foram realizados no software *zview*.

Na Figura ... observa-se o circuito equivalente obtido através do software *zview*. De acordo com Feliu (2020), o elemento de fase constante (CPE1) indica à distribuição não uniforme do fluxo de corrente decorrente da heterogeneidade da superfície, possivelmente devido a presença de poros na superfície da amostra.

Conforme Li *et. al.* (2016), a primeira resistência  $R_p$  está associada a resistência dos poros e  $R_s$  a resistência à transferência de carga (resistência da superfície a ceder elétrons para o eletrólito).

Figura 5.4.10 – Circuito Equivalente para EIE.



A partir da análise do gráfico de nyquist para as ligas é possível observar que a liga Al65Cu22Fe9Co4 48h possui uma maior resistência a transferência de cargas e consequentemente uma camada passiva mais estável. Na Figura a seguir podemos visualizar o gráfico de Nyquist para todas as ligas.

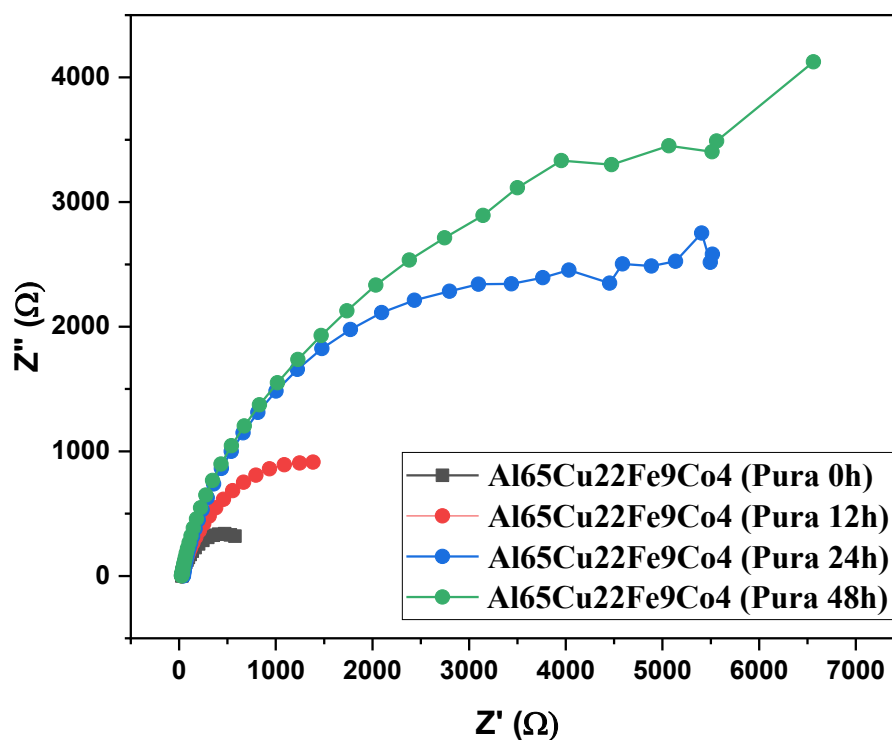


Figura 5.4.11 - Gráfico de Nyquist das ligas Al65Cu22Fe9Co4 puras

Com posse das curvas de *nyquist* utilizando *zview* foi possível obter os valores quantitativos das resistências a transferência de carga. Na Tabela ... se encontram os valores das respectivas resistências.

Tabela - Valores de resistência a transferência de carga das ligas Al65Cu22Fe9Co4 puras.

| LIGA               | Resistência a<br>transferência de carga<br>(Ω) |
|--------------------|------------------------------------------------|
| Al65Cu22Fe9Co4 0h  | 874,2                                          |
| Al65Cu22Fe9Co4 12h | 2608                                           |
| Al65Cu22Fe9Co4 24h | 5386                                           |



|                    |      |
|--------------------|------|
| Al65Cu22Fe9Co4 48h | 5713 |
|--------------------|------|

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DAS LIGAS Al65Cu22Fe9Co4 RECICLADA

Para as ligas recicladas foram utilizados os mesmos procedimentos como descrito anteriormente para as ligas puras.

A partir da análise do gráfico de *nyquist* para as ligas é possível observar que a liga Al65Cu22Fe9Co4 12h possui uma maior resistência a transferência de cargas, visto que o seu semicírculo tende a fechar com um raio maior que os outros semicírculos, logo consequentemente sua camada passiva é mais estável. Na Figura a seguir podemos visualizar o gráfico de *Nyquist* para todas as ligas.

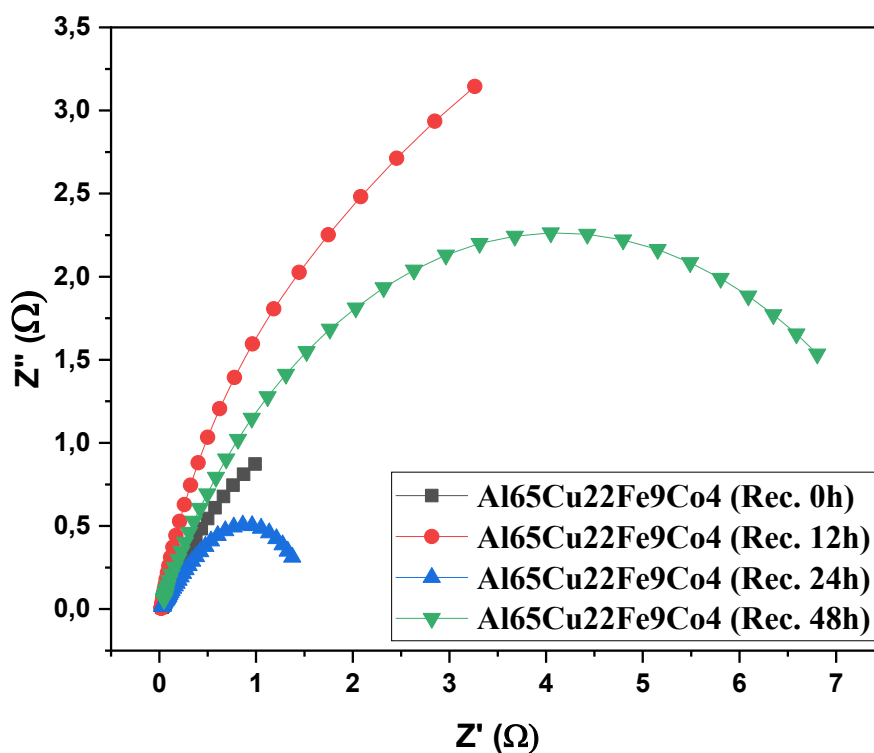




Figura 5.4.12 - Gráfico de Nyquist das ligas Al65Cu22Fe9Co4 recicladas.

Com posse das curvas de *nyquist* utilizando *zview* foi possível obter os valores quantitativos das resistências a transferência de carga. Na Tabela XX se encontram os valores das respectivas resistências.

Tabela XX - Valores de resistência a transferência de carga das ligas Al65Cu22Fe9Co4 recicladas.

| <b>LIGA</b>        | <b><i>Resistência a<br/>transferência de carga<br/>(<math>\Omega</math>)</i></b> |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Al65Cu22Fe9Co4 0h  | 6483                                                                             |
| Al65Cu22Fe9Co4 12h | 8025                                                                             |
| Al65Cu22Fe9Co4 24h | 1682                                                                             |
| Al65Cu22Fe9Co4 48h | 7158                                                                             |



**Imagem de Elétrons 1**

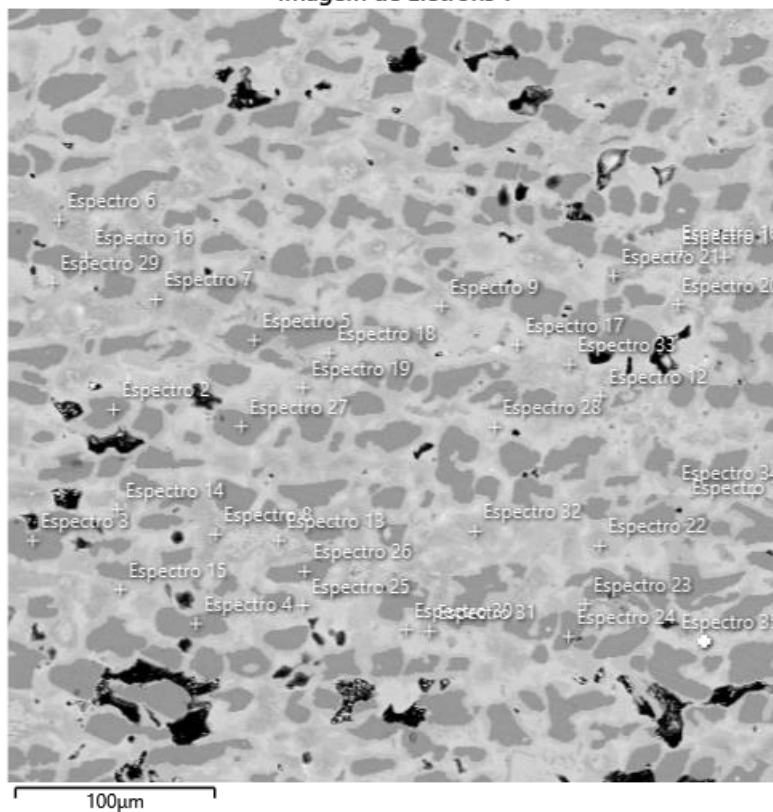




Imagem de Elétrons 2

