

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Miguel Leite Laper

**OBTENÇÃO DE *SCAFFOLDS* METÁLICOS COM PRESENÇA DE FASES
QUASICRISTALINAS DOS SISTEMAS Al-Cu-Fe E Al-Cu-Fe-Cr**

Belo Horizonte
2025

Miguel Leite Laper

**OBTENÇÃO DE *SCAFFOLDS* METÁLICOS COM PRESENÇA DE FASES
QUASICRISTALINAS DOS SISTEMAS Al-Cu-Fe E Al-Cu-Fe-Cr**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Witor Wolf

Coorientador: Eduardo Henrique Martins
Nunes

Belo Horizonte

2025

L311o

Laper, Miguel Leite.

Obtenção de scaffolds metálicos com presença de fases quasicristalinas dos sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr [recurso eletrônico] / Miguel Leite Laper. - 2025.
1 recurso online (128 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Witor Wolf..

Coorientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.
3. Lixiviação - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Catálise - Teses. I. Wolf, Witor.
II. Nunes, Eduardo Henrique Martins. III. Universidade Federal de Minas
Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ENGENHARIA - COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA MATERIAIS E
DE MINAS - SECRETARIA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO/TESE

Às 14h horas do dia 23 (vinte e três) de maio de 2025, realizou-se a sessão pública, por vídeo conferência de forma remota, a defesa de tese de Doutorado do aluno **Miguel Leite Lapér**, para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, na área de concentração de Ciência e Engenharia de Materiais. O presidente da sessão, Prof. Witor Wolf, orientador do aluno, apresentou a comissão examinadora, composta pelos seguintes membros: Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes (Coorientador) - Dr. (UFMG), Prof. Manuel Houmard - Dr. (UFMG), Prof. Claudemiro Bolfarini - Dr. (UFSCar), Eng^a. Alice Gameiro Leonel - Dr^a. e Prof. Adilson Vitor Rodrigues - Dr. (IFSP). Na sequência, o(a) candidato(a) realizou a apresentação de sua Tese de Doutorado, intitulada "**Obtenção de Scaffolds Metálicos com Presença de Fases Quasicristalinas dos Sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr**". Após a apresentação, os examinadores procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a comissão reuniu-se em caráter reservado, sem a presença do candidato e do público, e decidiu por **APROVAR** a Tese de Doutorado. O resultado final foi comunicado publicamente ao candidato pelo presidente da sessão. Não havendo mais nada a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata, que, após lida, foi assinada pelos membros da comissão examinadora e pelo coordenador do Programa.

Belo Horizonte, 23 de maio de 2025.

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por **Adilson Vitor Rodrigues, Usuário Externo**, em 26/05/2025, às 09:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 26/05/2025, às 10:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alice Gameiro Leonel, Usuário Externo**, em 26/05/2025, às 12:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Witor Wolf, Usuário Externo**, em 26/05/2025, às 12:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, o Senhor da minha vida, que entregou o seu Filho amado para que eu pudesse ser salvo. A Ele toda honra e glória!

Agradeço à minha esposa, minha grande parceira e companheira. Você é a minha principal apoiadora, que participou de toda essa caminhada ao meu lado, sempre me incentivando. Você tem todo o meu amor e admiração!

Faço uma menção honrosa à minha filha, Luisa, que ainda se encontra na barriga da mamãe. A notícia da sua chegada foi muito celebrada nessa etapa final do doutorado. Você já me ensinou que existe um novo tipo de amor. Obrigado por trazer alegria às nossas vidas!

Gostaria de lembrar também das minhas duas famílias (Lapér e Zuppo). Vocês são um grande presente de Deus na minha vida. Agradeço o cuidado e carinho constante que vocês me proporcionam.

Agradeço ao meu orientador, Witor Wolf, e ao meu coorientador, Eduardo Henrique Martins Nunes, por todo o apoio ao longo dessa jornada. Vocês tem o meu profundo respeito como profissionais e como pessoas. Vocês são fonte de inspiração para os alunos que estão sob a orientação de ambos! Obrigado por todo o direcionamento e confiança.

Aos meus amigos, agradeço pelos momentos de diversão e por tornarem a minha vida mais leve. A todos meus colegas de laboratório, muito obrigado pela amizade de vocês e por todo auxílio que me prestaram.

Aos professores, funcionários e colegas do PPGEM, meu muito obrigado por esses anos de convivência. Agradeço em especial à Cida, pela sua competência e disposição em me ajudar sempre que necessário. Por fim, agradeço à Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, pela excelência na minha formação como engenheiro, pesquisador e cidadão, em busca de contribuir por uma sociedade melhor.

Por fim, agradeço às agências de fomento à pesquisa CNPq, CAPES e, em especial, FAPEMIG, que me agraciou com uma bolsa de doutorado durante o período do doutorado e pelo financiamento dos projetos FAPEMIG APQ-APQ-00762-21 e APQ-00792-17.

RESUMO

Desde a descoberta dos quasicristais (QCs), a comunidade científica estuda extensivamente essa classe de materiais, por conta de suas características estruturais e propriedades físicas. Uma das principais características estruturais dessas fases está em sua quasiperiodicidade translacional. Dentre suas principais propriedades físicas e químicas, podem ser citadas: baixa condutividade elétrica e térmica, altos valores de dureza e módulo de Young, baixa energia de superfície, dentre outras. Apesar desse conjunto único de propriedades, os QCs apresentam muitas limitações em termos de aplicações, devido à sua fragilidade intrínseca. Entretanto, eles apresentam grande potencial de aplicação como, por exemplo, agentes de reforço em compósitos, revestimentos em sistemas tribológicos, isolantes térmicos, agentes para o aumento da resistência à corrosão de diversos materiais, em sistemas catalíticos, entre outros. O presente trabalho visa produzir arquiteturas porosas que apresentem fases quasicristalinas em suas estruturas a partir de duas rotas distintas. A primeira rota foi via *dynamic freeze-casting* a partir de uma liga quasicristalina $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (%at.), produzida por atomização a gás. Essa rota possibilitou a produção de *scaffolds* com altos valores de porosidade (62.4%), com poros abertos e interconectados. Já a segunda foi via lixiviação de uma liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (%at.), produzida via conformação por spray. Ou seja, partindo-se de um depósito sólido, a etapa de formação dos poros foi consequência da exposição das amostras a uma solução concentrada de NaOH. Avaliou-se o efeito do tempo de lixiviação na evolução da porosidade das amostras. Os resultados indicaram que quanto maior o tempo de lixiviação, maior a profundidade do ataque químico, atingindo 376.4 ± 40.0 μm após 48 horas de lixiviação. Além disso, avaliou-se o efeito do tempo de lixiviação na capacidade de adsorção desses materiais, onde o corante vermelho congo (VC) foi usado como agente contaminante a ser removido de uma solução. A sua remoção se deu através da adsorção na superfície da liga lixiviada. A amostra lixiviada por 30 minutos apresentou a maior eficiência de remoção do VC, em grande parte devido à sua carga superficial ligeiramente positiva (potencial zeta de $+7,2 \pm 4,2$ mV), que promove interações eletrostáticas favoráveis com as moléculas aniônicas do corante. Observou-se que a capacidade de adsorção diminui em tempos de lixiviação mais longos, como 48 horas, onde a formação de óxidos e hidróxidos na superfície gera uma carga superficial negativa e bloqueia os sítios ativos. Testes de ciclagem demonstraram que o material pode ser reutilizado como adsorvente, apesar de uma ligeira diminuição na capacidade de adsorção após cada ciclo de limpeza, indicando que alguns sítios ativos permanecem ocupados. O VC também foi usado para avaliar, na melhor condição de lixiviação avaliada, o seu uso como catalisadores na presença do borohidreto de

sódio (agente redutor). Os testes catalíticos revelaram que os picos de absorção característicos do VC desapareceram ou mudaram para comprimentos de onda menores em apenas 10 minutos de imersão na presença de NaBH_4 , confirmando a degradação catalítica eficiente do corante. Análises de FTIR reforçaram esses resultados, mostrando a quebra das ligações azo e a formação de subprodutos, validando o potencial catalítico do material. A segunda rota possibilitou produzir amostras porosas com presença de fase quasicristalina, que podem ser utilizadas em sistemas de adsorção e catálise, com as vantagens de serem facilmente manuseadas e recuperadas.

Palavras-chave: Quasicristais; *scaffold*; *dynamic freeze-casting*; lixiviação; adsorção; catálise.

ABSTRACT

Since the discovery of quasicrystals (QCs), the scientific community has extensively studied this class of materials due to their structural characteristics and physical properties. One of the main structural characteristics of these phases is their translational quasiperiodicity. Their primary physical and chemical properties include low electrical and thermal conductivity, high hardness and Young's modulus values, and low surface energy, among others. Despite this unique set of properties, QCs have many limitations in terms of applications due to their intrinsic fragility. However, they have great potential for application, such as reinforcing agents in composites, coatings in tribological systems, thermal insulators, agents for increasing the corrosion resistance of various materials, catalytic systems etc. The present work aims to produce porous architectures that present quasicrystalline phases in their structures from two distinct routes. The first one was via dynamic freeze-casting from a quasicrystalline alloy $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (%at), produced by gas atomization. This route enabled the production of scaffolds with high porosity values (62.4%), with open and interconnected pores. The second route was via leaching of an $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ alloy (%at), produced via spray forming. In other words, starting from a solid deposit, the pore formation stage resulted from exposing the samples to a concentrated NaOH solution. The effect of leaching time on the evolution of sample porosity was evaluated. The results indicated that the longer the leaching time, the greater the depth of chemical attack, reaching $376.4 \pm 40.0 \mu\text{m}$ after 48 hours of leaching. Furthermore, the impact of leaching time on the adsorption capacity of these materials was evaluated, using Congo red dye (CR) as a contaminant to be removed from a solution. Its removal occurred through adsorption on the surface of the leached alloy. The sample leached for 30 minutes showed the highest CR removal efficiency, largely due to its slightly positive surface charge (zeta potential of $+7.2 \pm 4.2 \text{ mV}$), which promotes favorable electrostatic interactions with the anionic dye molecules. It was observed that the adsorption capacity decreases at longer leaching times, such as 48 hours, where the formation of oxides and hydroxides on the surface generates a negative surface charge and blocks active sites. Cycling tests demonstrated that the material can be reused as an adsorbent, despite a slight decrease in adsorption capacity after each cleaning cycle, indicating that some active sites remain occupied. CR was also used to evaluate, under the best leaching condition evaluated, its use as a catalysts in the presence of sodium borohydride (reducing agent). Catalytic tests revealed that the characteristic absorption peaks of CR disappeared or shifted to shorter wavelengths in just 10 minutes of immersion in the presence of NaBH_4 , confirming the efficient catalytic degradation

of the dye. FTIR analyses reinforced these results, showing the breakage of azo bonds and the formation of by-products, validating the material's catalytic potential. The second route made it possible to produce porous samples with a quasicrystalline phase, which can be used in adsorption and catalysis systems, with the advantages of being handled and recovered effortlessly.

Keywords: Quasicrystals; scaffold; dynamic freeze-casting; leaching; adsorption; catalysis

Lista de Figuras

Figura 3.1: Padrão de difração de elétrons de área selecionada retirado de um único grão da fase icosaédrica.	21
Figura 3.2: Ciclo de catálise heterogênea.	23
Figura 3.3: Modelo esquemático do tratamento de lixiviação em uma estrutura quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe.	26
Figura 3.4: Isoterma do sistema ternário Al-Cu-Fe a 700 °C. As letras gregas são referentes a compostos intermetálicos binários e intermetálicos. As aproximantes associadas à fase icosaédrica Ψ estão localizadas dentro da mesma região do diagrama.	30
Figura 3.5: Diagrama de fases isotérmico a 700 °C da região rica em Al do sistema Al Cu-Fe. Quatro fases cristalinas β , λ , Φ e ω estão indicadas. As linhas contínuas indicam os campos de equilíbrio de duas fases envolvendo a fase icosaédrica (i).....	32
Figura 3.6: Exemplo de scaffold produzido através dos métodos de produção de space holder e powder sintering.	37
Figura 3.7: Etapas do processo <i>freeze-casting</i>	38
Figura 3.8: Direções de solidificação no <i>freeze-casting</i> . Em a) solidificação unidirecional, em b) radial e em c) solidificação bidirecional.....	39
Figura 3.9: <i>Scaffolds</i> de PVA incorporados com nanotubos de carbono obtidos por: a) Solidificação unidirecional, em que a barra de escala em vermelho representa 1mm; b) solidificação radial, em que a barra de escala representa 5mm. As direções de solidificação nas duas figuras estão indicadas em azul.	40
Figura 3.10: As diferentes regiões que podem ser obtidas em um <i>scaffold</i> produzido por <i>freeze-casting</i> em que a água foi o solvente utilizado.	40
Figura 3.11: Diagrama esquemático do <i>freeze-casting</i> dinâmico.	43
Figura 3.12: Estrutura química do vermelho Congo.	44
Figura 3.13: a) Reação química entre o VC e o NaBH_4 adsorvidos na superfície de um nanocatalisador metálico. b) Produtos da reação química da degradação do VC.	45
Figura 5.1: Fluxograma que mostra as etapas da metodologia do trabalho.	50
Figura 5.2: Porta amostra utilizado para o dynamic freeze-casting. Em (a) é possível visualizar a vista lateral do dispositivo (porta amostras + motor) e em (b) os moldes de ABS e a base de alumínio.	53

Figura 5.3: Dispositivo utilizado para realizar o dynamic freeze-casting dentro de um freezer convencional.	54
Figura 5.4: Partículas quasicristalinas passantes em uma peneira de 180 µm e retidas em uma peneira de 106 µm. As barras de escala das imagens a, b, c e d representam, respectivamente, 2 mm, 300 µm, 100 µm e 10 µm.....	57
Figura 5.5: Partículas quasicristalinas que passaram pelo processo de moagem. Na imagem d, 1 e 2 são referentes aos locais de medidas de EDS realizadas para quantificar a composição da fase quasicristalina enquanto 3 e 4 são os locais de medidas de composição da fase τ. As barras de escala das imagens a, b, c e d representam, respectivamente, 2 mm, 300 µm, 100 µm e 10 µm.....	58
Figura 5.6: Pó de alumínio comercialmente puro. A barra de escala representa 300 µm.	58
Figura 5.7: Valores cumulativos dos tamanhos das partículas de quasicristalinas submetidas à moagem manual (QC moído, em preto) e do pó de alumínio (Al, em azul).	59
Figura 5.8: DRX do pó quasicristalino (em preto) e do alumínio (em azul).....	60
Figura 5.9: (a) Fotografia digital dos scaffolds, (b) vista frontal e (c) vista panorâmicode um modelo de micro-CT obtido. As barras de escala das imagens (a) e (b) representam, respectivamente, 3 e 1 cm.....	62
Figura 5.10: Distribuição da porosidade dos scaffolds produzidos avaliadas por Micro-CT.	62
Figura 5.11: (a) corte transversal e (b) corte longitudinal de um dos scaffolds produzidos. As barras de escala representam 2 mm.	64
Figura 5.12: (a), (b) e (c) Micrografias em maiores detalhes da região destacada em vermelho da Figura 5.11.b. As barras de escala representam, respectivamente, 300, 50 e 100 µm.	65
Figura 5.13: Padrão de difração típico dos scaffolds produzidos.	66
Figura 6.1: Fluxograma que mostra as etapas da metodologia do trabalho.	71
Figura 6.2: Depósito obtido por conformação por spray da liga Al ₈₅ Cu ₆ Fe ₃ Cr ₆	72
Figura 6.3: (a) Vista frontal e (b) vista superior da montagem para lixiviar as amostras.	73

Figura 6.4: Micrografias obtidas do depósito obtido por conformação por spray da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$. As barras de escala representam (a) 200 μm e (b) 50 μm	78
Figura 6.5: Padrão de difração de raios-X do depósito obtido por conformação por spray da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$	79
Figura 6.6: Imagem de Micro-CT de uma amostra lixiviada em uma solução de NaOH 10 mol/L por 48 horas.	80
Figura 6.7: Imagens de MEV – elétrons secundários - das amostras lixiviadas por (a) 0.5, (b) 3, (c) 5.5, (d) 8, (e) 24 e (f) 48 horas. As barras de escala representam 200 μm	81
Figura 6.8: Imagens de MEV – elétrons retroespalhados - das amostras lixiviadas por (a) 0.5, (b) 3, (c) 5.5, (d) 8, (e) 24 e (f) 48 horas. As barras de escala representam 200 μm	82
Figura 6.9: Imagem de MEV – elétrons secundários - de uma amostra lixiviada por 48 horas. A barra de escala representa 500 μm	83
Figura 6.10: Composição química (%at.) da (a) região 1 e (b) região 2 das amostras atacadas por diferentes períodos.	84
Figura 6.11: Padrão de DRX das amostras lixiviadas por 30 min (azul) e 48 h (vermelho).	87
Figura 6.12: Região do material lixiviado e macerado analisada no microscópio eletrônico de transmissão (campo escuro). As quatro partículas analisadas por EELS e EDS estão indicadas. A barra de escala representa 2 μm	88
Figura 6.13: EELS das partículas destacadas na Figura 6.12.	89
Figura 6.14: Imagens de MEV (a) BEI e (b) SEI de uma amostra lixiviada por 8 horas. As barras de escala representam 200 μm	90
Figura 6.15: Curvas de calibração UV-vis do VC para as concentrações selecionadas, mostrando a intensidade de absorção por comprimento de onda.	91
Figura 6.16: Espectros UV-Vis de alíquotas retiradas em diferentes intervalos de tempo da solução de VC em contato com uma amostra QC lixiviada por 30 min.	92
Figura 6.17: Razão entre I e I_0 na região em torno de 496 nm das amostras lixiviadas em NaOH por tempos diferentes (0.5, 3, 24 e 48 horas).	93
Figura 6.18: Espectros UV-Vis da solução de VC e da alíquota coletada 24 horas após a imersão na solução de VC da liga QC que não passou pela etapa prévia de lixiviação.	94

Figura 6.19: Amostras cortadas a partir do depósito de $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ e lixiviadas por 30 minutos em uma solução de NaOH (10 mol/L). A amostra da esquerda passou por uma etapa adicional de imersão em uma solução de VC (100 mg/L) durante 24 horas.....	94
Figura 6.20: Razão entre I e I_0 na região em torno de 496 nm de cada ciclo de adsorção para a amostra lixiviada por 0.5 horas.	97
Figura 6.21: Análises de UV-vis das alíquotas coletadas em diferentes períodos de tempo da solução de VC e NaBH_4 em que o QC lixiviado por 30 minutos estava submerso...	98
Figura 6.22: Espectros UV-Vis de uma solução aquosa de VC antes e depois da adição do agente redutor (NaBH_4) após uma hora.	99
Figura 6.23: Cubetas descartáveis com as alíquotas coletadas para análise de UV-vis dos experimentos de catálise do VC. A alíquota de coloração vermelha corresponde à solução de VC 100 mg/L.	99
Figura 6.24: Resultados de FTIR das amostras de VC puro, do QC que adsorveu o VC e do QC que catalisou o VC. a) Faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , b) faixa de 1600 a 1400 cm^{-1} e c) faixa de 800 a 400 cm^{-1}	100
Figura 6.25: Mecanismo de redução do Vermelho Congo na presença de um nanocatalisador e de um agente redutor.	102
Figura 8.1: Potencial dispositivo a ser construído para otimizar a área superficial de amostras quasicristalinas porosas.	107

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas com simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal.....	28
Tabela 3.2: Composição química e tipo de estrutura das fases presentes em uma liga de composição química $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ solidificada em taxas moderadas de resfriamento.	31
Tabela 3.3: Descrição, vantagens e desvantagens dos métodos de produção de ligas metálicas porosas.	36
Tabela 5.1: Composição química da liga Al-Cu-Fe utilizada nesse estudo.....	51
Tabela 5.2: Valores de diâmetro médio (Φ_m), e a 10 (d_{10}), 50 (d_{50}) e 90 (d_{90}) % do material quasicristalino que passou pelo processo de moagem manual (QC moído) e do pó de alumínio (Al).....	59
Tabela 5.3: análises de EDS das fases mostradas nas figuras 5.4 e 5.5.....	60
Tabela 5.4: Composição química e fases cristalinas observadas nas regiões destacadas da Figura 5.12.a.	66
Tabela 6.1: Composição química da liga Al-Cu-Fe-Cr utilizada nesse estudo.	72
Tabela 6.2: Composição química e fases cristalinas observadas nas regiões destacadas da Figura 6.4.b.	79
Tabela 6.3: Profundidade do ataque químico em função do tempo de lixiviação.	82
Tabela 6.4: Composição química média (%at) das regiões 1 e 2 das amostras lixiviadas em diferentes períodos.	84
Tabela 6.5: Quantificação por Micro-CT da porosidade e do tamanho dos poros em amostras fundida (as cast) e lixiviadas.	86

Sumário

1. Introdução	17
2. Objetivos.....	19
2.1. Objetivo geral.....	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
3. Revisão bibliográfica	20
3.1. Quasicristais	20
3.1.1. Propriedades e aplicações dos quasicristais	21
3.1.2. Propriedades catalíticas dos quasicristalinas.....	22
3.1.3. Sistemas que apresentam fases quasicristalinas	27
3.1.3.1. Sistema Al-Cu-Fe.....	29
3.1.3.2. Sistema Al-Cu-Fe-Cr.....	33
3.2. <i>Scaffolds</i> de ligas metálicas.....	35
3.2.1. Processo <i>Freeze-casting</i> e <i>Dynamic Freeze-Casting</i>	37
3.3. Vermelho Congo	43
4. Estrutura da Tese – formato de artigos.....	47
5. Fabrication of Quasicrystalline Scaffolds from the Al-Cu-Fe System by Dynamic Freeze-Casting	48
5.1. Introdução.....	48
5.2. Materiais e Métodos	50
5.2.1. Material particulado	50
5.2.2. <i>Dynamic freeze-casting</i>	52
5.2.3. Caracterização química e estrutural dos <i>scaffolds</i>	55
5.3. Resultados e discussão	56
5.3.1. Material particulado	56
5.3.2. <i>Scaffolds</i>	61
5.4. Conclusões	68

6. Preparation of Porous Al-Cu-Fe-Cr Quasicrystalline Samples by Alkaline Leaching for Adsorption and Catalytic Applications.....	69
6.1. Introdução.....	69
6.2. Materiais e métodos	71
6.2.1. Produção da liga	71
6.2.2. Lixiviação alcalina	72
6.2.3. Adsorção e catálise.....	73
6.2.4. Caracterização química e estrutural	76
6.3. Resultados e discussão	77
6.3.1. Liga <i>as cast</i>	77
6.3.2. Lixiviação alcalina	80
6.3.3. Adsorção e catálise.....	91
6.4. Conclusões	102
7. Considerações finais	104
8. Sugestões para trabalhos futuros	106
Referências bibliográficas	108

1. Introdução

Os quasicristais (QCs) são uma classe de materiais que apresentam estruturas com quasiperiodicidade translacional^(1,2). As fases quasicristalinas podem apresentar simetrias de rotação de ordens entre 5, 8, 10 ou 12, que são simetrias rotacionais proibidas em uma estrutura cristalina convencional⁽³⁾. Mesmo após quase quatro décadas do descobrimento dos QCs, eles ainda despertam grande interesse na comunidade científica devido às suas características estruturais e propriedades físicas. Dentre essas propriedades, é possível nomear: baixa condutividade elétrica e térmica, altos valores de dureza e módulo de Young, além de baixa energia de superfície, etc^(4,5). Infelizmente ainda não foi possível utilizar com sucesso os QCs em aplicações industriais, principalmente por conta da fragilidade apresentada por esses materiais. Entretanto eles apresentam um grande potencial de aplicação em algumas áreas: como agentes de reforço em compósitos, revestimento em sistemas tribológicos, isolantes térmicos, para aumentar a resistência à corrosão, entre outros^(6,7). Outro potencial de aplicação dessa classe de materiais é em sistemas catalíticos^(8,9), o que pode ser justificado pela presença de elementos catalíticos ativos, como Cu, Ni, Pd, entre outros, na composição química de alguns sistemas que apresentam fases quasicristalinas. Outro motivo, é a possibilidade de obter partículas finas quasicristalinas por meio da cominuição desses materiais, o que acaba por aumentar a sua área superficial. Além disso, alguns sistemas apresentam fases quasicristalinas termodinamicamente estáveis, o que facilita a sua obtenção.

Muitos estudos de catálise utilizam nanopartículas metálicas dispersas em uma matriz cerâmica/polimérica⁽¹⁰⁾. Entretanto, após a produção de materiais com nanopartículas metálicas encapsuladas é, de uma maneira geral, difícil recuperar essas partículas. Da mesma forma, em grande parte dos estudos de catálise envolvendo quasicristais, esses materiais se encontram na forma de partículas. Portanto, a recuperação dos QCs após a etapa de catálise não é simples. Uma alternativa interessante para aumentar a área superficial dos QCs para aplicações catalíticas seria, por exemplo, produzir materiais porosos. Contudo, existem poucos estudos na literatura que avaliam a produção de QCs porosos^(11,12). A produção de *scaffolds* quasicristalinos não tem potencial somente em

sistemas catalíticos, mas também, por exemplo, como isolantes térmicos. *Scaffolds* são estruturas tridimensionais que exibem elevada porosidade e interconectividade de poros.

Dentre as ligas quasicristalinas existentes, talvez a principal seja a do sistema Al-Cu-Fe. Isso é devido à estabilidade da fase icosaédrica e por ser formada por elementos não tóxicos e de baixo custo^(13–15). A fase quasicristalina que se forma nesse sistema possui uma composição química aproximada de $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (%at.)⁽¹⁶⁾, situando-se em uma região próxima de diversas fases intermetálicas⁽⁵⁾. É importante mencionar que não é possível produzir uma estrutura estável com a fase icosaédrica e alumínio (fase cúbica de face centrada) neste sistema. Afinal, a fase ω ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) encontra-se entre ambas no diagrama ternário. Entretanto, estudos recentes indicaram que é possível obter microestruturas estáveis consistindo de fases quasicristalina e alumínio CFC^(16,17) através da adição de Cr no sistema Al-Cu-Fe. Essa adição acarreta uma alteração na fase quasicristalina de icosaédrica para decagonal⁽¹⁸⁾.

Diante do exposto, esse trabalho objetivou obter materiais porosos com a presença de fases quasicristalinas através de duas rotas distintas: *dynamic freeze-casting* e lixiviação em NaOH. As amostras produzidas a partir da primeira rota utilizaram de um pó quasicristalino icosaédrico do sistema Al-Cu-Fe, produzido por atomização por *spray*, e pó de alumínio puro. A adição de pó de Al teve como intuito realizar a etapa de sinterização na presença de uma fase líquida. Já a segunda rota utilizou um depósito obtido por conformação por *spray* do sistema Al-Cu-Fe-Cr, que apresenta o quasicristal decagonal, alumínio CFC e compostos intermetálicos em sua microestrutura. Avaliou-se o efeito da lixiviação na evolução da porosidade das amostras. Além disso, avaliou-se o uso das amostras lixiviadas tanto como adsorventes como catalisadores, utilizando o vermelho congo como agente contaminante e borohidreto de sódio (agente redutor) em soluções aquosas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Esse estudo tem como objetivo principal obter *scaffolds* metálicos com a presença de fases quasicristalinas através de duas rotas distintas.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir *scaffolds* através do processo *dynamic freeze-casting* utilizando um pó quasicristalino de composição química $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (%at.) e alumínio metálico puro particulado. Os *scaffolds* produzidos por essa rota foram caracterizados quimicamente e estruturalmente.
- Produzir estruturas porosas com presença de fase quasicristalina através da lixiviação a partir de um depósito de composição química $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (%at.), fabricado por conformação por *spray*, em solução aquosa de hidróxido de sódio.
- Avaliar o efeito do tempo na profundidade do ataque químico com hidróxido de sódio (evolução da porosidade) durante a etapa de lixiviação.
- Avaliar o efeito do tempo de lixiviação no potencial de adsorção das estruturas porosas produzidas, através da coleta de alíquotas em diferentes períodos de tempo de soluções de vermelho congo, em que as amostras ficaram submersas.
- Verificar a possibilidade de utilizar o material poroso em mais de um ciclo de adsorção na melhor condição de adsorção avaliada.
- Utilizar a melhor condição de lixiviação para verificar o potencial catalítico do material poroso com presença de fase quasicristalina através da degradação do vermelho congo na presença de um agente redutor (NaBH_4).

3. Revisão bibliográfica

3.1. Quasicristais

A definição clássica de material cristalino é um material no estado sólido composto por átomos, moléculas ou íons arranjados de uma forma periódica e de longo alcance em três dimensões. Já os sólidos não-cristalinos, ou amorfos, são aqueles que carecem de um arranjo sistemático e regular de átomos em distâncias atômicas relativamente grandes. Entretanto, com a descoberta das fases quasicristalinas por Dan Shechtman⁽¹⁹⁾, que lhe rendeu o prêmio Nobel de Química em 2011, a comunidade científica foi forçada a mudar certos conceitos sobre o estado sólido da matéria^(4,20). Portanto, de acordo com *International Union of Crystallography*⁽²¹⁾, a nova definição de cristal é “qualquer sólido que apresente padrões de difração com picos bem definidos”, e cristal aperiódico é “qualquer cristal no qual a periodicidade da rede tridimensional pode ser considerada ausente”.

O termo quasicristal (QC) foi utilizado a primeira vez por Levine e Steinhardt⁽²⁾ e foi utilizado para definir esse novo tipo de estrutura que não é nem cristalina nem amorfa⁽²²⁾. Os QCs apresentam estruturas com quasiperiodicidade translacional⁽¹⁾. Somente as simetrias de rotação de ordem 1, 2, 3, 4 e 6 podem descrever as estruturas dos materiais cristalinos “convencionais”⁽³⁾. Entretanto os QCs podem apresentar simetrias de rotação proibidas para cristais (segundo a cristalografia clássica), dos tipos 5, 8, 10 e 12^(4,13,23). Dessa maneira, há uma incompatibilidade com uma periodicidade translacional nas três dimensões^(17,24). Os QCs também não podem ser confundidos com materiais amorfos, já que apresentam picos de difração bem definidos, o que indica uma ordenação estrutural de longo alcance⁽²⁵⁾.

Os QCs podem ser divididos em duas classes: aqueles que são aperiódicos nas três dimensões (icosaédricos); e em duas dimensões (octogonal, decagonal e dodecagonal)⁽⁴⁾. Deve-se destacar que as simetrias de rotação de ordem 5, 8, 10 e 12 levam à formação de estruturas icosaedrais, octogonais, decagonais e dodecagonais, respectivamente⁽²⁶⁾. Na Figura 3.1 é possível observar um padrão de difração de elétrons de área selecionada

retirado de um único grão da fase icosaédrica obtida por Shechtman et. al.⁽¹⁹⁾, no primeiro artigo científico publicado sobre o tema.

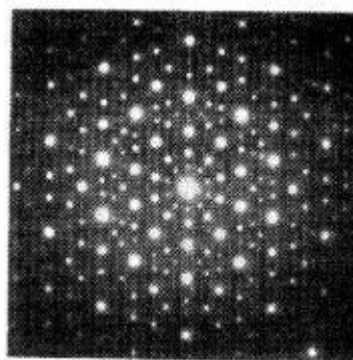


Figura 3.1: Padrão de difração de elétrons de área selecionada retirado de um único grão da fase icosaédrica.

Fonte: retirado de Shechtman et. al.⁽¹⁹⁾.

3.1.1. Propriedades e aplicações dos quasicristais

Mesmo após quase quatro décadas do descobrimento dos QCs, eles ainda despertam grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades. Apesar de serem formadas por elementos metálicos, as propriedades das fases quasicristalinas muitas vezes divergem de seus elementos metálicos básicos. Um exemplo de como as propriedades são diferentes é a baixa condutividade elétrica dos quasicristais, cujos valores de condutividade aumentam com o aumento da temperatura^(4,13,24,27,28). A condutividade térmica também é restrita^(4,5,24,29), com valores similares a óxidos⁽¹³⁾, que são bons isolantes térmicos. Além disso, eles possuem diferentes características ópticas, quando comparados aos materiais metálicos^(5,13,24,30), e apresentam moderadas resistências à corrosão e oxidação^(4,30).

Outras propriedades dos QCs que diferem de seus componentes metálicos são o seu alto valor de dureza e módulo de elasticidade, ou seja, apresentam um comportamento mecânico similar a componentes intermetálicos cristalinos^(4,13,24). Os elevados valores de dureza e módulo de Young combinados com a baixa energia de superfície resultam em um baixo coeficiente de atrito observado nos QCs^(5,17,30-34).

Apesar desse conjunto único de propriedades, os QCs apresentam muitas limitações em termos de aplicações. Isso se deve à fragilidade intrínseca desses materiais, o que impossibilita o seu uso em componentes mecânicos e de serem trabalhados mecanicamente^(4,5,7,13). Deve-se mencionar que em temperaturas elevadas (perto do ponto de fusão), os QCs passam a ter comportamento plástico^(4,13,24,35). Apesar desses obstáculos, ainda há um grande interesse no meio científico em entender mais sobre esses materiais com o objetivo de utilizá-los em diferentes áreas.

Atualmente os QCs só foram produzidos em escala industrial como utensílios de cozinha^(4,5,30,36), mas eles apresentam um grande potencial de aplicação em algumas áreas^(5,6). Um dos principais focos de estudo é na sua utilização como agentes de reforço em compósitos^(4,5,7,18,30,37-40). Na maioria dos casos encontrados nesses estudos, as fases quasicristalinas se encontram no formato de partícula que são incorporadas a uma matriz dúctil, como, por exemplo, o alumínio (CFC). Os QCs também podem ser utilizados como revestimento em sistemas tribológicos^(4,7,13,17,24,31,34,41-43), isolantes térmicos^(4,5,13,24,26,41), e como materiais para aumentar a resistência à corrosão^(5,42), entre outros. Também é possível encontrar na literatura diversos estudos sobre as propriedades catalíticas dos QCs^(5,8,9,11,13,25,44). Na seção 3.1.2 será abordado em mais detalhes o uso dos QCs em sistemas de catálises.

3.1.2. Propriedades catalíticas dos quasicristalinas

O primeiro cientista a definir o conceito de catálise foi o químico Jöns Jacob Berzelius, no século XIX. De acordo com o cientista, “um catalisador influencia a taxa de uma reação, mas o material do catalisador não é consumido pela reação”⁽⁴⁵⁾. Ou seja, um catalisador não influencia no equilíbrio termodinâmico, porém ele altera a velocidade da reação química ao diminuir a barreira de ativação para que a reação ocorra. A maneira como a catálise ocorre pode ser classificada em três categorias distintas: (i) catálise homogênea, (ii) heterogênea ou (iii) biocatálise (catálise enzimática)⁽⁴⁶⁾. Dentre as “classes” de catálise, a mais relevante em termos de aplicações industriais é a heterogênea. De acordo com Hanefeld e Leffters⁽⁴⁶⁾, cerca de 80 a 90% dos processos químicos industriais utilizam catalisadores (catálise heterogênea). Na catálise heterogênea, o catalisador sólido

se encontra em um estado físico diferente dos reagentes (líquido e/ou gasoso). É importante ressaltar que eles participam das reações, porém são substâncias que não são consumidas nem produzidas durante o processo. O ciclo de uma catálise heterogênea consiste basicamente em 5 etapas⁽⁴⁶⁾:

- i. Transporte do(s) reagente(s) para o sítio ativo;
- ii. Adsorção do(s) reagente(s) no catalisador;
- iii. Reação superficial entre intermediários adsorvidos e produto(s);
- iv. Dessorção do(s) produto(s);
- v. Transporte de produto(s) do centro ativo.

Podemos afirmar que os catalisadores na catálise heterogênea atuam como substratos que aceleram as reações químicas. A Figura 3.2 ilustra as etapas do processo, em que A e B representam os reagentes e P o produto. É importante ressaltar que eles participam das reações, porém são substâncias que não são consumidas nem produzidas durante o processo. Dentre os catalisadores heterogêneos, grande parte deles são compostos por nanopartículas metálicas, em especial por metais de transição⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Afinal, esses elementos apresentam orbitais d parcialmente preenchidos. Dessa maneira, os orbitais que apresentam elétrons desemparelhados são capazes de receber e doar elétrons com relativa facilidade, o que explica o potencial catalítico desses materiais.



Figura 3.2: Ciclo de catálise heterogênea.

Fonte: adaptado de Hanefeld e Lefffers⁽⁴⁶⁾.

Conforme mencionado anteriormente na seção 3.1.1, os QCs podem ser utilizados como catalisadores. No caso dos QCs, eles se enquadrariam no uso em catálise heterogênea.

Segundo Tanabe e colaboradores⁽⁴⁴⁾, o interesse de utilizar alguns sistemas de QCs como catalisadores se deve a alguns motivos: fragilidade, o que possibilita obter partículas finas por cominuição; fases estáveis em altas temperaturas (em alguns casos, conforme será discutido na seção 3.1.3); e devido à natureza eletrônica, pois a composição química dessas fases apresenta elementos catalíticos ativos, como Pd, Fe, Ni e Cu.

Na literatura há diversos estudos que avaliam a utilização dos QCs como catalisadores na área energética. Esses estudos avaliam reações de hidrogenação⁽⁴⁸⁻⁵¹⁾, em especial na reforma à vapor de metanol^(8,9,25,44,52-56). Entretanto, a utilização dos QCs em sistema catalíticos não está restrita à área energética. Mishra e colaboradores⁽¹²⁾, por exemplo, avaliaram a redução na concentração do azul de metileno, um corante orgânico, na presença da fase icosaédrica encontrada no sistema Al-Cu-Fe. Outro exemplo é o estudo realizado por Kajiwara e colaboradores⁽⁵⁷⁾, que utilizaram filmes de QC como catalisadores para sintetizar nanotubos de carbono.

Conforme será discutido na seção 3.1.3, a maioria dos sistemas que apresentam fases quasicristalinas são à base de alumínio. Dentre os estudos na literatura que avaliam o potencial catalítico dos QCs, o Al sempre encontra-se presente na composição química das ligas. Como consequência disso, para se utilizar os QCs como catalisadores, é necessário que esses materiais passem por uma etapa prévia de lixiviação. Durante a fabricação de amostras que possuem fases quasicristalinas, forma-se uma fina camada de óxido de alumínio na superfície do material^(58,59). Durante a lixiviação, ocorre uma remoção seletiva do alumínio, que acaba criando uma estrutura nanoporosa na superfície^(8,9,12,50,55,60,61) e expondo ao ambiente os metais de transição que são os sítios catalíticos ativos. É importante mencionar que também forma-se uma pequena camada superficial de óxido em QCs que não possuem Al na sua composição química. Nugent e colaboradores⁽⁶²⁾, por exemplo, avaliaram a oxidação na superfície de um QC do sistema Ag-In-Yb.

Essa etapa de lixiviação deve ocorrer em um ambiente básico (pH maior que 7), de maneira similar a um catalisador de níquel segundo Raney⁽⁶³⁾. A maioria dos estudos envolvendo o uso de fases quasicristalinas como catalisadores, faz o uso de soluções

concentradas de NaOH para lixiviar o material. Talvez a concentração mais utilizada na literatura seja de 10 mol/L^(12,49,50,60,61,64). Porém também encontra-se estudos que utilizam soluções de Na₂CO₃^(25,54,55). Geralmente, o objetivo principal da lixiviação é remover a camada passiva de óxido, liberando os sítios catalíticos ativos dos QCs para que possam ser utilizados como catalisadores. A Figura 3.3 abaixo ilustra bem esse fenômeno. Essa imagem foi adaptada do trabalho de Pandey e colaboradores⁽⁵⁰⁾, em que os autores avaliaram o potencial catalítico do QC do sistema Al-Cu-Fe na des/hidrogenação do hidreto de magnésio. O tratamento de lixiviação liberou os sítios de Cu e Fe das amostras e removeu a camada superficial de óxido de alumínio. Vale mencionar que a diferença no modelo entre as amostras (a) ACF (Al-Cu-Fe) e (b) MACF (*Milled* Al-Cu-Fe) é que a última passou por uma etapa prévia de moagem.

A etapa de lixiviação não remove somente a camada de óxido de alumínio, como também remove o Al das fases presentes no material, sejam elas quasicristalinas, compostos intermetálicos etc. Ou seja, o Al é preferencialmente atacado^(8,12,25,48,50,55,56,60,61). Vale frisar que o ataque químico gera poros no material, aumentando a sua área superficial^(25,52,54). Ngoc e colaboradores⁽⁴⁸⁾, por exemplo, observaram um aumento superficial de 250 e 92 vezes maior que a área inicial em amostras do sistema Al-Cu-Fe-B e Al-Cu-Fe-Cr, respectivamente, ao serem atacadas por 2 horas utilizando soluções de NaOH. Outro exemplo é o trabalho de Mishra e colaboradores⁽¹²⁾, que avaliou a evolução da porosidade à partir da lixiviação (solução de NaOH) de uma estrutura do sistema Al-Cu-Fe. Inicialmente o lingote produzido era composto por duas fases majoritárias, o QC icosaédrico e a fase β [AlFe(Cu)], que é uma solução sólida do tipo CsCl de Fe e Cu em Al. Os autores verificaram que a remoção do Al dessas fases aumentou a porosidade do material. Dessa forma, podemos afirmar que a lixiviação é um método que cria uma nanoestrutura porosa nos QCs.

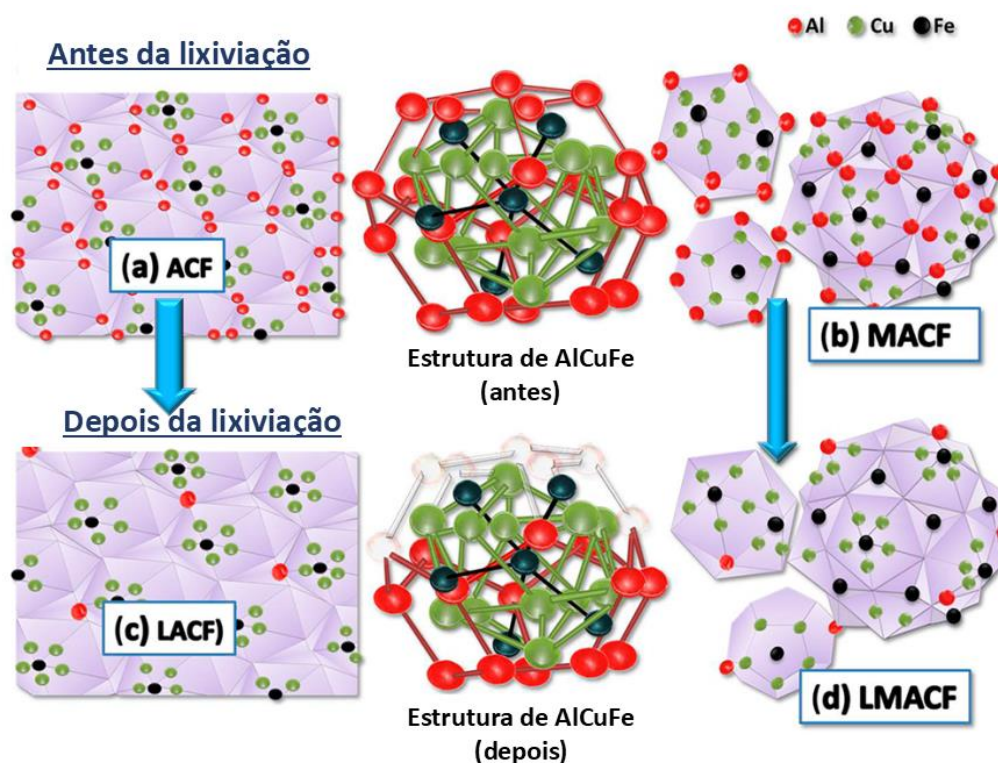


Figura 3.3: Modelo esquemático do tratamento de lixiviação em uma estrutura quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe.

Fonte: adaptado de Pandey et.al.⁽⁵⁰⁾.

Em aplicações catalíticas, o aumento da área superficial do catalisador acelera a velocidade das reações químicas. Dessa maneira, produzir uma estrutura quasicristalina porosa é uma alternativa promissora. Na seção 3.2 abordaremos em mais detalhes sobre as técnicas de produção de *scaffolds* metálicos. Dentre as técnicas, uma que se destaca é a de *space holder*, em que os poros no material são criados a partir da remoção de um material de sacrifício. Um dos poucos trabalhos na literatura que produz amostras quasicristalinas porosas (com exceção do tratamento de lixiviação) é o estudo de Zhang e colaboradores⁽¹¹⁾. Nesse estudo, os autores produziram amostras porosas com presença de fases quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe através da queima de partículas de bicarbonato de amônio (NH_4CO_3). Uma alternativa de se produzir uma estrutura macroporosa quasicristalina através da lixiviação é realizar o tratamento químico em uma estrutura que possui uma fase quasicristalina e alumínio puro em sua estrutura. Dessa forma, o Al puro seria lixiviado preferencialmente, atuando como o material de sacrifício para a formação dos poros. Um exemplo de sistema em que uma fase quasicristalina pode

ser encontrada em equilíbrio termodinâmico com a fase α -Al (CFC) é no Al-Cu-Fe-Cr. Na seção 3.1.3 serão discutidos em mais detalhes os sistemas que podem formar fases quasicristalinas, em especial os sistemas Al-Cu-Fe e Al-Cu-Fe-Cr.

3.1.3. Sistemas que apresentam fases quasicristalinas

Em diversos sistemas de ligas metálicas é possível observar a formação de fases quasicristalinas. Essas fases se formam em faixas composicionais estreitas em regiões próximas a outras fases intermetálicas^(4,17). Muitos desses compostos intermetálicos formados em regiões próximas dos QCs são chamados de aproximantes. Elas são fases cristalinas com células unitárias complexas e que apresentam certas configurações atômicas similares às que ocorrem nos QCs, além de apresentarem algumas propriedades semelhantes^(4,5,7,29,31,33).

Os QCs geralmente se formam em sistemas binários, ternários e quaternários, em geral em ligas a base de alumínio. Entretanto existem outras ligas com outros elementos principais, como cobalto, cobre, magnésio, titânio, zinco, entre outros^(7,26). Na Tabela 3.1 é possível observar alguns sistemas em que é possível encontrar fases quasicristalinas e suas respectivas estruturas. Deve-se destacar que podem ocorrer mudanças nas estruturas das fases quasicristalinas caso seja alterada a composição química. Por exemplo, caso seja adicionado Cr no sistema Al-Cu-Fe, o quasicristal passa a ser preferencialmente decagonal ao invés de icosaédrico^(16–18,39,65).

As fases quasicristalinas podem ser termodinamicamente estáveis ou metaestáveis^(7,17,26). Os QCs metaestáveis só podem ser produzidos por métodos avançados de produção⁽⁴⁾. Afinal são fases que estão fora do equilíbrio termodinâmico, portanto devem ser aplicadas altas taxas de resfriamento para obtê-las. Outra alternativa é através de esforços mecânicos (moagem de alta energia)⁽¹³⁾. Caso aquecidas a uma determinada temperatura, elas se transformam irreversivelmente em fases cristalinas⁽³⁰⁾. Já os QCs estáveis podem ser obtidos por processos convencionais de fusão e solidificação, já que pertencem a diagramas de fases de equilíbrio^(4,13). Entretanto deve-se destacar que a maioria dos QCs estáveis não mantém a sua estabilidade em baixas temperaturas⁽⁷⁾, como a fase icosaédrica

no sistema Al-Cu-Fe, que se decompõe em fases cristalinas aproximantes abaixo de uma determinada temperatura, porém com uma cinética lenta⁽¹³⁾. Segundo Huttunen-Saarivirta⁽¹³⁾, os métodos de produção mais comuns das ligas quasicristalinas são os de solidificação rápida (em especial *melt-spinning* e *gas-atomization*), os de solidificação lenta, moagem de alta energia, eletrodeposição, etc.

Tabela 3.1: Exemplos de algumas ligas que exibem estruturas quasicristalinas com simetria icosaédrica, octogonal, decagonal e dodecagonal.

Estruturas do QC	Ligas
Icosaédrica	Al-Cu-Fe ^(14,66-68) , Al-Mn ^(19,22) , Al-Mn-Si ^(69,70) , Al-Mn-Cu ⁽⁷¹⁾ , Al-Mn-Zn ⁽⁷⁰⁾ , Al-Cu-Ru ^(27,72) , Al-Cu-Os ⁽⁷³⁾ , Al-Cr ⁽⁷⁴⁾ , Al-V-Si ⁽⁷⁵⁾ , Al-Pd-Ru ⁽⁷⁶⁾ , Al-Pd-Mn ⁽⁷⁷⁾ , Al-Pd-Re ⁽⁷⁷⁾ , Al-Pd-Mg ⁽⁷⁸⁾ , Al-Li-Cu ⁽⁷⁹⁾ , Al-Mg-Zn ⁽⁸⁰⁾ , Al-Rh-Si ⁽⁸¹⁾ , Ti-Fe-Si ⁽⁸²⁾ , Ti-Zr-Ni ⁽⁸³⁾ , Mg-Zn-Y ⁽⁸⁴⁾ .
Octogonal	Cr-Ni-Si ⁽⁸⁵⁾ , V-Ni-Si ⁽⁸⁵⁾ , Mn-Si ⁽⁸⁶⁾
Decagonal	Al-Mn ⁽⁸⁷⁾ , Al-Fe ⁽⁸⁸⁾ , Al-Pd ⁽⁸⁹⁾ , Al-Pd-Fe ⁽⁹⁰⁾ , Al-Pd-Ru ⁽⁹⁰⁾ , Al-Pd-Mg ⁽⁷⁸⁾ , Al-Pd-Os ⁽⁹⁰⁾ , Al-Os ⁽⁹¹⁾ , Al-Co-Ni ⁽⁹²⁾ , Al-Cu-Co ^(92,93) , Al-Cu-Fe-Co ⁽⁹⁴⁾ , Al-Cu-Fe-Cr ⁽⁶⁵⁾ , Al-Cu-Co-Si ⁽⁹⁵⁾ , Al-Co-Fe-Cr-O ⁽⁹⁶⁾ , Al-Cr-Si ⁽⁹⁷⁾ , Al-Ni-Fe ⁽⁹⁸⁾ , Al-Ni-Rh ⁽⁹⁹⁾ , Al-Cu-Rh ⁽¹⁰⁰⁾ , Zn-Mg-Y ⁽¹⁰¹⁾
Dodecagonal	Ni-Cr ⁽¹⁰²⁾ , Ni-V ⁽¹⁰³⁾ , V-Ni-Si ⁽¹⁰³⁾ , Ta-Te ⁽¹⁰⁴⁾ , Co-Cu ⁽¹⁰⁵⁾ , Al-Co-Fe-Cr ⁽¹⁰⁶⁾

Fonte: adaptado de Huttunen-Saarivirta⁽¹³⁾.

De acordo com Dubois⁽⁵⁾, os sistemas Al-MT (MT = metais de transição, como Fe-Cu, Pd-Mn, Co-Ni e Cu-Ni) são os que apresentam maiores potenciais de aplicação dos quasicristais. Dentre eles, o Al-Cu-Fe foi um dos mais estudados até hoje. Dessa maneira, na seção 3.1.3.1 segue uma revisão mais detalhada desse sistema. Já na seção 3.1.3.2 falaremos em mais detalhes sobre o sistema quartenário Al-Cu-Fe-Cr.

3.1.3.1. Sistema Al-Cu-Fe

Um icosaedro consiste em um poliedro composto por vinte triângulos equiláteros⁽¹³⁾. Entretanto, determinar essa estrutura icosaédrica utilizando somente argumentos geométricos é bastante complicado⁽¹⁰⁷⁾. Acredita-se que os QCs icosaédricos consistem em um arranjo hierárquico de *clusters*^(4,23,108). O termo cluster se refere a um aglomerado ou agrupamento de átomos, fases ou partículas dentro de um material metálico. Conforme já mencionado, essas fases quasicristalinas apresentam aperiódicidade nas três dimensões e um padrão de simetria de rotação 5-fold. Dentre os diversos sistemas que apresentam esse tipo de estrutura, deve-se dar destaque para o Al-Cu-Fe.

Desde a descoberta da fase icosaédrica no sistema Al-Cu-Fe por Tsai, Inoue e Matsumoto⁽¹⁰⁹⁾, esse sistema ternário passou a ser, possivelmente, o mais estudado em relação à formação dos QCs. Isso se deve ao fato da estabilidade da fase quasicristalina nesses sistema, o que possibilita a utilização dos processos convencionais para produzir os QCs^(4,13,14,109). Além disso, essa liga é formada por elementos não tóxicos e de baixo custo quando comparados aos elementos dos demais sistemas que podem apresentar fases quasicristalinas. Afinal, o Al, Cu e Fe já são bastante disponíveis na natureza^(15,37,110). Deve-se ressaltar que a estabilidade dessa fase quasicristalina de simetria 5-fold é máxima em torno de 740 °C⁽¹¹¹⁾, diminui em temperaturas menores⁽⁵⁾ e, a partir de uma determinada temperatura, se decompõe em fases cristalinas aproximantes⁽¹³⁾. Como o QC pertence ao diagrama de fases dessa liga, essa transformação é reversível⁽¹¹¹⁾.

De acordo com Wolf⁽¹⁷⁾, a fase quasicristalina é obtida entre composições de 20 a 28% de Cu e 10 a 14% de Fe (%at). Entretanto, o campo composicional único dessa fase icosaédrica se encontra em uma região muito pequena, próxima de diversas fases intermetálicas aproximantes^(13,16,112,113). Dessa maneira, é difícil de a obtenção de uma liga monofásica Al-Cu-Fe quasicristalina^(16,17), um feito que Lee e colaboradores⁽⁶⁸⁾ conseguiram atingir após tratar termicamente por três horas uma liga $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12}$ a 750 °C. Na Figura 3.4 é possível visualizar o diagrama ternário a 700 °C do sistema Al-Cu-Fe, e o campo composicional da fase icosaédrica Ψ . A composição ideal da fase Ψ se encontra próxima a região $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ ^(14,16,17). É importante mencionar que a

composição de Ψ é influenciada pelo tratamento térmico, pelas condições de resfriamento e pelas fases cristalinas em equilíbrio^(13,16,66,113).

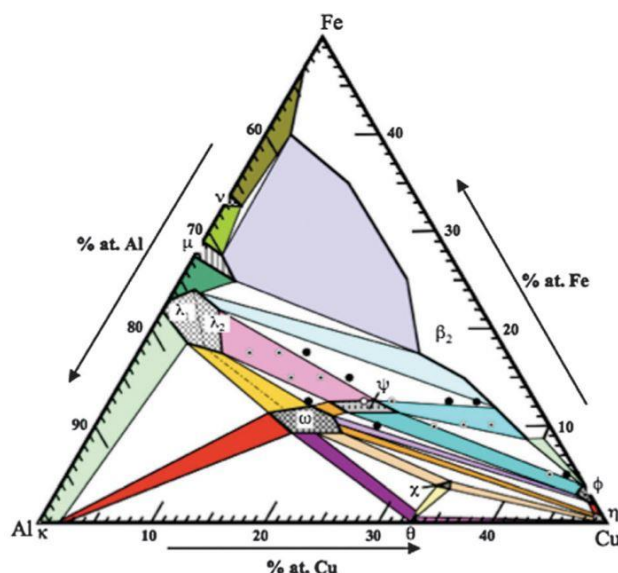


Figura 3.4: Isoterma do sistema ternário Al-Cu-Fe a 700 °C. As letras gregas são referentes a compostos intermetálicos binários e intermetálicos. As aproximantes associadas à fase icosaédrica Ψ estão localizadas dentro da mesma região do diagrama.

Fonte: traduzido de Dubois⁽⁵⁾.

A fase icosaédrica é estável até temperaturas em torno de 860 °C⁽¹⁷⁾ e é formada por uma reação peritética em velocidades de resfriamento moderadas^(4,66,67,113–115). Essas velocidades de resfriamento, de aproximadamente 1 até 10² °C/s, são atingidas em métodos de processamento convencionais⁽⁶⁸⁾. Segundo Holland-Moritz e colaboradores⁽¹¹⁶⁾, as etapas de solidificação em taxas de resfriamento entre 10 e 10² °C/s, para uma liga de composição química (% at.) Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5}, é a seguinte: inicialmente se formam duas fases cristalinas λ e β . Em seguida, a fase quasicristalina Ψ se forma por uma reação peritética com essas duas fases e o líquido L remanescente, ou seja: $\lambda + \beta + L \rightarrow \Psi$. Posteriormente, as fases τ e AlCu se formam em temperaturas menores. Quando a taxa é menor que 10 °C/s, primeiramente se forma uma fase μ , e o restante da solidificação ocorre da mesma maneira. A Tabela 3.2 traz a composição química e o tipo de estrutura das fases mencionadas. É importante mencionar que a fase τ não pertence ao

diagrama de equilíbrio de fases e é uma superestrutura da fase β , ou seja, elas possuem estruturas cristalinas similares^(66,68,113).

Tabela 3.2: Composição química e tipo de estrutura das fases presentes em uma liga de composição química $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ solidificada em taxas moderadas de resfriamento.

Fase	Composição química	Tipo de estrutura
λ	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	estrutura monoclinica
β	$\text{AlFe}(\text{Cu})$	estrutura do tipo CsCl
τ	$\text{AlFe}(\text{Cu})$	estrutura do tipo CsCl
μ	Al_5Fe	estrutura ortorrômbica

Fonte: retirado de Grushko; Wittenberg; Holland-Moritz⁽⁶⁶⁾, Gui et. al.⁽¹¹³⁾ e Holland-Moritz⁽¹¹⁶⁾.

Quando aplicadas altas taxas de resfriamento, em torno de 10^6 °C/s, a fase icosaédrica se forma diretamente a partir da fase líquida. Ou seja, não ocorre a formação das fases λ e β ⁽¹¹⁷⁾, porém é possível que a fase τ se forme nas últimas etapas da solidificação⁽⁶⁸⁾. Essas taxas de resfriamento são alcançadas em métodos como *melt-spinning*, atomização de pós de pequena granulometria, entre outros. Dessa maneira, é possível afirmar que a fase quasicristalina é favorecida para altas taxas de resfriamento⁽¹⁸⁾. Entretanto, é usual realizar um tratamento térmico acima de 700 °C nesse sistema para a fase icosaédrica atingir sua estabilidade⁽⁵⁾.

Uma desvantagem desse sistema é que não é possível obter via solidificação uma microestrutura constituída pela fase quasicristalina e por alumínio CFC⁽¹⁷⁾. Isso pode ser confirmado verificando-se o diagrama de equilíbrio do sistema Al-Cu-Fe. Na Figura 3.5 é possível visualizar a região do diagrama rica em alumínio do sistema a 700 °C, onde quatro fases cristalinas estão indicadas: β -AlFe(Cu), λ -Al₁₃Fe₄, Φ -Al₁₀Cu₁₀Fe e ω -Al₇Cu₂Fe. As linhas contínuas indicam os campos de equilíbrio de duas fases envolvendo a fase quasicristalina. Como é possível observar, não existe um campo de equilíbrio de fases entre o QC e o Al-CFC, já que o campo de composição da fase ω se encontra entre elas.

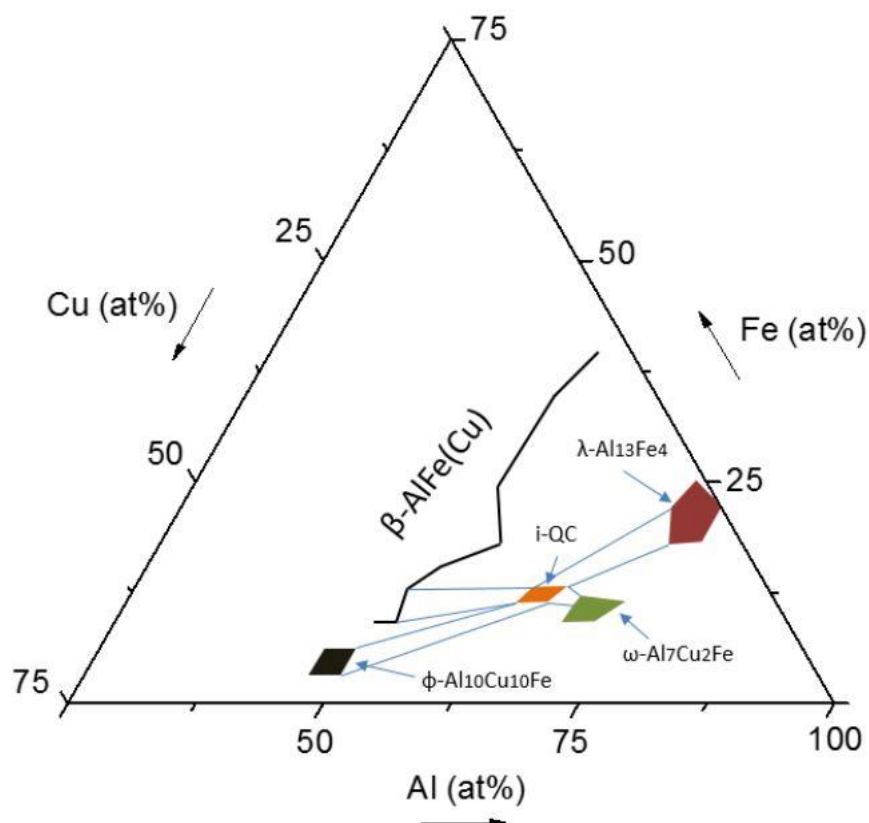


Figura 3.5: Diagrama de fases isotérmico a 700 °C da região rica em Al do sistema Al Cu-Fe. Quatro fases cristalinas β , λ , Φ e ω estão indicadas. As linhas contínuas indicam os campos de equilíbrio de duas fases envolvendo a fase icosaédrica (i).

Fonte: retirado de Dubois⁽⁵⁾, redesenhado por Wolf et. al.⁽¹⁶⁾.

A fase quasicristalina formada nesse sistema apresenta as mesmas propriedades dos quasicristais mencionadas anteriormente na seção 3.1, como: baixas condutividade térmica e elétrica, elevada dureza, fragilidade à temperatura ambiente, etc^(4,5,13). Entretanto, as ligas quasicristalinas apresentam diferentes resistências à oxidação e corrosão, quando comparadas entre si, já que os elementos que compõe a liga exercem maior influência que a estrutura atômica^(4,118,119). Consequentemente, as ligas quasicristalinas Al-Cu-Fe apresentam moderados valores de resistência à corrosão e oxidação^(4,120). Esses valores podem aumentar caso utilize-se cromo como elemento de adição^(4,17).

Durante o processo de fabricação dos QCs a base de alumínio, ocorre uma oxidação superficial nos materiais^(4,8,121). Essa oxidação ocorre preferencialmente com o

alumínio⁽⁵⁹⁾. Essa camada passiva formada interfere nas propriedades catalíticas desses materiais, além de influenciar as propriedades tribológicas⁽⁵⁾. Por conta disso, é comum que esses QCs passem por um processo de lixiviação em meio básico para eliminar essa camada de óxido^(4,8,44). Essa lixiviação também remove alumínio dos QCs e das outras fases cristalinas presentes. Mishra e colaboradores⁽¹²⁾ realizaram um estudo para verificar a evolução da porosidade na superfície de uma liga Al-Cu-Fe e suas propriedades catalíticas. Essa liga foi atacada em diferentes tempos por uma solução de 10 mol/L de NaOH. Nesse estudo, observou-se que é possível gerar poros nos materiais produzidos através da corrosão seletiva do alumínio. Além disso, os resultados obtidos indicaram boas propriedades catalíticas dos QCs para degradação de azul de metileno.

Para aumentar o potencial catalítico desses materiais é desejável produzir materiais porosos com distribuições multimodais de tamanho de poros. Afinal, essa porosidade multimodal combina as altas áreas superficiais típicas de materiais micro/mesoporosos com as vias de alta transferência de massa observadas em estruturas macroporosas⁽¹²²⁾. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)⁽¹²³⁾, os poros presentes em um material podem ser classificados de acordo com seu tamanho em microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos são aqueles que possuem diâmetros inferiores a 2 nm, enquanto os macroporos exibem tamanhos acima de 50 nm. Poros com diâmetros entre 2 e 50 nm, são denominados mesoporos. Na seção 3.2 será realizada uma breve revisão sobre a produção de *scaffolds* metálicos, com um enfoque maior no processo *freeze-casting*.

3.1.3.2. Sistema Al-Cu-Fe-Cr

Conforme mencionado na seção anterior, a fase icosaédrica do sistema Al-Cu-Fe é formada através de uma reação peritética em velocidades moderadas de resfriamento. Dong e colaboradores⁽¹¹⁵⁾, por exemplo, obtiveram esse resultado em uma liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}$ (%at). Um dos primeiros estudos que avaliou os efeitos da adição de cromo no QC icosaédrico do sistema Al-Cu-Fe foi realizado por Dong e Dubois⁽¹²⁴⁾. Neste estudo, 5% de Cr foi adicionado, substituindo parcialmente o Fe na liga $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}$. Ou seja, a composição da nova liga era de $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$. Um dos principais resultados

obtidos foi a desestabilização da fase icosaédrica devido à adição de Cr, levando à formação de uma nova fase quasicristalina, com estrutura decagonal. Posteriormente, outros estudos também verificaram que a introdução do Cr em ligas do sistema Al-Cu-Fe induzem a transformação da fase icosaédrica para o QC decagonal^(4,17,18). Wolf e colaboradores⁽⁶⁵⁾, por exemplo, avaliaram a adição de 3 e 8% de Cr em duas ligas ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_3$ e $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Cr}_8$, respectivamente). Na liga com 3% de Cr, as fases icosaédrica e decagonal estavam presentes na microestrutura final. Já na liga com 8%, somente a fase decagonal foi encontrada (fase majoritária). Outro efeito da adição de Cr no sistema é o aumento da resistência à corrosão^(4,118,120).

De uma maneira geral, a faixa de composição química de fases quasicristalinas em diversos sistemas é estreita. Entretanto, no sistema Al-Cu-Fe-Cr a fase decagonal pode ser encontrada em uma ampla faixa de composições^(17,39,65). Wolf e colaboradores⁽¹⁶⁾ criaram bibliotecas composicionais por pulverização por magnetron (*magnetron sputtering*, um exemplo de processo de deposição física de vapor). Neste estudo, os autores utilizaram diferentes técnicas de caracterização para verificar as fases presentes em cerca de 300 composições distintas de duas bibliotecas: $\text{Al}_{65}\text{CuFeCr}$ e $\text{Al}_{70}\text{CuFeCr}$. A fase decagonal foi a fase predominante para uma faixa de composições de $\text{Al}_{63-65}\text{Cu}_{12-22}\text{Fe}_{5-11}\text{Cr}_{6-15}$ e $\text{Al}_{65-67}\text{Cu}_{8-20}\text{Fe}_{4-11}\text{Cr}_{8-16}$, respectivamente. Vale mencionar que uma terceira biblioteca também foi analisada $\text{Al}_{60}\text{CuFeCr}$, porém não se observou a formação de fase quasicristalina nessa faixa de composições⁽¹⁷⁾. Em outro estudo, Wolf e colaboradores⁽¹⁸⁾ conseguiram obter um compósito de alumínio reforçado com quasicristais (decagonal). Uma liga de composição $\text{Al}_{85}\text{Cu}_{6,75}\text{Fe}_{3,375}\text{Cr}_{4,875}$ foi produzida por fusão a arco e posteriormente submetida a um tratamento térmico a 600°C por 10 horas. As fases predominantes na microestrutura final foram $\alpha\text{-Al}$ e o QC decagonal, cuja composição atômica média foi $\text{Al}_{79,9}\text{Cu}_{6,9}\text{Fe}_{4,3}\text{Cr}_{8,9}$. Ou seja, o limite de composição do Al na fase decagonal é próximo de 80%. Dessa maneira, pode-se afirmar que a faixa de composições de formação do QC decagonal nesse sistema é bastante ampla.

Como o limite superior de teor de Al do QC decagonal do sistema Al-Cu-Fe-Cr é elevado, isso justifica a possibilidade de obter estruturas termodinamicamente estáveis com $\alpha\text{-Al}$ e quasicristais. Ou seja, é possível obter um compósito estável ($\alpha\text{-Al} + \text{QC}$) por processos

metalúrgicos de fabricação convencionais e/ou processos que apliquem baixas taxas de resfriamento a partir do líquido^(18,39,125). Uma possível aplicação para ligas que apresentam ambas as fases é em tribologia. Silva e colaboradores⁽¹²⁶⁾, por exemplo, avaliaram a resistência ao desgaste de um compósito formado majoritariamente por essas duas fases (matriz macia de Al e QC decagonal como agentes de reforço). O compósito foi produzido por conformação por spray a partir de uma liga de composição $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$. Os resultados obtidos por esse estudo indicaram que o compósito apresentou performances tribológicas superiores sob valores de carga de 5 e 10 N carga, quando comparado a uma liga Al-Si A 380 e a um revestimento quasicristalino decagonal (monofásico) do sistema Al-Cu-Fe-Cr.

3.2. *Scaffolds* de ligas metálicas

Scaffolds podem ser definidos como estruturas tridimensionais que exibem elevada porosidade e interconectividade de poros⁽¹²⁷⁾. Existem diversas técnicas de produção de ligas metálicas porosas. Devido à similaridade entre determinadas técnicas, algumas podem ser agrupadas dentro de um mesmo método. Na Tabela 3.3 estão listados os principais processos, com suas respectivas descrições, vantagens e desvantagens. A maioria desses processos tem um alto custo de produção, já que muitos são realizados em altas temperaturas e, por conta disso, necessitam de atmosfera controlada para evitar a oxidação das ligas. A Figura 3.6 ilustra um exemplo de processo de método de fabricação de um *scaffold* quasicristalino. No estudo realizado por Zhang e colaboradores⁽¹¹⁾, partículas de bicarbonato de amônio (NH_4CO_3) foram usadas como material de sacrifício. Elas foram removidas durante a etapa de tratamento térmico a 250°C por duas horas. Posteriormente as partículas metálicas (Al, Cu e Fe) foram tratadas termicamente (600°C por duas horas e 700-900°C por duas horas) para que elas sinterizassem. Os *scaffolds* apresentaram a fase icosaédrica em suas microestruturas.

Tabela 3.3: Descrição, vantagens e desvantagens dos métodos de produção de ligas metálicas porosas.

Métodos de produção	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Referências
<i>Gas injection ou bubble generation</i>	Os poros são formados a partir da injeção de um gás inerte ou por formação de bolhas na liga metálica no estado líquido	Altos valores de porosidade podem ser obtidos	Baixo controle sobre o tamanho e a morfologia dos poros produzidos.	(128–130)
<i>Powder sintering</i>	Conjunto de técnicas que envolvem a metalurgia do pó, em que é exigida uma etapa de sinterização	Materiais com elevada resistência mecânica podem ser preparados.	Baixo controle sobre o tamanho e a morfologia dos poros produzidos. Além disso, caso a etapa de sinterização não seja eficiente, os materiais obtidos são frágeis.	(130–133)
<i>Rapid prototyping</i>	Envolve um conjunto de técnicas de manufatura aditiva	Alto controle sobre o tamanho, morfologia e interconectividade dos poros.	Maior custo de produção quando comparados com os outros processos	(128,130,134–136)
<i>Space holder</i>	Um material de sacrifício é eliminado para formação dos poros	Método simples que permite obter uma grande variedade de tamanho e morfologia de poros.	Grande dificuldade de obter uma estrutura de poros homogênea.	(11,128–131,134,137–140)

Fonte: elaborado pelo autor.

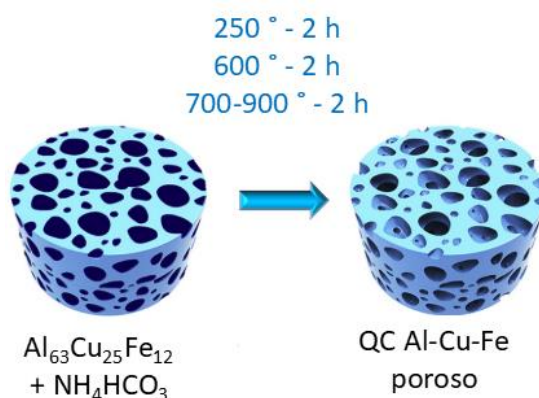


Figura 3.6: Exemplo de *scaffold* produzido através dos métodos de produção de *space holder* e *powder sintering*.

Fonte: adaptado de Zhang e colaboradores⁽¹¹⁾.

Um possível método de produção de *scaffolds* de ligas metálicas com porosidade controlada é o *freeze-casting*, que será abordado na seção 3.2.1. Quando utilizado para produzir materiais metálicos porosos, pode ser classificado tanto no *Powder Sintering* como no *Space Holder*, já que é utilizado pó metálico e um solvente para gerar os poros no material.

3.2.1. Processo *Freeze-casting* e *Dynamic Freeze-Casting*

O processo *freeze-casting* pode ser dividido em quatro etapas⁽¹⁴¹⁾, como esquematizado na Figura 3.7. A primeira etapa (a) consiste em preparar a suspensão, adicionando na mistura as partículas do material de partida (no estudo em questão, o pó da liga quasicristalina $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ e pó de alumínio comercialmente puro), um solvente, um dispersante para evitar a aglomeração das partículas e um ligante para aumentar a resistência mecânica do corpo verde após a sublimação do solvente. Posteriormente é realizado de maneira controlada o congelamento (b) dessa suspensão. Nesta etapa, as partículas em suspensão são rejeitadas pelos cristais do solvente que é congelado, de maneira que elas ficam presas entre os cristais⁽¹⁴²⁾. Na etapa seguinte, ocorre a sublimação do solvente (c), de maneira que o corpo verde obtido apresente uma estrutura de poros que é uma réplica dos cristais de solvente produzidos durante o congelamento da suspensão⁽¹⁴³⁾. A última etapa é a de densificação (d), que consiste em sinterizar o material

para consolidação do corpo verde⁽¹⁴⁴⁾. Essa última etapa é crítica para que o material final adquira expressiva uma resistência mecânica⁽¹⁴³⁾.

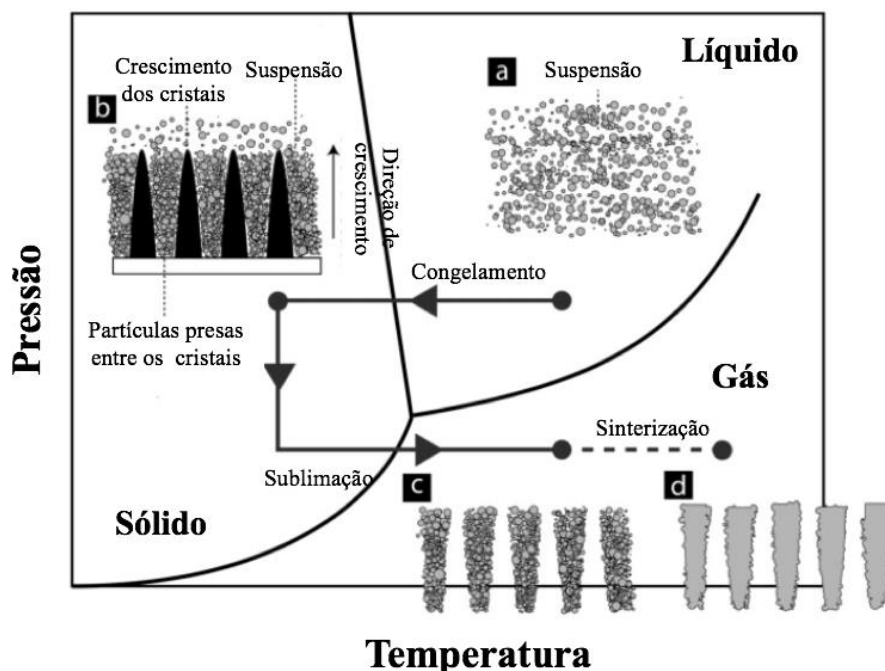


Figura 3.7: Etapas do processo *freeze-casting*.

Fonte: traduzido de Deville⁽¹⁴⁵⁾.

O processo foi inicialmente proposto para materiais cerâmicos, mas tem sido empregado nas últimas décadas na produção de materiais metálicos^(129,146–157). Trata-se de um método simples, barato e ambientalmente amigável por dispensar o uso de substâncias nocivas ao meio⁽¹⁵⁸⁾. Contudo, sua principal vantagem é possibilitar a fabricação de estruturas com alto controle da morfologia, direcionamento e tamanho de poros^(159,160). Isso se deve às diversas variáveis existentes no processo de fabricação, como tamanho e densidade das partículas, quantidade inicial de sólidos, solvente utilizado, direção e velocidade de resfriamento^(144,161). O efeito de cada uma das variáveis será mencionado abaixo.

Uma maior quantidade de material particulado acaba produzindo um *scaffold* menos poroso^(144,162,163), afinal, há uma menor quantidade de solvente na suspensão inicial. Já o tipo de solvente utilizado altera a morfologia dos poros. A água, por exemplo, dá origem a poros lamelares^(161,164) enquanto o canfeno gera poros dendríticos⁽¹⁵¹⁾. A direção de congelamento altera a maneira como os poros estarão direcionados no material, pois as

partículas dos sólidos são empurradas ao longo da frente de solidificação. Na Figura 3.8 é possível visualizar um esquema dos diferentes tipos de resfriamento que podem ser aplicados em uma suspensão que foi depositada dentro de um molde. Em a) temos a unidirecional, pois sua superfície isolante não conduz calor, logo só a transmissão de calor ao longo da direção vertical da figura. Em b) ocorre a solidificação radial, já que nesse caso as superfícies laterais do molde que são condutoras. Em c) ocorre a solidificação bidirecional, ou seja, não há uma direção preferencial de congelamento. Na Figura 3.9 é possível observar os diferentes tipos de *scaffolds* de PVA incorporados com nanotubos de carbono, obtidos por Guimarães e colaboradores⁽¹⁶⁵⁾, aplicando resfriamento unidirecional (a) e radial (b).

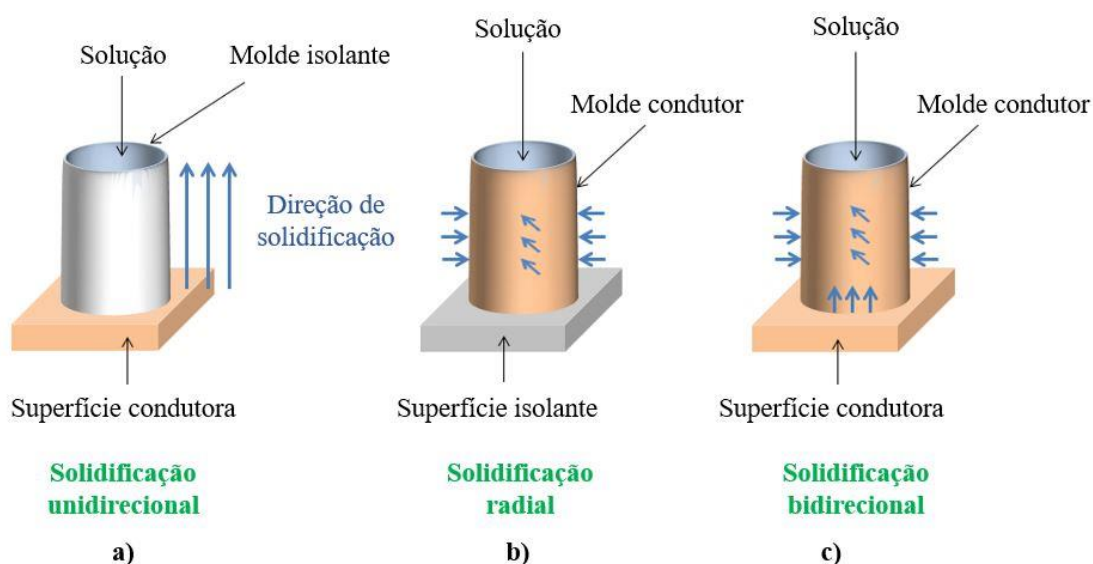


Figura 3.8: Direções de solidificação no *freeze-casting*. Em a) solidificação unidirecional, em b) radial e em c) solidificação bidirecional.

Fonte: retirado de Guimarães et. al.⁽¹⁶⁵⁾.

Na Figura 3.9.a) é possível observar que há um gradiente de porosidade ao longo da estrutura do material. Isso pode ocorrer nos materiais porosos produzidos por *freeze-casting* quando a taxa de solidificação não é constante. Na Figura 3.10 é possível observar um esquema que ilustra as diferentes regiões de um *scaffold* em que se formou um gradiente de porosidade. O resfriamento se inicia a partir da zona 1, que é a região mais densa do material. Na zona 2, os poros apresentam uma estrutura celular e na zona 3 é

observada uma estrutura lamelar com poros alinhados segundo a direção de resfriamento empregada⁽¹⁶³⁾. A estrutura dos poros é lamelar pois a água foi o solvente utilizado.

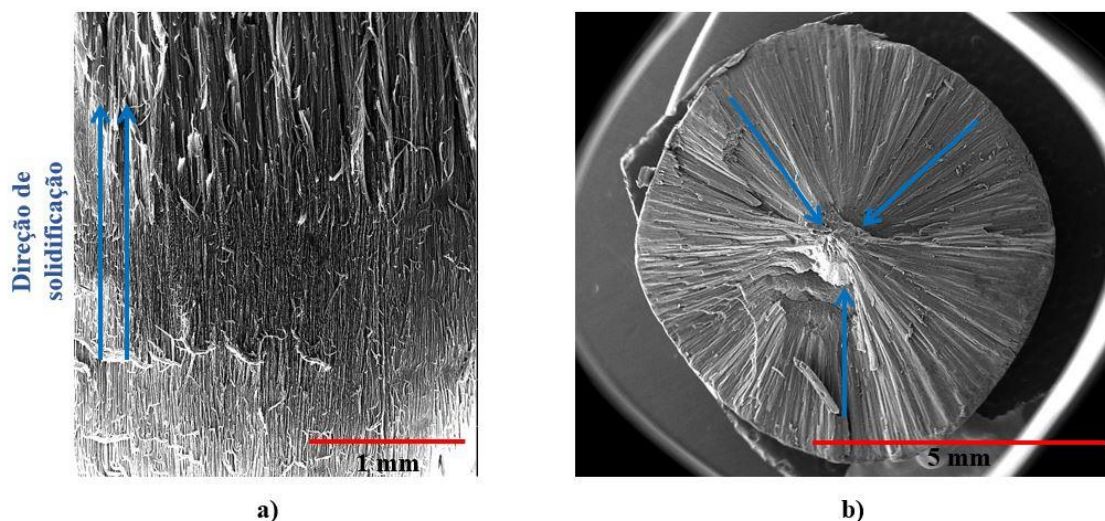


Figura 3.9: *Scaffolds* de PVA incorporados com nanotubos de carbono obtidos por: a) Solidificação unidirecional, em que a barra de escala em vermelho representa 1mm; b) solidificação radial, em que a barra de escala representa 5mm. As direções de solidificação nas duas figuras estão indicadas em azul.

Fonte: retirado de Guimarães et. al.⁽¹⁶⁵⁾.

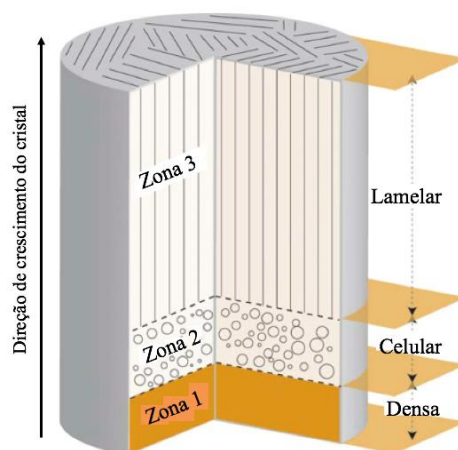


Figura 3.10: As diferentes regiões que podem ser obtidas em um *scaffold* produzido por *freeze-casting* em que a água foi o solvente utilizado.

Fonte: traduzido de Deville⁽¹⁶³⁾.

A velocidade de resfriamento é outra variável do processo. Quanto maiores as taxas de resfriamento, menor o tempo disponível para os sólidos serem empurrados pela frente de solidificação. Dessa maneira, quanto maiores as taxas de resfriamento, menores os tamanhos dos poros obtidos^(144,165). O tamanho e a densidade das partículas também influenciam na sua movimentação ao longo da suspensão. Partículas mais pesadas produzem poros menores^(144,166). Vale salientar que partículas menores são sinterizadas mais facilmente, logo produzem materiais com menores valores de porosidade⁽¹⁶⁷⁾.

Um fenômeno que pode ocorrer em altas taxas de resfriamento é o de *engulfment*: existe um velocidade crítica de resfriamento em que, acima desse valor, não há tempo suficiente para que as partículas do material sejam empurradas pela frente de solidificação, sendo parte delas engolida pela frente de solidificação^(163,164,168). Dessa maneira, ocorre uma redução na concentração de partículas no espaço entre os cristais em crescimento, gerando poros maiores. As partículas que são incorporadas pelos cristais formados funcionam como pontes de ligação entre outras partículas, que, após a sublimação do material, interconectam a estrutura do material entre os poros formados⁽¹⁵⁹⁾. Logo, esse fenômeno ocorre mais facilmente quando se utiliza partículas mais grosseiras⁽¹⁶⁷⁾.

Deve-se pontuar que, caso as partículas sejam densas e/ou volumosas, esse material pode sedimentar durante a etapa de solidificação⁽¹⁴⁶⁾. Esse efeito da decantação foi um problema enfrentado na dissertação de Lapér⁽¹⁶⁹⁾, onde produziu-se *scaffolds* de uma liga de memória de forma Cu-Al-Ni-Mn-Nb através do processo *freeze-casting*. Nesse trabalho, dois grupos do material particulado foram utilizados, A e B, o primeiro com um tamanho médio de partículas de 25 μm e o segundo com 45 μm . Os *scaffolds* produzidos a partir do grupo A eram mais porosos em comparação com os *scaffolds* provenientes do grupo B. Como as condições de processamento no *freeze-casting* foram as mesmas e a densidade da liga para ambas as granulometrias também era igual (7.3 g/cm³), concluiu-se que essa diferença de porosidade foi por conta da diferença de tamanho entre os dois grupos de material particulado. Isso pode ser justificado por conta da velocidade de sedimentação das partículas imersas em um fluido.

Durante a sedimentação de um material particulado existem duas forças atuando: a força

da gravidade efetiva (peso desse material menos o empuxo) e a força de fricção. A força da gravidade efetiva (F_G) sobre esse material é dada por:

$$\text{Equação 3.1: } F_G = (\rho - \rho_f) \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3} \cdot g$$

onde ρ é a densidade da partícula; ρ_f é a densidade do líquido; r é o raio da partícula; e g é a gravidade. Para efeitos de simplificação assumiu-se que a partícula tem um formato esférico. Já a força de atrito (F_a) é dada por:

$$\text{Equação 3.2: } F_a = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$$

onde η é a viscosidade do fluido e v a velocidade de sedimentação.

Quando essas duas forças se igualam, a partícula atinge sua velocidade terminal de sedimentação (v_s). Igualando-se a Equação 3.1 e 3.2, temos:

$$\text{Equação 3.3: } v_s = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho - \rho_f) \cdot r^2 \cdot g}{\eta}$$

A Equação 3.3 é a Lei de Stokes. Dessa equação é possível concluir que o tamanho da partícula exerce uma maior influência que sua densidade na sedimentação.

Uma possível alternativa para contornar esse problema é realizar uma agitação contínua da suspensão durante a etapa de congelamento, ou seja, um *freeze-casting* dinâmico. Na Figura 3.11 é possível observar um diagrama esquemático desse processo. Durante toda a etapa de solidificação o molde é rotacionado de maneira a impedir a sedimentação do material particulado. Entretanto, caso essa velocidade de rotação seja alta, o sistema passa a funcionar como uma centrífuga. Jung e colaboradores⁽¹⁵⁴⁾ conseguiram produzir *scaffolds* de titânio com largos poros interconectados utilizando-se esse procedimento. O material de partida foi o passante em uma peneira de 44 μm e a velocidade de rotação do equipamento foi de trinta rotações por minuto.

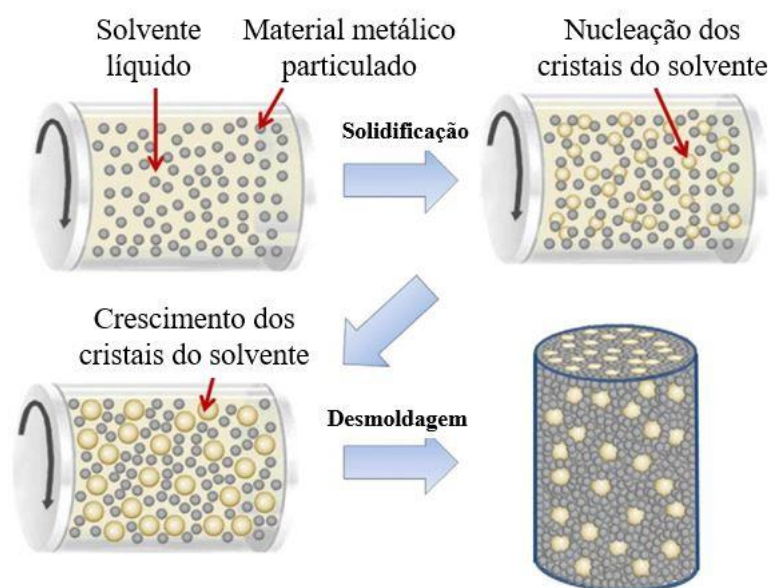


Figura 3.11: Diagrama esquemático do *freeze-casting* dinâmico.

Fonte: adaptado de Jung et. al.⁽¹⁵⁴⁾.

O autor desta tese desconhece até o momento algum trabalho publicado sobre a fabricação com sucesso de uma liga quasicristalina com uma estrutura resistente, com poros abertos e interconectados. O processo *freeze-casting* se apresenta como uma alternativa viável para produzir *scaffolds* dessa classe materiais, com macroporos presentes em sua estrutura. Dessa forma, um dos focos da presente tese foi avaliar a possibilidade de fabricação de *scaffolds* quasicristalinos, utilizando-se a técnica de *dynamic freeze-casting*. A fabricação desses materiais foi realizada com uma liga quasicristalina do sistema Al-Cu-Fe, e será apresentada no item 5 à frente.

3.3. Vermelho Congo

Os corantes azo são um grupo de corantes sintéticos que se caracterizam pela presença de um ou mais grupos azo ($R - N = N - R$, onde R representa o radical). Além disso, os radicais são caracterizados pela formação de ligações entre dois ou mais anéis aromáticos^(170,171). Dentre esses corantes, um de destaque é o sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$), também conhecido como Vermelho Congo (VC)⁽¹⁷²⁾. Na Figura 3.12 é possível visualizar a estrutura química do VC. Conforme podemos visualizar, há duas ligações “N dupla N”, portanto o VC pode

ser classificado como um corante diazo. Ele possui aplicações na medicina, nas indústrias têxtil, de plástico, de optoeletrônicos, entre outros⁽¹⁷³⁾.

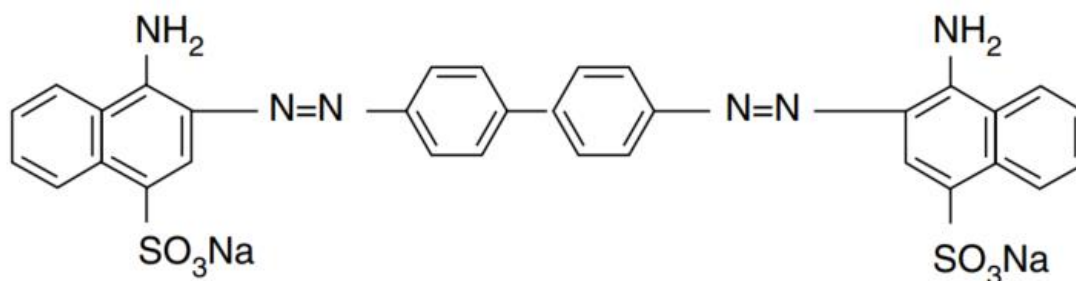


Figura 3.12: Estrutura química do vermelho Congo.

Fonte: retirado de Chattopadhyay⁽¹⁷²⁾.

Apesar da gama de aplicações do VC, existem problemas relacionado ao seu uso. Esse produto orgânico é cancerígeno e tóxico para humanos e animais. Além disso, o seu descarte inadequado em ambientes aquáticos pode gerar alterações indesejadas nesses biomas. Afinal, esse corante absorve luz e consome o oxigênio da água^(171,173,174). De acordo com Naseem e colaboradores⁽¹⁷⁵⁾, a presença de anéis de benzeno e naftaleno impossibilitam a degradação do VC por métodos convencionais. Por conta disso, existem estratégias para remover fisicamente esse produto químico antes de descartá-lo. Exemplos de alternativas são: técnicas de adsorção que utilizam nanopartículas metálicas⁽¹⁷⁶⁾, metal-organic frameworks (MOFs)⁽¹⁷⁷⁾, técnicas de filtragem (membranas), coagulação e floculação⁽¹⁷³⁾, entre outros.

Outra possibilidade para tratar soluções de VC é remover quimicamente (quebrar as moléculas) de VC. Os métodos de degradação do VC podem envolver fenômenos fotoquímicos (fotocatálise) ou não, processos eletroquímicos de oxidação ou estratégias biológicas (reações enzimáticas)⁽¹⁷³⁾. Dentre os estudos na literatura que envolvem a catálise do VC, vários utilizam o borohidreto de sódio como agente redutor^(178–185). De acordo com Nassem et.al.⁽¹⁷⁵⁾, não basta somente adicionar o NaBH₄ em soluções de VC, pois é essencial a presença de um catalisador para a reação se tornar cineticamente favorável. Isso é corroborado pelo estudo realizado por Joshi e colaboradores⁽¹⁸⁶⁾. A Figura 3.13.a ilustra o processo de degradação do VC, onde um nanocatalisador metálico foi utilizado. Para que o VC degrade, é necessário que os reagentes adsorvam no

nanocatalisador, então os íons de borohidreto atuam como doadores de elétrons. As moléculas de VC recebem esses elétrons e as ligações azo são quebradas. Dessa maneira, os produtos da reação química são o 4-amino-1-naftalenossulfonato de sódio e o bifenilo, conforme ilustrado na Figura 3.13.b.

Uma das técnicas mais utilizadas na literatura para verificar a degradação do VC é a espectroscopia por UV-Vis^(175,181,182,185,187,188). Essa técnica consiste basicamente em medir a quantidade de luz absorvida (ou transmitida) por uma amostra (solução) variando-se os comprimentos de onda da luz que incide sobre ela. A variação do comprimento de onda envolve a luz ultravioleta (UV) e visível (Vis). No caso do VC, são observados dois picos de absorção bem característicos: em torno de 343 e 496 nm. Essas bandas estão associadas a transições do tipo $\pi - \pi^*$ dos anéis aromáticos e $n - \pi^*$ dos pares de elétrons da ligação azo, respectivamente⁽¹⁸⁷⁻¹⁸⁹⁾. Dessa maneira, a degradação do VC pode ser monitorada através da redução do pico de absorção em torno de 496 nm. É importante mencionar que há uma relação linear entre a intensidade de absorção e concentração de VC nas soluções (exceto para concentrações extremamente elevadas). A quebra da ligação azo altera a coloração da solução: inicialmente as soluções apresentam uma cor intensa de vermelho e após a reação química elas tornam-se incolores.

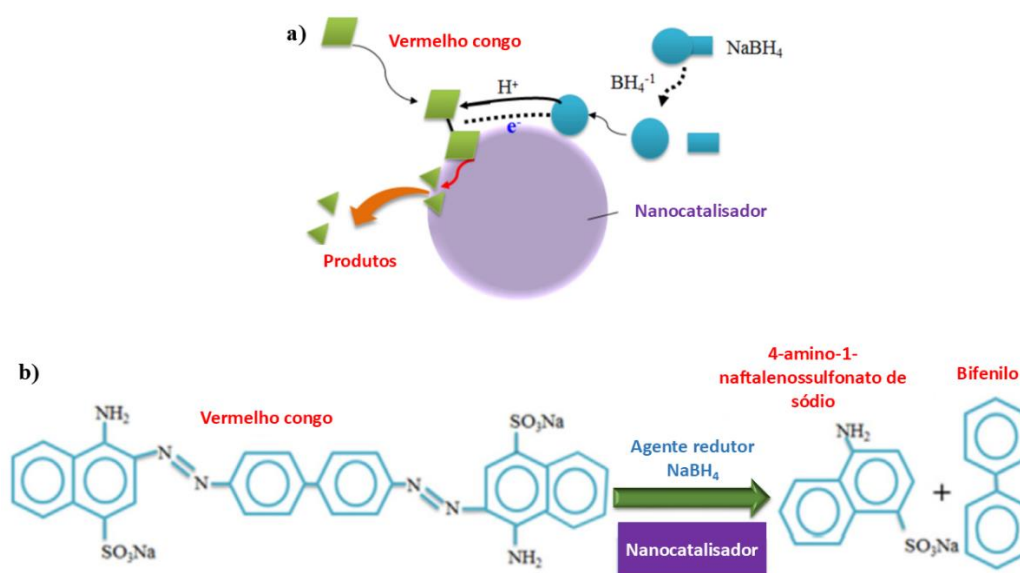


Figura 3.13: a) Reação química entre o VC e o NaBH_4 adsorvidos na superfície de um nanocatalisador metálico. b) Produtos da reação química da degradação do VC.

Fonte: adaptado de Nassem et. al.⁽¹⁷⁵⁾

A segunda parte da presente Tese de Doutorado buscou estudar a capacidade de ligas quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe-Cr na atuação como remediadores de líquidos contaminados com o VC. A escolha desse sistema metálico baseou-se no fato de que, como mostrado anteriormente, ele é capaz de produzir uma microestrutura de quasicristais dispersos em uma matriz de α -Al. Com isso, a presente tese buscou estudar a possibilidade da obtenção de um material sólido, com uma superfície altamente porosa, através da lixiviação da fase α -Al. Isso permite que os elementos metálicos de transição que compõem o quasicristal, sejam expostos à superfície e atuem no processo de remoção do VC de líquidos. Além disso, uma vantagem dessa abordagem é a facilidade da remoção da liga Al-Cu-Fe-Cr do meio, após o processo de limpeza, visto que se trata de um material sólido. Esse estudo será abordado no item 6.3.3 da Tese.

4. Estrutura da Tese – formato de artigos

Neste capítulo, apresenta-se o método adotado para a apresentação da metodologia, resultado e discussão da pesquisa, que está estruturada de acordo com o formato de artigos científicos. Cada artigo aborda aspectos distintos da pesquisa realizada, que visou produzir estruturas porosas com presença de fases quasicristalinas através de rotas e ligas distintas. Estes artigos servem como base principal para a construção desta tese, mas é importante destacar que o conteúdo aqui apresentado vai além do que foi originalmente publicado. Dessa forma, a tese não apenas compila os artigos, mas os expande, oferecendo uma visão mais abrangente e detalhada da pesquisa realizada.

O primeiro artigo, intitulado *"Fabrication of Quasicrystalline Scaffolds From the Al-Cu-Fe System by Dynamic Freeze-Casting"*, descreve a metodologia utilizada para a fabricação de *scaffolds* quasicristalinos a partir de uma liga do sistema Al-Cu-Fe. As amostras foram produzidas a partir de um pó de composição química $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (%at.). Nesse artigo, são detalhados os procedimentos experimentais, incluindo a preparação dos materiais, as condições de congelamento dinâmico e as técnicas de caracterização empregadas para avaliar os *scaffolds* produzidos. Esse artigo já foi publicado na revista *Materials Research*⁽¹⁹⁰⁾.

O Artigo 2, intitulado *"Preparation of Porous Al-Cu-Fe-Cr Quasicrystalline Samples by Alkaline Leaching for Adsorption and Catalytic Applications"* aborda a fabricação de amostras porosas a partir do sistema Al-Cu-Fe-Cr, partindo-se um depósito produzido por conformação por spray, de composição química $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (%at.). Nesse artigo, são detalhados os procedimentos experimentais e apresentados os resultados da etapa de lixiviação das amostras com NaOH, e enfatizando o potenciais aplicações das amostras lixiviadas como materiais adsorventes e catalisadores. O artigo está em processo de revisão por pares. Vale destacar que alterações no título e no texto do artigo (submetido) podem ser eventualmente realizadas até a sua publicação.

5. Fabrication of Quasicrystalline Scaffolds from the Al-Cu-Fe System by Dynamic Freeze-Casting

5.1. Introdução

O *Freeze-casting* é uma técnica promissora que permite fabricar estruturas porosas, com um determinado controle sobre o tamanho e a morfologia dos poros^(145,191,192). A primeira etapa do processo consiste em congelar controladamente uma suspensão líquida. A estrutura porosa final é influenciada pelas condições de congelamento^(193,194). Na etapa seguinte, o solvente é removido do sistema por sublimação, ou seja, ele é usado como um *space holder* (material de sacrifício)^(129,195). Dessa forma, os poros resultantes são uma réplica dos cristais de solvente produzidos. Por conta disso, os *scaffolds* produzidos apresentam poros interconectados⁽¹⁹⁶⁾. No último passo, é realizado um tratamento térmico com o intuito de sinterizar as partículas do material de partida. É importante destacar que a possibilidade de utilizar água como solvente das soluções é interessante por vários motivos. Afinal, há uma redução tanto no custo como na complexidade do processo. Logo, esse método pode reduzir custos de produção quando comparamos com métodos alternativos, como técnicas de prototipagem rápida (por exemplo, impressão 3D)⁽¹²⁸⁾. Além disso, a água é um solvente ambientalmente amigável (não é nociva ao meio ambiente).

Embora o *freeze-casting* tenha sido originalmente proposto para materiais cerâmicos, sua aplicação foi estendida para materiais metálicos nas últimas décadas⁽¹⁴⁴⁾. No entanto, o uso de pós-metálicos no *freeze-casting* pode apresentar um problema desafiador devido à sedimentação do material particulado. Afinal, se as partículas forem muito densas e/ou volumosas, elas podem sedimentar antes que se termine a etapa de congelamento. Caso isso ocorra, os *scaffolds* produzidos podem apresentar gradientes indesejáveis de porosidade⁽¹⁴⁶⁾. Uma alternativa viável para contornar essa situação consiste em agitar continuamente a suspensão durante a etapa de congelamento. Essa abordagem ficou conhecida como *dynamic freeze-casting*⁽¹⁵⁴⁾. Dessa forma, torna-se possível produzir materiais porosos utilizando essa técnica, mesmo quando se trabalha com materiais de partida densos, como por exemplo, partículas metálicas.

Desde o seu descobrimento, os quasicristais (QCs) têm sido estudados extensivamente devido às suas características estruturais peculiares e às suas propriedades físicas^(36,197). Diferentemente dos cristais comuns, os QCs apresentam estruturas com quasiperiodicidade translacional. Logo, ao contrário de células unitárias comumente observadas nos cristais tradicionais, as fases quasicristalinas podem ser icosaédricas, octogonais, decagonais e dodecagonais⁽¹⁹⁸⁾. Os QCs são geralmente formados em sistemas binários, ternários e quaternários, sendo que as ligas à base de Al as mais comumente estudadas. Dentre os sistemas que podem apresentar fase quasicristalina, o mais estudado é o Al-Cu-Fe, devido à sua baixa toxicidade, alta disponibilidade dos elementos químicos e, consequentemente, o seu baixo custo quando comparado aos demais sistemas^(13,199). Além disso, a fase icosaédrica encontrada nesse sistema é uma fase estável, portanto pode ser obtida por processos convencionais de fabricação⁽⁵⁾.

Dentre as propriedades dos QCs, pode-se destacar a sua elevada dureza, o que os torna adequados para serem usados como ferramentas de corte⁽²⁰⁰⁾. Os QCs também podem ser utilizados em outros tipos de sistemas, como revestimentos resistentes ao desgaste e dispositivos termoeletrônicos, devido às suas promissoras propriedades mecânicas, como baixo coeficiente de fricção e condutividade térmica^(5,30,41). Também podemos citar o potencial de aplicação dos QCs como catalisadores devido à alguns fatores: muitos sistemas de QCs apresentam elementos cataliticamente ativos (ex: Cu, Pd, etc) em sua composição química, devido à natureza eletrônica e baixa energia superficial das fases quasicristalinas⁽⁴⁴⁾. Outras áreas que possuem potencial de aplicação dos QCs incluem óptica, sensores, armazenamento de energia e isolamento térmico^(7,41,49). É importante mencionar que as propriedades dos QCs se assemelham mais às propriedades de compostos intermetálicos do que suas contrapartes metálicas, tornando-os particularmente interessantes do ponto de vista prático⁽¹³⁾.

A produção de amostras porosas apresenta o potencial de melhorar o uso dos QCs em diversas aplicações, como por exemplo em sistemas de absorção de luz e isolantes térmicos. Em especial, materiais porosos apresentam uma maior eficiência catalítica quando comparados com sistemas que não apresentam poros. Isso é explicado por conta do aumento da área superficial. Vale ressaltar que até o presente momento, não foi

possível encontrar na literatura uma quantidade substancial de estudos que envolvem a preparação de QCs com altos valores de porosidade. Embora existam pesquisas focadas na formação de poros em QCs através de processos de lixiviação^(11,12), esse estudo apresenta um caráter inovador. O objetivo do estudo é produzir *scaffolds*, com altos valores de porosidade e cuja fase predominante é quasicristalina, via *dynamic freeze-casting*. A produção desses materiais possibilita um avanço no conhecimento do campo e abre oportunidades para aplicações de QCs porosos.

5.2. Materiais e Métodos

A Figura 5.1 abaixo mostra um fluxograma que apresenta a metodologia utilizada no trabalho. Em seguida, há uma descrição detalhada de cada uma das etapas.

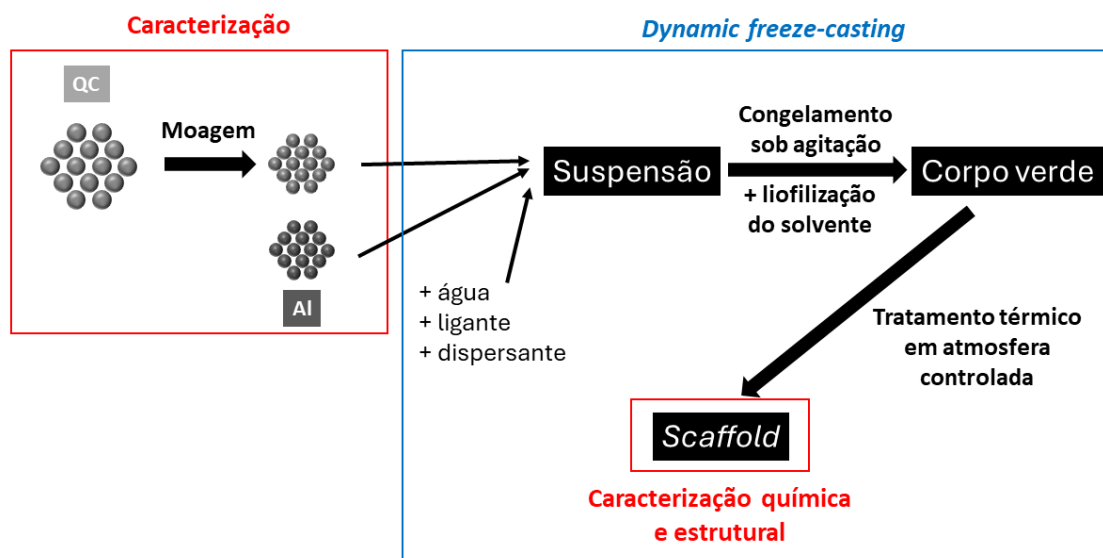


Figura 5.1: Fluxograma que mostra as etapas da metodologia do trabalho.

Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.1. Material particulado

Pó quasicristalino $Al_{62,5}Cu_{25}Fe_{12,5}$ (%at.)

O pó quasicristalino foi produzido por atomização a gás, no Laboratório de Fundição do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos^(17,42).

Aproximadamente 3 Kg de material foram produzidos a partir de precursores comercialmente puros (pureza maior que 99%) em um atomizador de laboratório. A liga foi aquecida a uma temperatura cerca de 100 °C acima da sua temperatura de fusão (1200 °C), homogeneizada sob agitação e então atomizada utilizando-se nitrogênio com pressão inicial de 10 bar e um bocal de atomização de 4 mm. A composição química da liga (%at.) é exibida na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Composição química da liga Al-Cu-Fe utilizada nesse estudo.

Elemento	Al	Cu	Fe
%at	62,5	25,0	12,5

Fonte: elaborado pelo autor.

O pó atomizado foi subsequentemente peneirado para separar o tamanho de partícula na faixa entre 106 e 180 μm . Esse material foi caracterizado por DRX, MEV, EDS e picnometria de gás hélio. O difratômetro utilizado foi o equipamento Philips-PANalytical PW 1710, com o uso de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e passo de 0,02 °.s⁻¹. Para as análises de MEV, o material particulado foi embutido, lixado até grana de 1200 e polido com pasta de diamante. Os ensaios de MEV foram realizados em um microscópio Jeol JSM-6360, utilizando uma tensão de aceleração de 15 kV. Nesse equipamento está acoplado um espectrômetro EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) da marca THERMO NORAN, modelo Quest, que foi utilizado para coletar os dados de EDS. A densidade da liga foi medida pela técnica de picnometria, utilizando um equipamento Quantachrome MVP-1. As amostras examinadas foram previamente secas a 100 °C por 12 h.

Com o intuito de diminuir a granulometria do pó quasicristalino, esse material foi moído manualmente utilizando-se um almofariz de ágao. Cada 3 g de material foram moídos por 5 minutos. O material moído foi caracterizado por MEV e EDS nas mesmas condições mencionadas anteriormente. Além disso, esse pó foi caracterizado por granulometria a laser, em equipamento Cilas1064, utilizando água como meio líquido e TRITONX100 como dispersante.

Pó de Al comercialmente puro

Alumínio em pó puro (pureza maior que 99%) foi utilizado no trabalho com o intuito de realizar a etapa de sinterização no *dynamic freeze-casting* na presença de uma fase líquida. A densidade do alumínio puro é aproximadamente $2,7 \text{ g/cm}^3$ e a temperatura de fusão do alumínio puro é cerca de $660 \text{ }^\circ\text{C}$. O pó de Al foi caracterizado por DRX, MEV e granulometria a laser nos mesmos equipamentos e condições que o particulado quasicristalino.

5.2.2. Dynamic freeze-casting

Montagem do dispositivo

Para viabilizar a rota do *dynamic freeze-casting*, foi utilizada uma impressora 3D Graber I3 para fabricar o porta amostra de ABS (acrilonitrila butadieno estireno). O porta amostras em que as suspensões foram vertidas foi composto de 3 regiões: uma central feita de ABS que é vazada e duas extremidades que funcionam como tampas (uma das bases é de ABS e a outra consiste em uma chapa de alumínio). Dessa maneira, uma das extremidades é formada por um material condutor e a outra extremidade e a região central são formadas por um material isolante. Na Figura 5.2 é possível observar o dispositivo produzido, onde em (a) tem-se a vista lateral e em (b) os moldes de ABS e a base de alumínio. O porta amostra foi acoplado a um pequeno motor de rotação nominal 26 rpm (rotações por minuto). A parte do estator do motor foi inserida dentro de um recipiente isolante fechado (em preto), cujo objetivo era proteger o motor da umidade. Vale mencionar que após a impressão dos moldes de ABS, essas peças foram submetidas a uma atmosfera de acetona por 1 hora, com o intuito de suavizar a rugosidade da superfície.

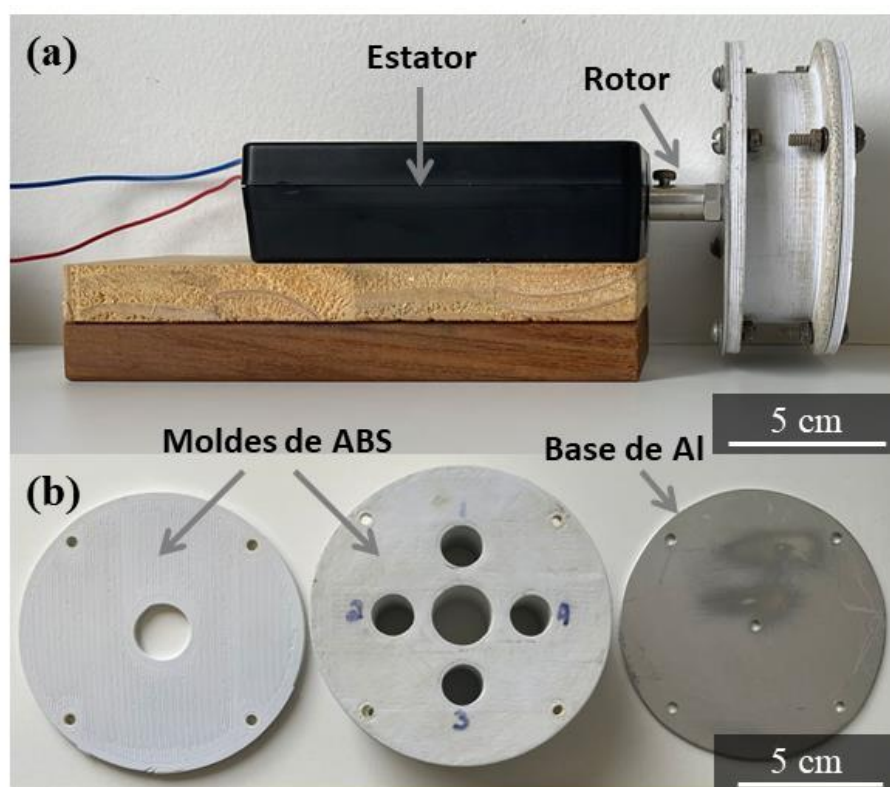


Figura 5.2: Porta amostra utilizado para o *dynamic freeze-casting*. Em (a) é possível visualizar a vista lateral do dispositivo (porta amostras + motor) e em (b) os moldes de ABS e a base de alumínio.

Fonte: elaborado pelo autor.

As regiões vazadas indicadas pelos números de 1 a 4, na Figura 4.2.b atuaram como moldes cilíndricos (13,8 mm de diâmetro $\times$ 30 mm de comprimento) na etapa de congelamento do *dynamic freeze-casting*. Na Figura 5.3 é possível visualizar o dispositivo dentro de um freezer convencional. O motor foi introduzido dentro de um recipiente isolante fechado de maneira a protegê-lo da umidade no interior do freezer convencional.

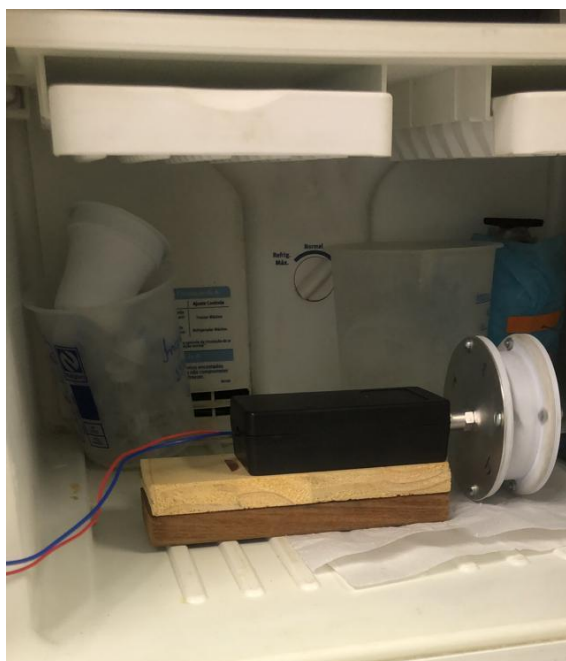


Figura 5.3: Dispositivo utilizado para realizar o *dynamic freeze-casting* dentro de um freezer convencional.

Fonte: elaborado pelo autor.

Preparação da suspensão

As partículas da liga $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ que passaram pelo processo de moagem foram misturadas sob agitação constante durante 30 minutos com o pó de Al, água deionizada Milli-Q, álcool polivinílico (PVA - Aldrich / $M_M = 89,000 - 98,000 \text{ g.mol}^{-1}$ / 99% hidrolizado) e ácido cítrico (Aldrich / $\geq 99,5\%$). A carga de pó metálico total (QC + Al) selecionada foi de 30% do volume total da suspensão, enquanto as concentrações de PVA e ácido cítrico foram mantidas a, respectivamente, 5% e 1% (% em peso) do teor em relação à carga sólida. O ácido cítrico atuou como dispersante e o PVA como ligante. A quantidade de Al adicionada à suspensão representou 15% em volume da carga sólida metálica (4,5% do volume total). Como será discutido posteriormente, o Al desempenhou um papel fundamental na sinterização assistida por fase líquida durante a etapa de tratamento térmico.

Congelamento da suspensão

A suspensão foi vertida nos moldes cilíndricos de 13,8 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento (regiões de 1 a 4 da Figura 5.2.b). As duas extremidades foram seladas utilizando um conjunto de parafusos com porcas, conforme pode ser observado na Figura 5.2.a. Além disso, para garantir que o sistema estava fechado, utilizou-se silicone comercial para evitar o vazamento da suspensão. Vale ressaltar que antes da suspensão ser vertida, as paredes internas do molde foram recobertas com vaselina comercial com o intuito de facilitar a remoção das amostras após o congelamento da solução. O dispositivo foi transferido para um freezer convencional, onde permaneceu por 24 horas sob agitação constante em uma temperatura de -15°C .

Sublimação do solvente

As amostras congeladas foram removidas com o auxílio de um macho. Em seguida, elas foram liofilizadas durante 24 horas a -50°C e $2,7 \times 10^{-4}$ bar em um liofilizador Liotop L101.

Tratamento térmico

Os corpos verdes obtidos foram tratados termicamente em um forno tubular durante 6 horas a 800°C sob uma atmosfera redutora ($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$). Após esse período de tempo, o forno foi desligado e resfriado naturalmente durante 12 horas. Posteriormente, o forno foi aberto e os *scaffolds* removidos.

5.2.3. Caracterização química e estrutural dos *scaffolds*

Os *scaffolds* produzidos foram caracterizados quimicamente por DRX, MEV e EDS, utilizando os mesmos equipamentos e condições mencionados na seção 5.2.1. Para caracterizar estruturalmente os *scaffolds*, foi utilizada a técnica de microtomografia de raios X (Micro-CT). É importante mencionar que ensaios de MEV também serviram para avaliar visualmente a efetividade da sinterização das partículas no tratamento térmico e a

morfologia dos poros nos *scaffolds*. As análises de Micro-CT foram realizadas em um sistema Bruker SkyScan 1174 a uma tensão de raios X de 50 kV, corrente de 800 μ A e tempo de exposição de 5000 ms, utilizando um filtro de 1 mm de alumínio. O tamanho do pixel usado nos testes foi de 20.224 μ m, com um passo de rotação de 0.7° e rotacionando em 360° as amostras. As imagens tridimensionais foram reconstruídas utilizando o software NRecon utilizando os seguintes parâmetros:

- *Smoothing* = 2;
- *Ring artifact correction* = 5;
- *Beam hardening correction* = 30%;
- *Minimum for CS to image conversion* = 0.035;
- *Maximum for CS to image conversion* = 0.250.

Para avaliar o tamanho médio dos poros e a distribuição de porosidade das análises de Micro-CT, utilizou-se o programa CT Analyser (versão 1.1.18). Os limites inferior e superior da escala de cinza selecionados foram, respectivamente, 95 e 255. É importante mencionar que centenas de fatias foram levadas em conta nestes cálculos. Logo, essa amostragem garantiu uma avaliação abrangente e permitiu para um cálculo representativo desses parâmetros. As imagens 3D foram obtidas utilizando o software CTvox.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Material particulado

A composição química da liga (%at.) é $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$. De acordo com os resultados de picnometria por gás hélio, apresenta densidade de $4,79 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. A Figura 5.4 abaixo exhibe micrografias de MEV do grupo de partículas passante em uma peneira de 180 μ m e retida em uma peneira de 106 μ m. Já a Figura 5.5 exhibe as micrografias (MEV) do pó quasicristalino que passou pelo processo de moagem. Por último, pode-se observar na Figura 5.6 uma micrografia do pó de alumínio comercialmente puro. As barras de escala de cada uma das micrografias se encontram no canto inferior direito de cada uma das imagens. É possível observar que comparando as figuras 5.4.a e 5.5.a que as partículas quasicristalinas diminuíram de tamanho após a etapa de moagem manual, conforme

esperado. Além disso, conforme exibido nas figuras 5.5 e 5.6, as partículas de Al apresentam superfícies lisas, enquanto o pó quasicristalino apresenta superfície irregular. Isso pode ser atribuído à etapa de moagem o QC sofreu após a atomização.

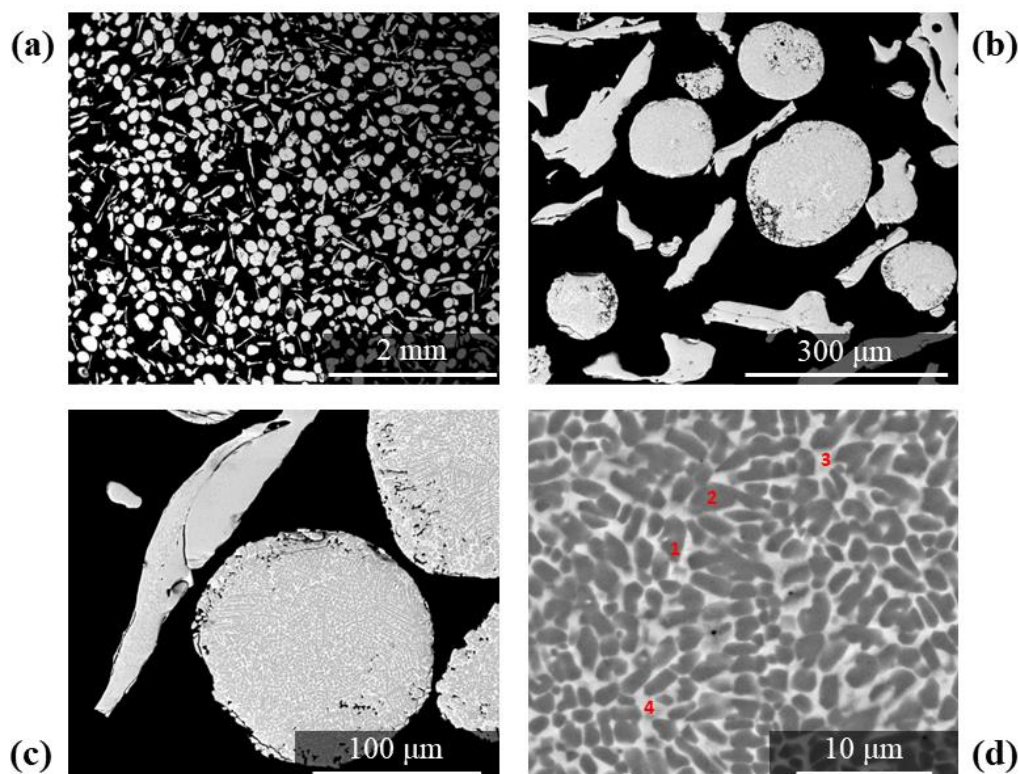


Figura 5.4: Partículas quasicritalinas passantes em uma peneira de 180 μm e retidas em uma peneira de 106 μm . As barras de escala das imagens *a*, *b*, *c* e *d* representam, respectivamente, 2 mm, 300 μm , 100 μm e 10 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 5.7 é possível observar os dados de granulometria a laser das partículas QCs que passaram pelo processo de moagem e do pó de Al comercialmente puro. Os tamanhos médios das partículas são 69,0 e 79,9 μm , respectivamente. A Tabela 5.2 apresenta um resumo dos resultados de granulometria, em que Φ_m representa o diâmetro médio das partículas, d_{10} , d_{50} e d_{90} o diâmetro a 10, 50 e 90%, respectivamente. De acordo com esses dados, é possível identificar que esses dois grupos de partículas apresentam tamanho de partículas similares. É importante mencionar que não foi possível analisar o tamanho do QC passante em uma peneira de 180 μm e retido em uma peneira de 106 μm , pois estava acima do limite superior do equipamento Cilas.

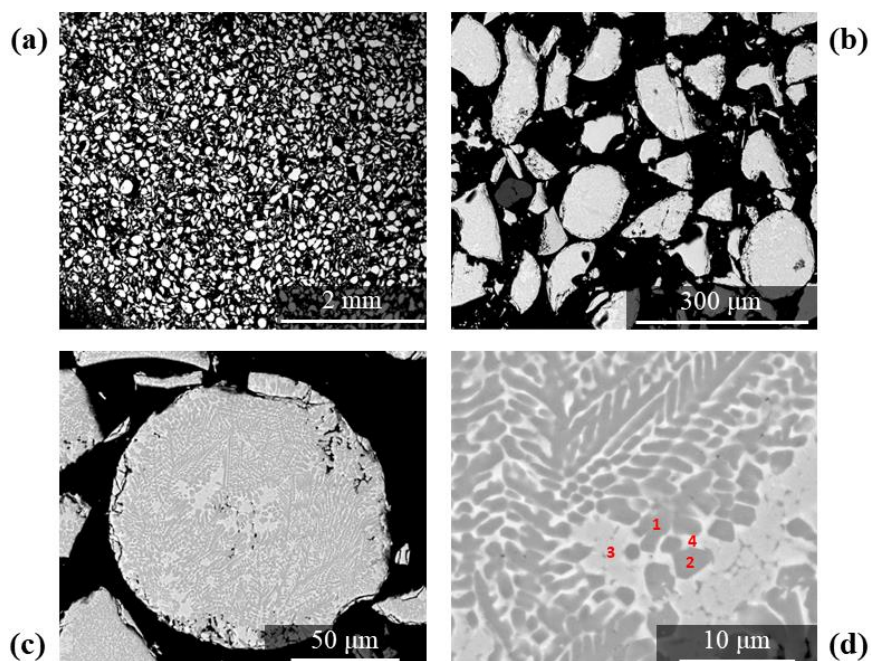


Figura 5.5: Partículas quasicristalinas que passaram pelo processo de moagem. Na imagem d, 1 e 2 são referentes aos locais de medidas de EDS realizadas para quantificar a composição da fase quasicristalina enquanto 3 e 4 são os locais de medidas de composição da fase τ . As barras de escala das imagens a, b, c e d representam, respectivamente, 2 mm, 300 μm , 100 μm e 10 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

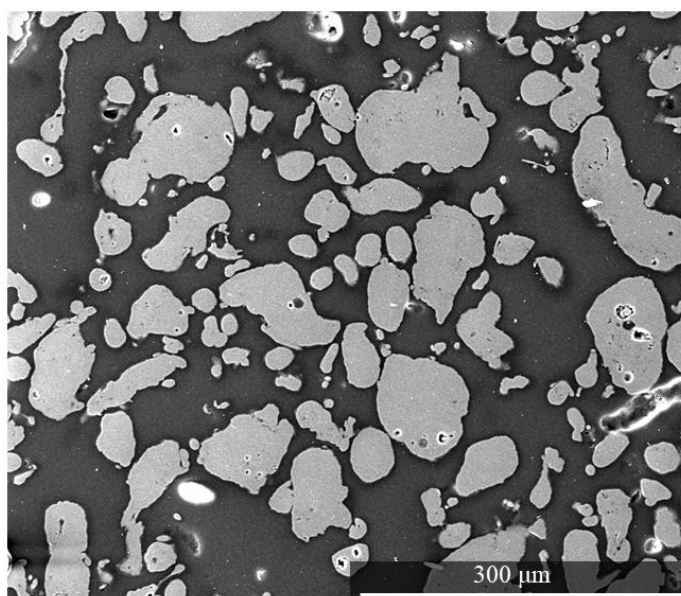


Figura 5.6: Pó de alumínio comercialmente puro. A barra de escala representa 300 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

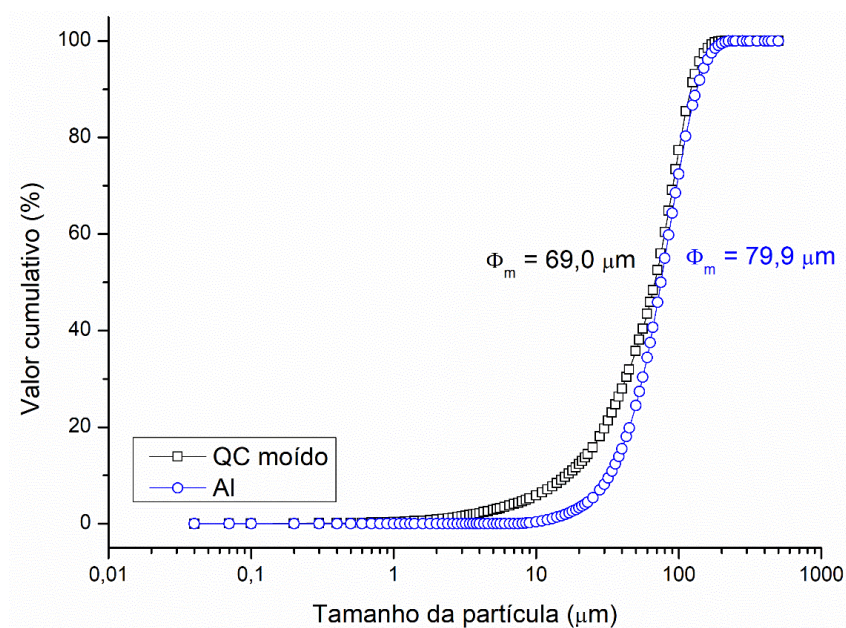


Figura 5.7: Valores cumulativos dos tamanhos das partículas de quasicristalinas submetidas à moagem manual (QC moído, em preto) e do pó de alumínio (Al, em azul).

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.2: Valores de diâmetro médio (Φ_m), e a 10 (d_{10}), 50 (d_{50}) e 90 (d_{90}) % do material quasicristalino que passou pelo processo de moagem manual (QC moído) e do pó de alumínio (Al).

Material particulado	Φ_m (μm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
QC moído	$69,0 \pm 1,4$	$16,5 \pm 0,1$	$68,0 \pm 1,1$	$121,8 \pm 2,7$
Al	$79,9 \pm 0,9$	$32,7 \pm 0,3$	$75,0 \pm 0,7$	$134,0 \pm 2,1$

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 5.8 é possível observar os padrões de difração de raio-X do pó de Al e do QC passante em uma peneira de $180 \mu\text{m}$ e retido em uma peneira de $106 \mu\text{m}$. A única fase detectada no pó de Al foi a fase $\alpha\text{-Al}$. Já no pó quasicristalino foram detectadas duas fases: o QC icosaédrico (i-QC) e uma solução sólida de Al-Cu ($\tau\text{-AlCu(Fe)}$). Isso está de acordo com os resultados obtidos de MEV observados nas figuras 5.4.d e 5.5.d. Afinal, há duas fases visíveis, uma mais clara (τ) e outra mais escura (i). A

Tabela 5.3 traz as composições médias obtidas para as duas fases obtidas por EDS. Nas figuras 5.4.d e 5.5.d é possível observar as regiões das amostras de onde realizou-se as análises de EDS.

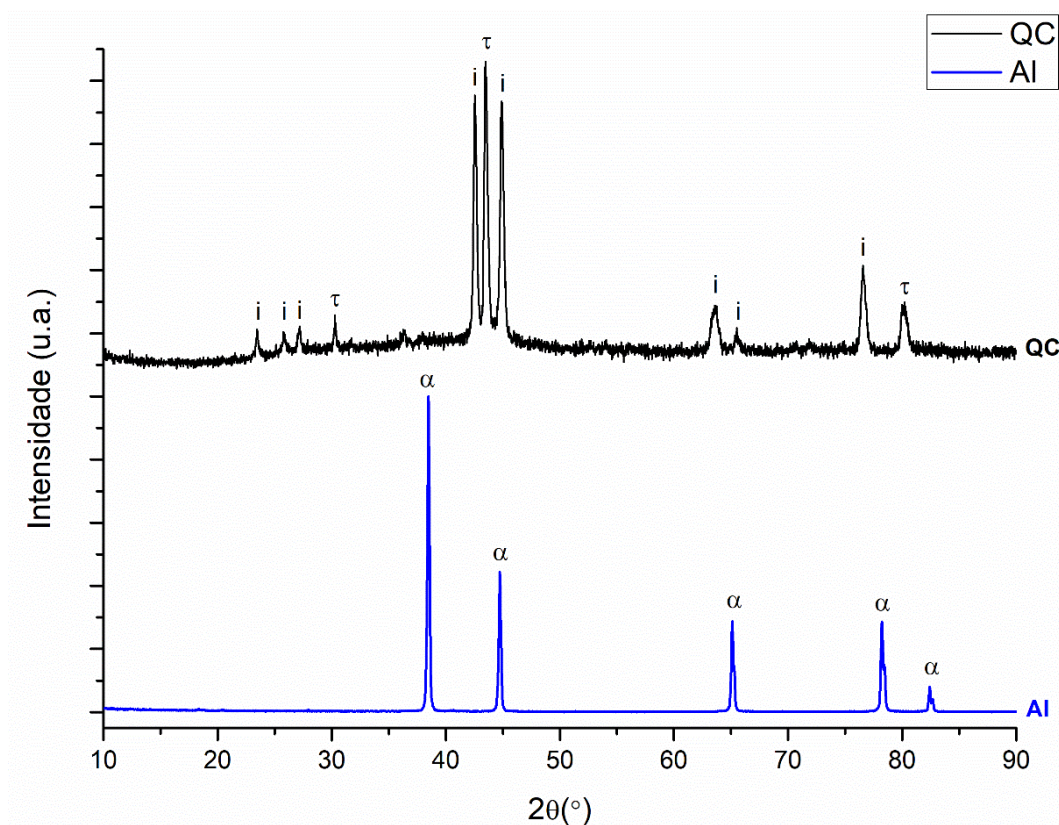


Figura 5.8: DRX do pó quasicristalino (em preto) e do alumínio (em azul).

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.3: análises de EDS das fases mostradas nas figuras 5.4 e 5.5.

Fase	Al	Cu	Fe
i-QC	$67,0 \pm 0,7$	$18,1 \pm 1,1$	$14,9 \pm 0,9$
τ -AlCu(Fe)	$57,5 \pm 2,9$	$31,8 \pm 2,6$	$10,7 \pm 2,7$

Fonte: elaborado pelo autor.

O material quasicristalino moído e o pó de Al foram utilizados como material de partida no *dynamic-freeze-casting*. O objetivo de inserir o pó de Al foi para que a sinterização ocorresse na presença de uma fase líquida. Afinal, uma maior quantidade de líquido durante a etapa de sinterização colabora para a otimização do processo. Porém, segundo

German⁽²⁰¹⁾, “*uma quantidade excessiva de líquido pode causar distorções, portanto é comum menos de 15% em volume de líquido para que o corpo mantenha o formato durante a sinterização.*” Assim, a quantidade de Al adicionada à solução representou 15% em volume da carga sólida metálica. Em relação à seleção da temperatura do tratamento térmico de 800 °C, isso pode ser justificado por dois motivos: essa temperatura é superior à temperatura de fusão do alumínio puro (660 °C); e é inferior a $T_{\text{líquidus}}$ da liga $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$, que possui um valor aproximado de 828 °C⁽¹¹¹⁾. Dessa maneira, a etapa de sinterização foi realizada na presença de uma fase líquida e em uma faixa de temperatura em que a fase icosaédrica é estável.

5.3.2. *Scaffolds*

As amostras preparadas (*scaffolds*) tem, aproximadamente, 3 cm de altura e 1 cm de diâmetro. Na Figura 5.9.a é possível observar uma fotografia digital de duas amostras preparadas. Já nas Figuras 5.9.b e 5.9.c é possível visualizar, respectivamente, a vista frontal e panorâmica, de um modelo de micro-CT obtido para um dos *scaffolds*. No canto inferior das imagens (a) e (b) é possível visualizar a barra de escala das imagens, de 3 cm e 1 cm, respectivamente. A porosidade total e o tamanho médio de poro das amostras produzidas são, respectivamente, $62,4 \pm 3,0\%$ e $67,3 \pm 2,8 \mu\text{m}$. A Figura 5.10 mostra a distribuição de porosidade (avaliada por Micro-CT) dos *scaffolds* produzidos. Vale ressaltar que a porosidade fechada foi insignificante, revelando que foi obtida uma estrutura tridimensional com alta interconectividade de poros.

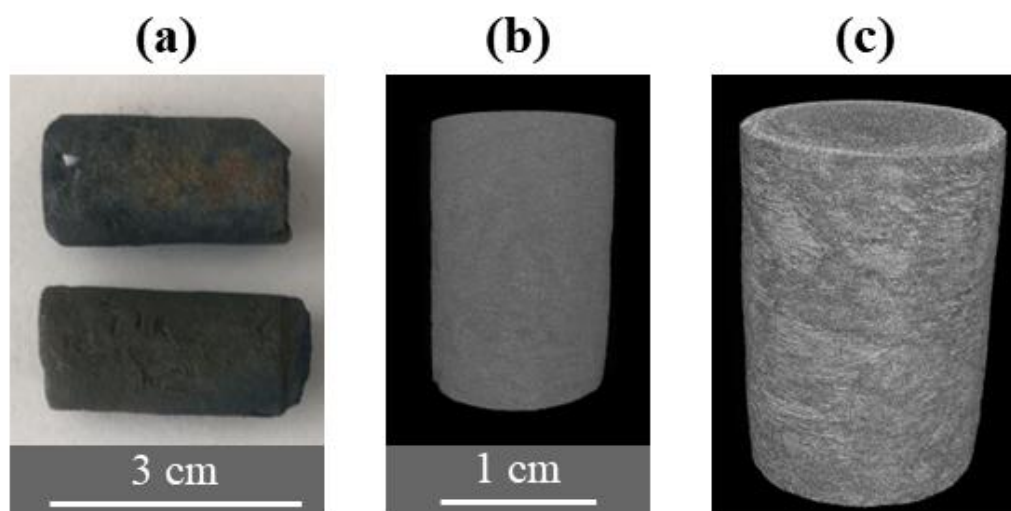


Figura 5.9: (a) Fotografia digital dos scaffolds, (b) vista frontal e (c) vista panorâmica de um modelo de micro-CT obtido. As barras de escala das imagens (a) e (b) representam, respectivamente, 3 e 1 cm.

Fonte: elaborado pelo autor.

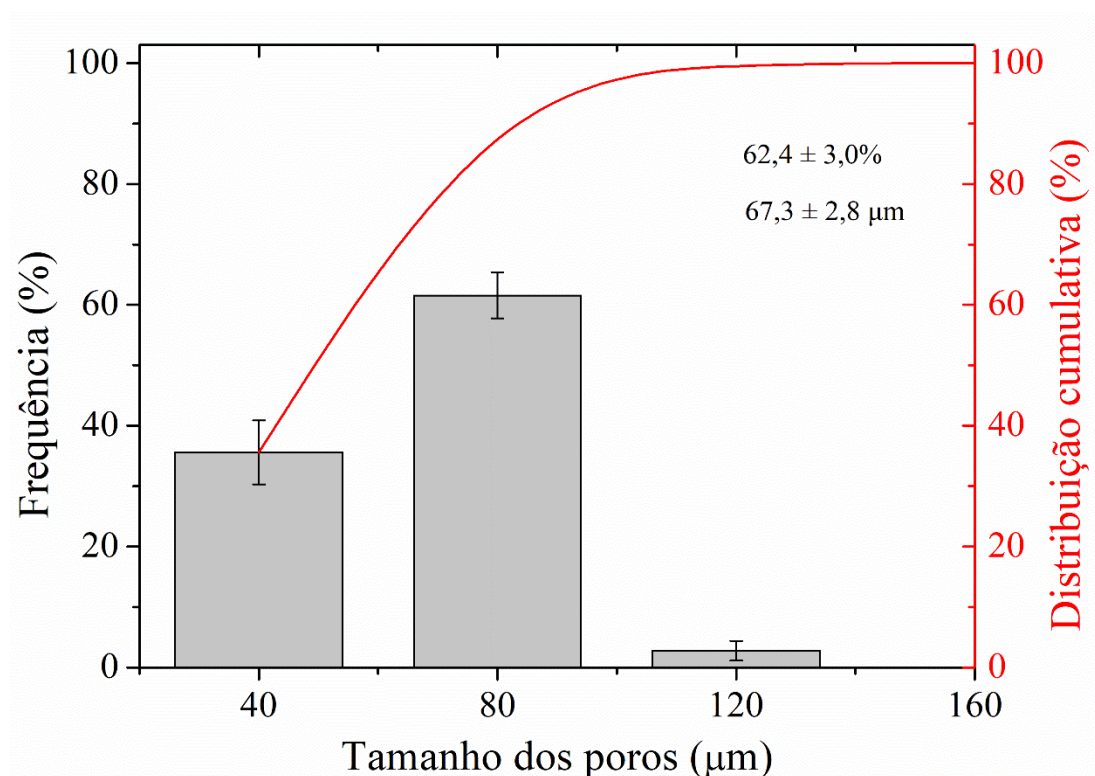


Figura 5.10: Distribuição da porosidade dos *scaffolds* produzidos avaliadas por Micro-CT.

Fonte: elaborado pelo autor.

Testes preliminares foram realizados em condições similares, porém sem a presença do pó de Al. Os *scaffolds* produzidos eram extremamente frágeis, colapsando durante o manuseio. Isso sugere que a liga $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (%at) apresenta baixa sinterabilidade. A adição de Al como material de partida na preparação da solução possibilitou o manuseio dos *scaffolds*. Ou seja, a sinterização assistida por fase líquida melhorou a eficiência da etapa de tratamento térmico.

A Figura 5.11 exibe imagens de MEV de um corte (a) transversal e (b) longitudinal de um dos *scaffolds* preparados. As barras de escala em ambas as imagens representam 2 mm. Essas imagens mostram que as amostras produzidas realmente são porosas. Também é possível observar na Figura 5.11.a) uma orientação radial dos poros (setas em azul), indicando que os cristais de gelo (frente de congelamento) foram capazes de empurrar as partículas metálicas sem aprisioná-las. O *engulfment* de partículas metálicas é comumente observado quando a etapa de congelamento do *freeze-casting* é realizada em altas taxas de congelamento e quando as partículas são grandes (da ordem de micrometros). Quando as partículas são “engolidas” pela frente de solidificação, isso inibe o alinhamento dos poros^(145,202). Como as suspensões preparadas foram mantidas a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante o congelamento, isso permitiu uma taxa de congelamento lenta da água o que favoreceu o crescimento de cristais de gelo. Está bem estabelecido que a nucleação é favorecida em relação ao crescimento para pequenas taxas de congelamento⁽²⁰³⁾. Durante a liofilização, os cristais de gelo foram removidos.

Como a etapa de congelamento da suspensão foi realizada sob agitação constante (*dynamic freeze-casting*), isso inibiu a sedimentação das partículas. Isso contribuiu para a formação de uma estrutura de poros homogênea, o que pode ser observado na Figura 5.11. Essa abordagem tem sido empregada na preparação de *scaffolds* de Ti na área de engenharia de tecidos ósseos⁽¹⁵⁴⁾. É importante mencionar que testes preliminares utilizando a rota convencional de *freeze-casting* indicaram que as partículas metálicas sedimentaram durante a etapa de congelamento. Dessa forma, a agitação constante foi um processo necessário.

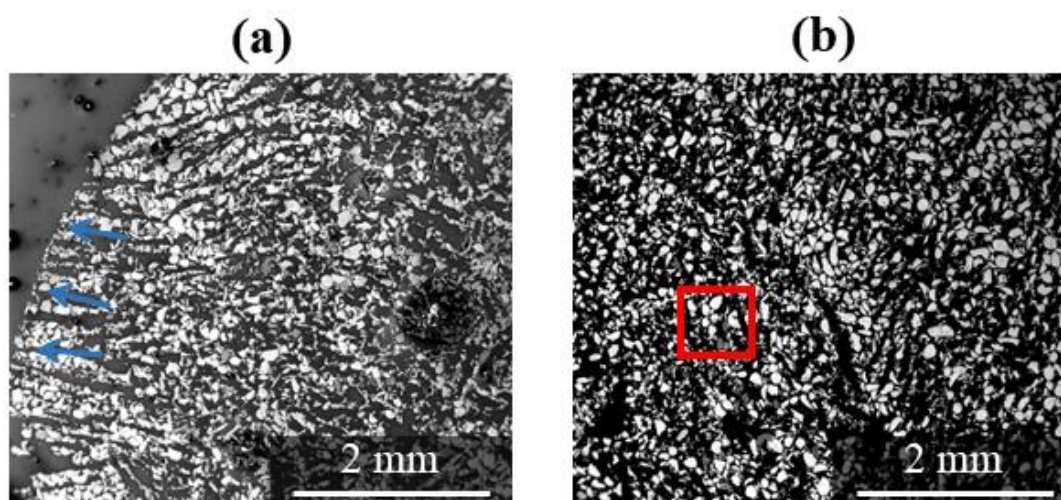


Figura 5.11: (a) corte transversal e (b) corte longitudinal de um dos scaffolds produzidos. As barras de escala representam 2 mm.

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 5.12.a é possível observar em maiores detalhes a região destacada em vermelho na Figura 5.11.b. A Tabela 5.4 mostra a composição química obtida por EDS e as respectivas fases observadas nas regiões destacadas da Figura 5.12.a. A Figura 5.12.b mostra em maiores detalhes a região dos pontos 3 e 4, enquanto Figura 5.12.c mostra a região dos pontos 5 e 6. A Figura 5.13 mostra um padrão de difração típico dos *scaffolds* produzidos. As principais fases detectadas por DRX e EDS foram a fase icosaédrica (*i*), ω -Al₇Cu₂Fe, τ -AlCu(Fe), α -Al e θ -Al₂Cu. Essa diversidade de fases encontradas mostra que os pós de alumínio e quasicristalino reagiram durante a etapa de sinterização. Um exemplo disso é a presença de ω , que no diagrama de fases ternário Al-Cu-Fe a 700 °C, é uma fase que se encontra entre *i* e α ⁽⁵⁾. A alta concentração de Cu encontrada na região 5 pode ser atribuída à presença da fase θ .

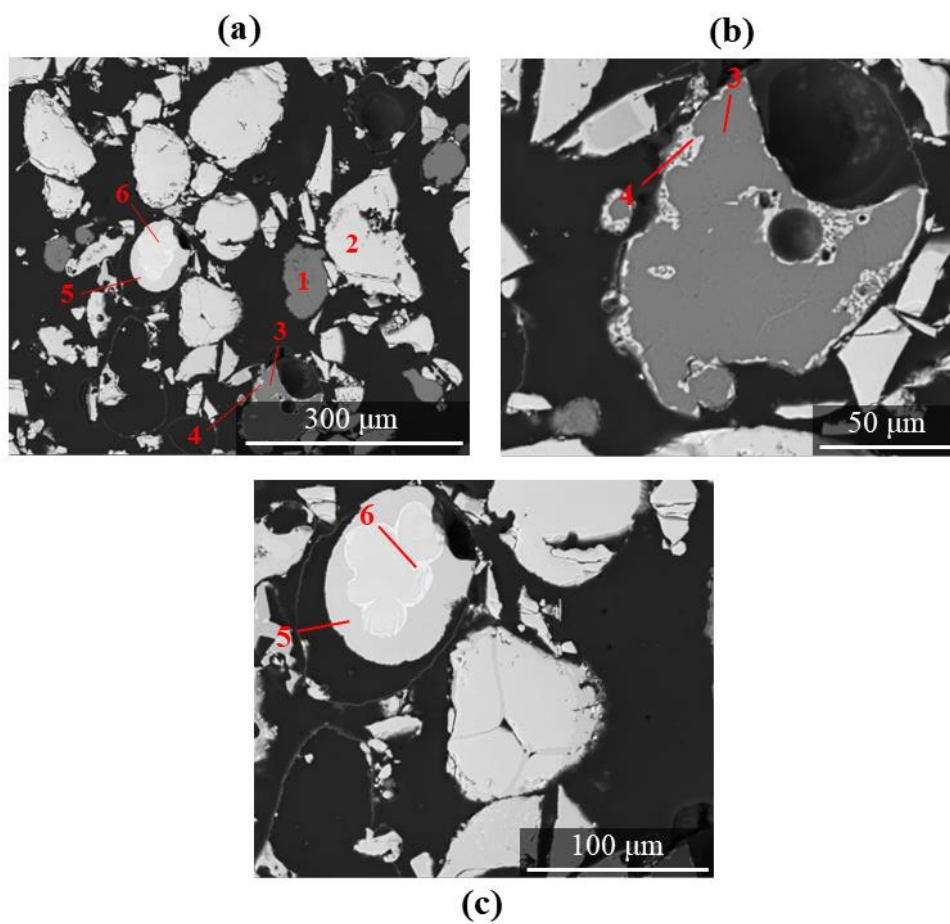


Figura 5.12: (a), (b) e (c) Micrografias em maiores detalhes da região destacada em vermelho da Figura 5.11.b. As barras de escala representam, respectivamente, 300, 50 e 100 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 5.4: Composição química e fases cristalinas observadas nas regiões destacadas da Figura 5.12.a.

Região	Fase	Elemento (%at)		
		Al	Cu	Fe
1	α	99,1	0,6	0,3
2	i	64,5	23,3	12,2
3	α	97,9	1,9	0,2
4	ω	73,2	20,6	6,2
5	θ	67,5	32,0	0,5
6	τ	52,0	47,2	0,8

Fonte: elaborado pelo autor.

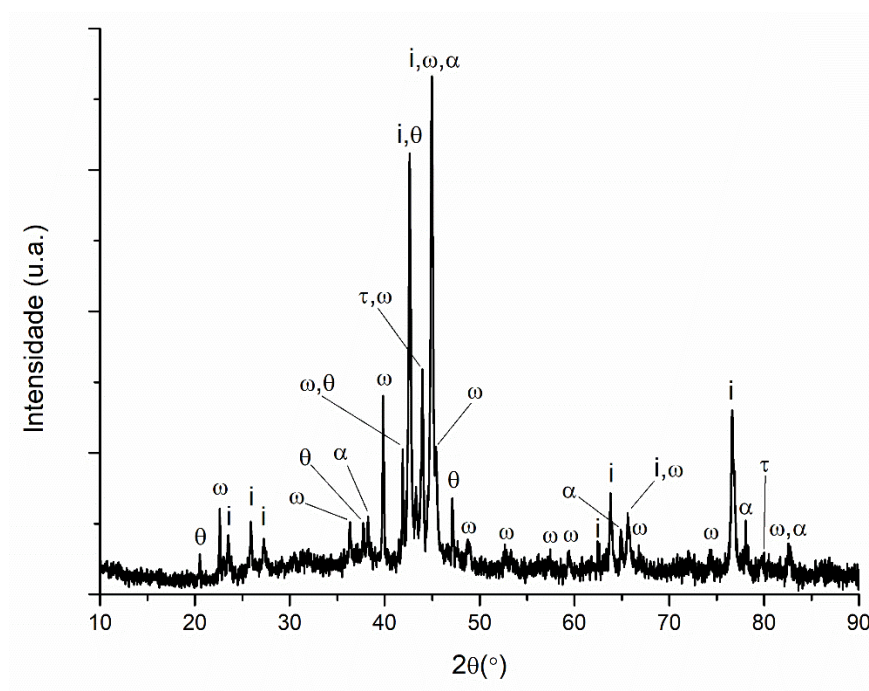


Figura 5.13: Padrão de difração típico dos scaffolds produzidos.

Fonte: elaborado pelo autor.

A montagem do dispositivo de *dynamic freeze-casting* desenvolvido neste trabalho desempenhou um papel fundamental no sucesso da obtenção de *scaffolds* porosos com poros abertos e interconectados. A configuração adaptada, com controle da direção de congelamento e geometria dos moldes, permitiu a solidificação direcionada da suspensão,

promovendo a formação de canais alinhados e conectados. Além disso, evitou a sedimentação das partículas durante a solidificação da suspensão, o que é um desafio comum em sistemas com partículas densas e/ou volumosas. Esse resultado evidencia que, além da formulação do material, a concepção e execução do sistema experimental foram determinantes para a eficácia do processo. A simplicidade e eficiência da montagem demonstram sua viabilidade para a produção controlada de *scaffolds*, com potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas.

A preparação de *scaffolds* com presença de fase quasicristalina, a partir do pó QC, abre novas possibilidades para utilizar esses materiais em uma variedade de aplicações. Dentre as aplicações, podemos citar: catálise, óptica, armazenamento de gás (energia), membranas, detecção e isolamento térmico. A rota de fabricação proposta no presente trabalho mostrou que é possível preparar amostras com porosidade superior a 60% e com poros homogêneos. Essa porosidade pode ser controlada ajustando-se alguns parâmetros do *dynamic freeze-casting*, como a preparação da suspensão (ex: fração volumétrica da carga sólida metálica, solvente utilizado) e as condições de congelamento (taxa de congelamento). Outra vantagem que podemos citar da rota escolhida foi o uso de produtos de baixa toxicidade e ambientalmente amigáveis, como água, ácido cítrico e PVA.

Essa estratégia pode trazer vários benefícios, incluindo na saúde e na segurança. Afinal, a utilização de produtos de baixa toxicidade reduz o risco dos trabalhadores de serem expostos a produtos químicos nocivos. Além disso, como muitos reagentes podem ser prejudiciais ao ambiente, isso pode causar problemas ao meio ambiente, causando poluição e perturbando ecossistemas. Vale também ressaltar a vantagem relacionada ao custo do processo, pois a água é um reagente extremamente mais barato do que outros produtos químicos utilizados. Dessa forma, as amostras obtidas no estudo usaram métodos sustentáveis.

5.4. Conclusões

Neste trabalho relatou-se pela primeira vez o uso da rota de produção *dynamic freeze-casting* para preparar *scaffolds* quasicristalinos, o que reforça o caráter inovador do trabalho. Pó de Al foi utilizado para promover sinterização assistida por fase líquida, otimizando a etapa de tratamento térmico. A porosidade total e tamanho médio dos poros dos *scaffolds* foram, respectivamente, $62.4 \pm 3.0\%$ e $67.3 \pm 28 \mu\text{m}$. Observou-se que os pós de QC e Al reagiram durante a etapa de sinterização, resultando em diferentes fases, incluindo a fase icosaédrica *i*-QC, τ -AlCu(Fe), ω -Al₇Cu₂Fe, θ -Al₂Cu e α -Al. As amostras preparadas apresentaram estruturas porosas homogêneas, devido à agitação constante da suspensão durante a etapa de congelamento, o que evitou a sedimentação das partículas metálicas. Esses materiais, que podem ser manuseados sem se desintegrar, podem ser usados em aplicações e de interesse tecnológico, como por exemplo como materiais para barreira térmica, dado sua baixa condutividade térmica, aliada à sua elevada porosidade. Entretanto, para serem utilizados como catalisadores, uma etapa de lixiviação é necessária. Como o pó QC Al_{62,5}Cu₂₅Fe_{12,5} (%at) apresentou baixa sinterabilidade, foi necessário utilizar o pó de Al para preparar a suspensão inicial. Como a lixiviação ataca preferencialmente as regiões ricas em Al, um processo de lixiviação possivelmente vai desintegrar o *scaffold* produzido, tornando agora um material particulado e não mais sólido. Com isso, surgiu a motivação para a segunda etapa desta Tese de Doutorado, onde buscou-se obter uma liga quasicristalina sólida com uma microestrutura composta por α -Al e QC. Com isso, a ideia foi que, mesmo que aplicando um processo de lixiviação, o material continuaria como um sólido e poderia ainda assim ser usado para aplicações envolvendo catálise.

6. Preparation of Porous Al-Cu-Fe-Cr Quasicrystalline Samples by Alkaline Leaching for Adsorption and Catalytic Applications

6.1. Introdução

Os quasicristais (QCs) são uma classe de materiais que apresentam estruturas com quasiperiodicidade translacional⁽¹⁾. Desde a sua descoberta por Daniel Shechtman⁽¹⁹⁾, os QCs ainda despertam grande interesse na comunidade científica devido às suas características estruturais e propriedades físicas únicas. Nas últimas quatro décadas, vários sistemas metálicos foram descobertos formando fases quasicristalinas, principalmente em ligas binárias, ternárias e quaternárias à base de alumínio. As fases quasicristalinas podem ser divididas em dois grupos: fases metaestáveis e estáveis⁽⁷⁾. Estas últimas podem ser obtidas por processos convencionais de fusão e solidificação, pois pertencem a diagramas de fases de equilíbrio. No entanto, a fragilidade intrínseca dos QCs limita significativamente sua ampla aplicação em componentes mecânicos^(5,6). Apesar dessa limitação, certas propriedades dos QCs, como seus altos valores de Dureza⁽⁴¹⁾, os tornam atraentes para diversas aplicações. Por exemplo: os QCs podem ser usadas como agentes de reforço quando incorporadas em uma matriz metálica, melhorando o desempenho dos materiais em vários contextos de engenharia^(7,38,40).

Outro grande potencial de aplicação dos QCs é em sistemas catalíticos. Isso se pode ser justificado por diversas razões, sendo a principal delas a frequente presença de elementos catalíticos ativos como Pd, Cu, Ni e Fe na composição química de fases quasicristalinas⁽⁶⁰⁾. Além disso, sua estrutura aperiódica, porém ordenada, fornece uma alta densidade de sítios ativos com propriedades eletrônicas e geométricas distintas que podem aumentar a adsorção, ativação e dessorção de reagentes⁽²⁰⁴⁾. Os QCs também exibem estabilidade estrutural em altas temperaturas e em ambientes corrosivos, tornando-os adequados para processos severos, como aplicações de hidrogenação e células a combustível^(5,25,48,49,205). Por último, a sua fragilidade inerente favorece a produção de partículas finas por moagem e fresagem⁽⁹⁾. A maior parte dos estudos que avalia a utilização dos QCs como catalisadores se concentrou na reforma a vapor de metanol^(8,44,52-54). Entretanto, a utilização dos QCs em sistema catalíticos não está restrita

à área energética. Mishra e colaboradores⁽¹²⁾, por exemplo, investigaram a redução do azul de metileno, um corante orgânico, utilizando a fase icosaédrica encontrada no sistema Al-Cu-Fe. É importante mencionar que uma etapa prévia de lixiviação alcalina é necessária para que os QCs sejam eficazes em aplicações catalíticas. Esse processo remove seletivamente o alumínio do material, eliminando a camada de óxido na superfície do QC e criando uma estrutura nanoporosa na superfície^(8,9,12,50,55,60,61). Embora a aplicação de estruturas porosas derivadas de QCs em áreas como a produção de hidrogênio e a degradação do azul de metileno tenha sido explorada em estudos limitados^(50,55), persiste uma lacuna significativa na pesquisa de materiais porosos multifuncionais de QCs que atuem simultaneamente como adsorventes e catalisadores no tratamento de poluentes orgânicos, incluindo corantes azo. Além disso, as condições de lixiviação e seu impacto na estrutura, carga superficial e desempenho não foram sistematicamente otimizados.

Um trabalho recente de Wolf e colaboradores⁽³⁹⁾ introduziu uma liga rica em Al-Cu-Fe-Cr contendo CQs decagonais estáveis e α -Al como fases primárias, oferecendo uma plataforma promissora para o ajuste estrutural e das propriedades catalíticas. Esta liga está na região rica em Al do sistema quaternário Al-Cu-Fe-Cr e pode ser produzida por processos de solidificação lenta (métodos metalúrgicos convencionais). É relevante mencionar que não é possível obter via solidificação uma microestrutura constituída pela fase quasicristalina icosaédrica e α -Al no sistema Al-Cu-Fe. Afinal, no diagrama ternário a fase ω -Al₇Cu₂Fe se encontra entre elas no equilíbrio termodinâmico. Neste contexto, o presente estudo apresenta um novo processo de lixiviação alcalina em uma etapa que modifica a porosidade e a reatividade superficial de ligas Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆ (% at.). Esse processo elimina a necessidade de pós-tratamentos em alta temperatura ou da adição de nanopartículas. Nossos resultados mostram que a alteração do tempo de lixiviação altera a microestrutura, a química da superfície e as propriedades eletrostáticas da liga. Essas propriedades permitem que a liga funcione como um adsorvente e um catalisador para a remoção e degradação do Vermelho Congo (VC), um corante azo frequentemente usado nas indústrias têxtil e de tintas⁽¹⁷³⁾. A amostra lixiviada por 30 minutos apresentou desempenho ótimo devido a uma combinação sinérgica de fases quasicristalinas retidas, carga superficial favorável e uma estrutura porosa. Este estudo integra sistemas de QC

projetados por fase com aplicações de remediação ambiental, facilitando o desenvolvimento de materiais reutilizáveis, gerenciáveis e multifuncionais.

6.2. Materiais e métodos

A Figura 6.1 abaixo mostra um fluxograma que apresenta a metodologia utilizada no trabalho. Em seguida, há uma descrição detalhada de cada uma das etapas.

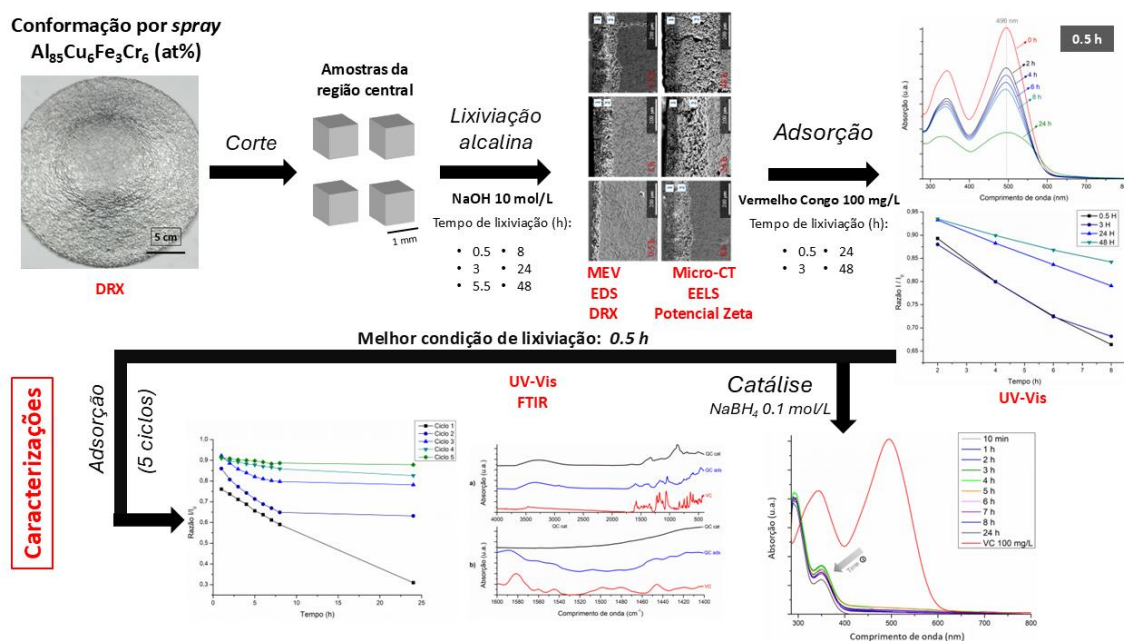


Figura 6.1: Fluxograma que mostra as etapas da metodologia do trabalho.

Fonte: elaborado pelo autor.

6.2.1. Produção da liga

A liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (%at.) usada nesse estudo foi fabricada por conformação por *spray* no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos⁽¹²⁵⁾. Esse método garante uma distribuição homogênea da fase quasicristalina e outros componentes microestruturais⁽²⁰⁶⁾. Cerca de 2 kg da liga foram produzidos em uma etapa única de fabricação através da fusão de elementos comercialmente puros (pureza maior que 99%) sob atmosfera de argônio a 1200 °C. Utilizou-se um bocal de 6 mm e um substrato de aço foi posicionado a 370 mm do bocal. O substrato de aço permaneceu sob constante agitação. Na Figura 6.2 abaixo é possível observar o depósito produzido. O

depósito foi então cortado em amostras cúbicas medindo aproximadamente 10 mm de cada lado. Amostras da região central do depósito foram usadas neste estudo. A composição química da liga (%at.) é exibida na Tabela 6.1.

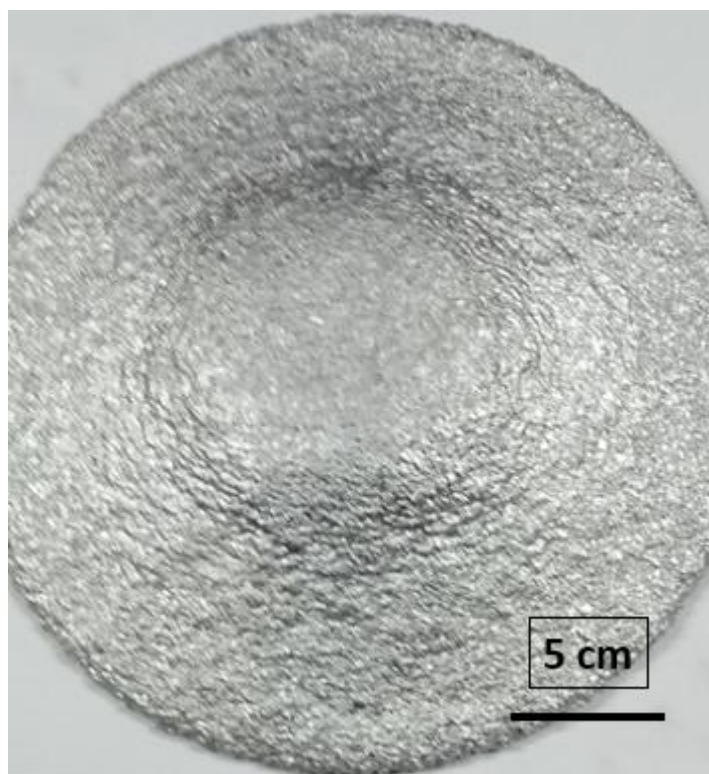


Figura 6.2: Depósito obtido por conformação por spray da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$.

Fonte: retirado de Wolf e colaboradores⁽¹²⁵⁾.

Tabela 6.1: Composição química da liga Al-Cu-Fe-Cr utilizada nesse estudo.

Elemento	Al	Cu	Fe	Cr
%at	85	6	3	6

Fonte: elaborado pelo autor.

6.2.2. Lixiviação alcalina

As amostras cúbicas foram lixiviadas em uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 10 mol/L (NaOH perolado, Synth, pureza maior que 98%) em diferentes períodos de tempo: 0.5 , 3, 5.5 , 8 , 24 e 48 horas. Utilizou-se 50 ml de solução por grama de material. Durante

a lixiviação, as amostras foram suspensas com um fio de náilon enquanto a solução era agitada à temperatura ambiente. Na Figura 6.3 é possível observar a (a) vista frontal e (b) vista paronômica do sistema. As amostras foram então enxaguadas com água deionizada Milli-Q e secas ao ar a 70 °C por 24 h.

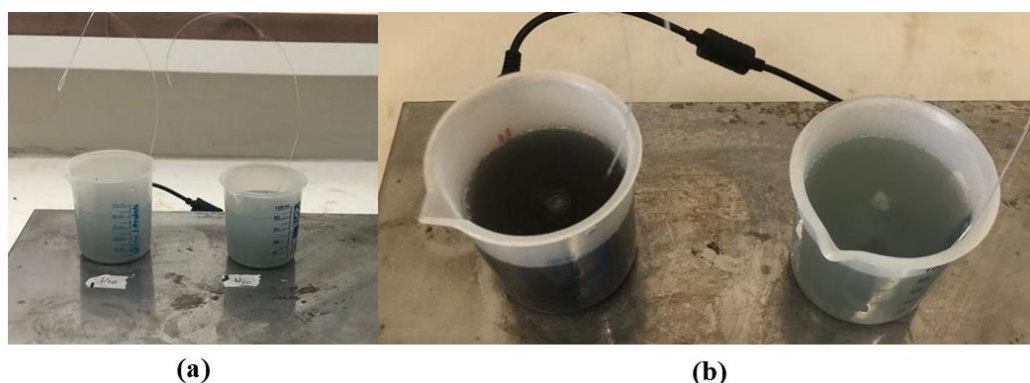


Figura 6.3: (a) Vista frontal e (b) vista superior da montagem para lixiviar as amostras.

Fonte: elaborado pelo autor.

6.2.3. Adsorção e catálise

Curva de calibração do Vermelho Congo

Uma solução estoque de Vermelho Congo (VC) foi preparada com uma concentração de 100 mg/L de água deionizada Milli-Q. Aliquotas de 4 ml foram analisadas por espectroscopia UV-vis. Os detalhes das condições da análise se encontram na seção 6.2.4. O VC possui duas bandas de absorção na região do UV-vis: em torno de 343 e 496 nm^(175,187-189). Essas bandas estão associadas a transições do tipo $\pi\text{-}\pi^*$ dos anéis aromáticos e $n\text{-}\pi^*$ dos pares de elétrons da ligação azo (-N=N-), respectivamente. Para montar a curva de calibração, mediu-se a absorbância do comprimento de onda (λ) de 496 nm das concentrações de 10 a 100 mg/L (passo de 10 mg/L) em triplicata. A diluição a partir da solução inicial foi realizada adicionando-se água deionizada. Nessa faixa de concentrações selecionadas, há uma relação linear entre a intensidade de absorção no pico mais intenso e a concentração das soluções. Dessa maneira, a proporção entre a razão de duas concentrações é igual a razão entre a intensidade de dois picos de absorção. Ou seja (equação 1):

$$\text{Eq. 1: } \frac{[C_d]}{[C_o]} = \frac{I_d}{I_o}$$

onde $[C_o]$ e $[C_d]$ representam a concentração da solução inicial e de uma solução diluída qualquer, respectivamente; I_o e I_d as intensidades dos picos de absorção de uma solução inicial e de uma solução diluída, respectivamente. Vale mencionar que o limite superior determinado experimentalmente da concentração de VC em uma solução aquosa detectável no aparelho utilizado no estudo foi cerca de 150 mg/L.

Adsorção

Para avaliar o efeito do tempo de lixiviação no potencial de adsorção das amostras, montou-se um sistema similar ao da Figura 6.3, em que as amostras lixiviadas foram submersas em soluções de VC. Para isso, avaliaram-se quatro tempos distintos de lixiviação: 0.5, 3, 24 e 48 horas. O tamanho das amostras e as condições de lixiviação foram descritos na seção anterior. Após o ataque químico, enxague e secagem e a lavagem, as amostras foram submersas em soluções de VC com concentrações de 100 mg/L, mantendo-se uma relação de 200 ml de solução por grama de material. Retirou-se alíquotas de 4 ml de cada uma das soluções nos seguintes tempos: 2, 4, 6, 8 e 24 horas.

A eficiência de remoção foi determinada por espectroscopia UV-Vis (Os detalhes das condições da análise se encontram na seção 6.2.4.), de acordo com a lei de Beer-Lambert. Utilizando a curva de calibração construída, calculou-se a concentração de VC nas alíquotas coletadas. Com base nas concentrações de VC em diferentes intervalos de tempo, a eficiência de remoção (%) foi determinada utilizando a equação (2):

$$\text{Eq. 2: } \text{Eficiência de remoção (\%)} = \left(\frac{[C_o] - [C_t]}{[C_o]} \right) \times 100\%$$

onde $[C_t]$ e $[C_d]$ representam a concentração de VC em uma alíquota coletada em um determinado período t .

A eficiência de remoção está intimamente relacionada à capacidade de adsorção de um material.

Reutilização do material como material adsorvente

Com o intuito de avaliar a eficiência de remoção do VC em mais de um ciclo, uma amostra foi lixiviada durante 30 minutos, nas mesmas condições descritas nas seções anteriores. Esse tempo de lixiviação foi escolhido por parecer otimizar as propriedades estruturais da liga de QC utilizada neste estudo. Após a etapa de ataque químico, enxague em água DI e secagem, a amostra foi submersa em uma solução VC com concentração de 100 mg/L, respeitando uma relação de 200 ml de solução por grama de material. Alíquotas de 4 ml de cada uma das soluções foram retiradas nos seguintes tempos: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 24 horas. Esse processo foi repetido mais quatro vezes. Entre cada ciclo, a amostra foi enxaguada em água DI e secada ao ar a 70 °C por 24 h.

Catálise

Para avaliar o potencial catalítico desses materiais, uma amostra de QC lixiviada por 30 min foi adicionada a uma solução aquosa de VC sob as mesmas condições acima. Adicionou-se à solução o agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4 , Aldrich, $\geq 98\%$) em excesso na concentração de 0.1 mol/L. Vale destacar que a concentração de VC é 1.43×10^{-4} mol/L. Alíquotas de 4 ml foram coletadas em vários intervalos de tempo (10 minutos, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 24 horas) e examinadas por espectroscopia UV-Vis. O sistema utilizado foi similar ao apresentado na Figura 6.3. Com o intuito de verificar se as ligações azo realmente foram quebradas, 3 amostras foram analisadas por FTIR: (i) pó de VC; (ii) QC-ads e (iii) QC-cat. A amostra QC-ads foi a solução com VC 100 mg/L que ficou em constante agitação por 24 horas com uma amostra quasicristalina lixiviada por 30 minutos. Essa solução passou por um processo de secagem ao ar a 80°C durante 72 horas. O material restante foi coletado e analisado por FTIR. As etapas de preparação da amostra QC-cat foram similares. Porém, no caso da última, o NaBH_4 (0.1 mol/L) foi adicionado à solução. Os detalhes das condições da análise se encontram na seção 6.2.4 a seguir.

6.2.4. Caracterização química e estrutural

Para a análise de DRX, utilizou-se o equipamento Philips-PANalytical PW 1710, com o uso de radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) e passo de 0.02°s^{-1} . Para as análises de MEV, o material particulado foi embutido, lixado até grana de 1200 e polido. Os ensaios de MEV, utilizou-se um microscópio Jeol JSM-6360, com uma tensão de aceleração de 15 kV. Nesse equipamento está acoplado um espectrômetro EDX da marca THERMO NORAN, modelo Quest, que foi utilizado para coletar os dados de EDS. As análises de Micro-CT foram realizadas em um sistema Bruker SkyScan 1174 a uma tensão de raios X de 50 kV, corrente de 800 μA e tempo de exposição de 5000 ms, utilizando um filtro de 1.0 mm de alumínio. O tamanho do pixel usado nos testes foi de 10.032 μm , com um passo de rotação de 0.7° e rotacionando em 360° as amostras. As amostras usadas nesses testes tinham aproximadamente 5 mm de espessura para garantir que os fótons de raios X pudessem penetrar toda a espessura. As imagens tridimensionais foram reconstruídas utilizando o software NRecon utilizando os seguintes parâmetros:

- *Smoothing* = 2;
- *Ring artifact correction* = 7;
- *Beam hardening correction* = 30%;
- *Minimum for CS to image conversion* = 0.004;
- *Maximum for CS to image conversion* = 0.4.

Os ensaios de espectroscopia UV-Vis foram conduzidos em um equipamento Shimadzu UV-2600, com um acessório de refletância difusa. A resolução foi de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ e a velocidade de varredura *slow*. A faixa analisada foi de 280 e 800 nm e água DI Milli-Q foi usada como referência. As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no equipamento marca Bruker, modelo Alpha II, no acessório de refletância total atenuada (ATR – Single point) com cristal de diamante. A faixa analisada foi de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão, utilizou-se o equipamento Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin com uma tensão de aceleração de 200 kV. Nesse equipamento está acoplado um sistema de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) Gatan Quantum. Também está

acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da marca Oxford Instruments. As amostras analisadas foram coletadas da região da amostra quasicristalina lixiviada por 30 minutos em solução 10 mol/L de NaOH. Posteriormente, as amostras foram cominuidas (maceração) e passaram por um processo de dispersão em ultrassom durante 20 minutos, em que o álcool isopropílico foi usado como reagente. Por último, o material foi depositado em um substrado (grade de cobre) para a análise. A coleta de dados de EELS foi realizada em uma faixa de 475 a 985 eV, com uma resolução de energia de 1,8 eV. Os espectros obtidos foram processados utilizando o software DigitalMicrograph®.

As medições do potencial zeta foram realizadas usando um analisador ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation) com o software Zeta Potential Analyzer (versão 5.59). Para a preparação da amostra, a região lixiviada foi removida mecanicamente, moída e suspensa em água deionizada. O espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi usado para determinar o tamanho médio das partículas usando o ZetaPALS Particle Sizing Software ver. 5.23. Imagens de micro-CT de alta resolução foram realizadas em amostras como fundidas, bem como em amostras lixiviadas por 30 min e 48 h, para avaliar a evolução dos poros. Espécimes retangulares medindo 10 mm de altura e aproximadamente 2,5 mm por 2,5 mm de seção transversal foram escaneados usando um scanner ZEISS Xradia Context microCT operado a 140 kV e 150 μ A, com um passo de rotação de 0,225 °, um tempo de exposição de 0,6 ms e uma resolução de voxel de 3,14 μ m. A reconstrução da imagem foi realizada usando o sistema de controle Reconstructor 16.1, e a quantificação da porosidade foi conduzida com o software Avizo Thermo Fisher 2023.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Liga *as cast*

A composição química da liga (%at.) é $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$. Na Figura 6.4 é possível observar as micrografias (MEV) do depósito obtido. As barras de escala representam (a) 200 μ m e (b) 50 μ m. Essas imagens revelam três características microestruturais distintas: (i)

partículas equiaxiais ou em forma de bastão correspondentes à fase quasicristalina decagonal (d-QC), (ii) uma matriz cinza escura, identificada como a solução sólida α -Al (rica em alumínio), e (iii) regiões brancas brilhantes atribuídas a fases intermetálicas, principalmente θ -Al₂Cu e ω -Al₇Cu₂Fe. Essas identificações de fase são consistentes com os resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), conforme podemos observar na Tabela 6.2, que mostra a composição química e as respectivas fases cristalinas observadas dos pontos numerados de 1 a 4 da Figura 6.4.b. É importante mencionar que o ponto 3 não pode ser atribuído a uma fase específica, mas a uma mistura de fases. Inferiu-se que os dados captados da região são da fase d e de fases enriquecidas em Cu (θ e ω). Esses resultados também são corroborados pelo padrão de difração típico da liga, conforme observado na Figura 6.5, e com as caracterizações detalhadas desse sistema de liga relatadas por Wolf et al.⁽¹²⁵⁾. Este estudo fornece informações estruturais abrangentes, incluindo dados de difração de elétrons que confirmam a simetria decagonal da fase QC e as morfologias distintas de cada fase constituinte. Ou seja, as micrografias MEV mostram que o processo de conformação por spray produz uma microestrutura multifásica refinada, com fases quasicristalinas e intermetálicas bem dispersas, incorporadas em uma matriz de alumínio. Essa matriz serve como precursora do material poroso produzido por lixiviação alcalina no presente estudo.

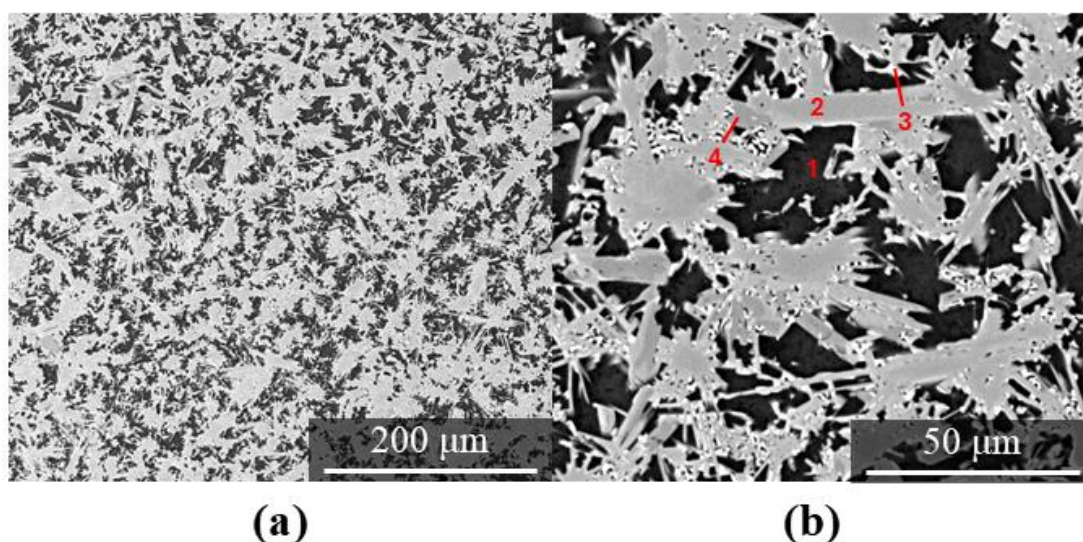


Figura 6.4: Micrografias obtidas do depósito obtido por conformação por spray da liga Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆. As barras de escala representam (a) 200 μ m e (b) 50 μ m.

Fonte: elaborado pelo autor.

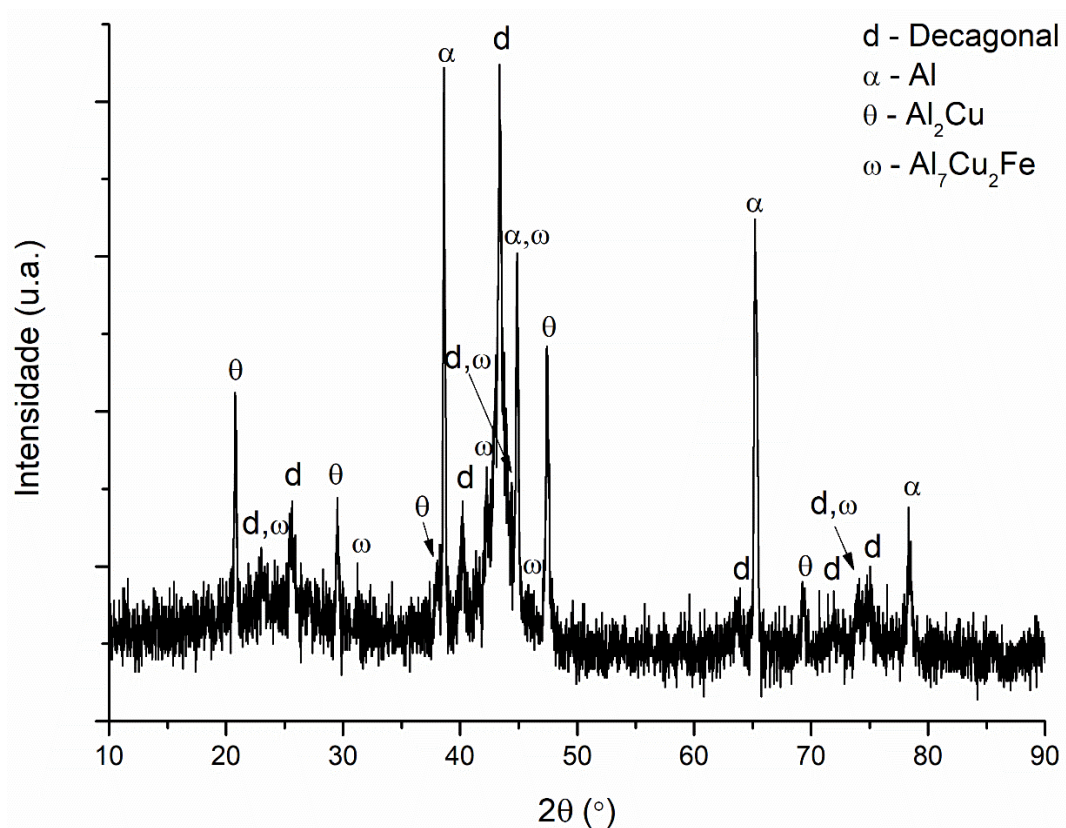


Figura 6.5: Padrão de difração de raios-X do depósito obtido por conformação por *spray* da liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$.

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.2: Composição química e fases cristalinas observadas nas regiões destacadas da Figura 6.4.b.

Região	Fase	Elemento (%at)			
		Al	Cu	Fe	Cr
1	α	97,4	1,9	0,2	0,50
2	d	79,9	3,7	5,3	11,1
3	Mistura de fases	75,4	21,6	1,0	2,0
4	d	79,9	2,3	4,4	13,4

Fonte: elaborado pelo autor.

6.3.2. Lixiviação alcalina

Após o corte do depósito, as superfícies das amostras ficaram planas e lisas. Após a etapa de ataque químico alcalino, observou-se mudanças significativas na morfologia da superfície: as amostras atacadas apresentaram um aumento em sua rugosidade e uma coloração mais escura. Com o intuito de investigar melhor essas alterações, uma amostra tratada por 48 horas foi analisada por micro-CT, conforme observado na Figura 6.6. Essa amostra analisada por Micro-CT foi menor que as demais utilizadas no trabalho, pois amostras muito espessas e/ou composta por elementos químicos pesados diminuem consideravelmente a transmissão dos raios-X através da amostra. Essas mudanças morfológicas são atribuídas à lixiviação seletiva de Al da liga à base de QC durante o tratamento alcalino, o que provavelmente cria vazios em microescala na liga, aumentando assim a área superficial geral⁽⁵⁵⁾. Esses resultados destacam a reatividade das ligas de QC sob condições alcalinas e podem ter implicações para aplicações onde as propriedades da superfície, como a atividade catalítica, são críticas.



Figura 6.6: Imagem de Micro-CT de uma amostra lixiviada em uma solução de NaOH 10 mol/L por 48 horas.

Fonte: elaborado pelo autor

A Figura 6.7 e a Figura 6.8 mostram imagens de MEV (elétrons secundários e elétrons retroespalhados, respectivamente) de amostras expostas à lixiviação por diferentes períodos. As barras de escala no canto inferior direito de cada uma das imagens representam 200 μm . Na Tabela 6.3 é possível observar a média de profundidade do ataque químico em função do tempo de lixiviação para as amostras. Os resultados revelam uma clara correlação entre a duração da lixiviação e a extensão da alteração da superfície, com exposições mais longas levando a um ataque químico progressivamente mais profundo. Essa tendência sugere um processo de dissolução dependente do tempo, consistente com a natureza progressiva das reações químicas em ambientes alcalinos. Conforme mostrado na Figura 6.7, a região lixiviada apresenta uma estrutura distinta de duas camadas: "Região 1", uma área mais escura próxima à superfície, e "Região 2", uma zona mais clara entre a "Região 1" e a matriz não afetada. Ambas as regiões estão marcadas na imagem. Na Figura 6.9 é possível observar em maiores detalhes a diferença entre essas duas regiões em uma das amostras. Esta é uma imagem de MEV de elétrons secundários da amostra lixiviada por 48 horas, onde a barra de escala representa 500 μm .

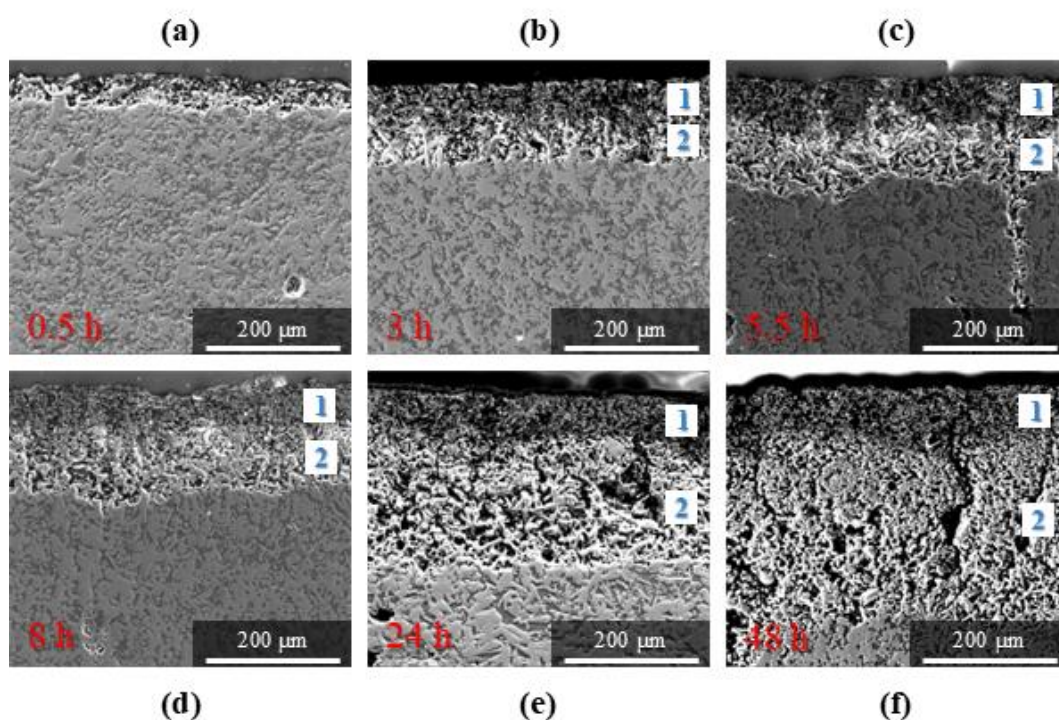


Figura 6.7: Imagens de MEV – elétrons secundários - das amostras lixiviadas por (a) 0.5, (b) 3, (c) 5.5, (d) 8, (e) 24 e (f) 48 horas. As barras de escala representam 200 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

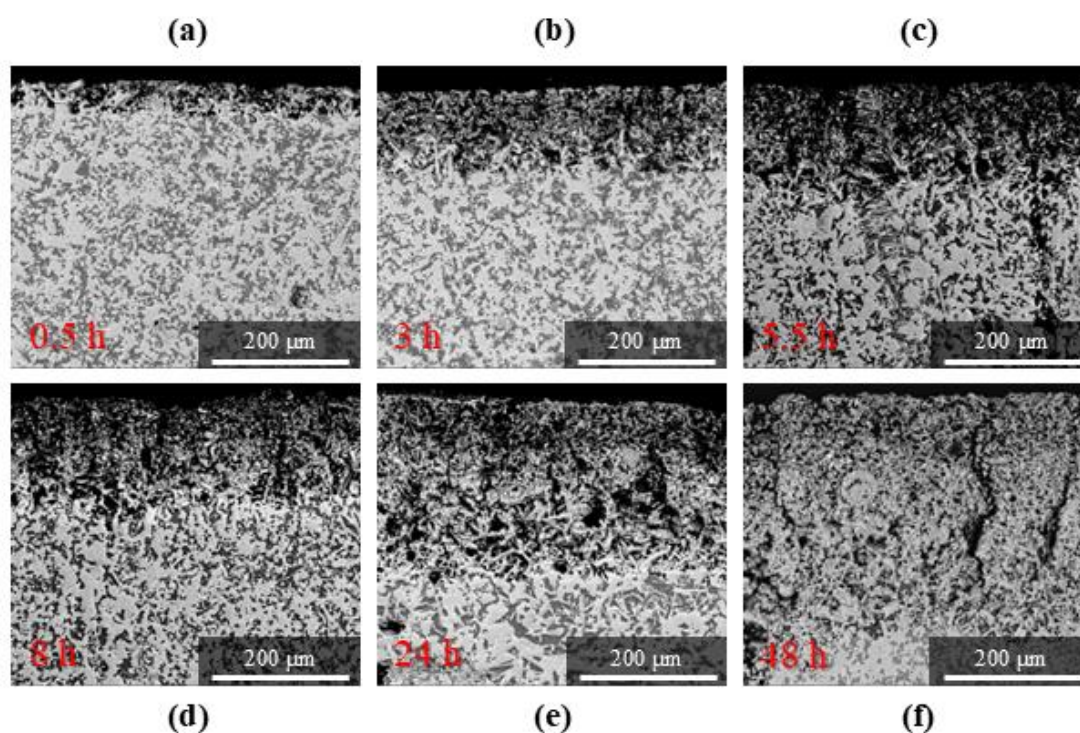


Figura 6.8: Imagens de MEV – elétrons retroespalhados - das amostras lixiviadas por (a) 0.5, (b) 3, (c) 5.5, (d) 8, (e) 24 e (f) 48 horas. As barras de escala representam 200 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.3: Profundidade do ataque químico em função do tempo de lixiviação.

Tempo de lixiviação (h)	Profundidade do ataque químico (μm)
0.5	37.8 ± 9.1
3	111.4 ± 8.8
5.5	153.1 ± 10.2
8	155.1 ± 11.0
24	252.3 ± 15.3
48	376.4 ± 40.0

Fonte: elaborado pelo autor.

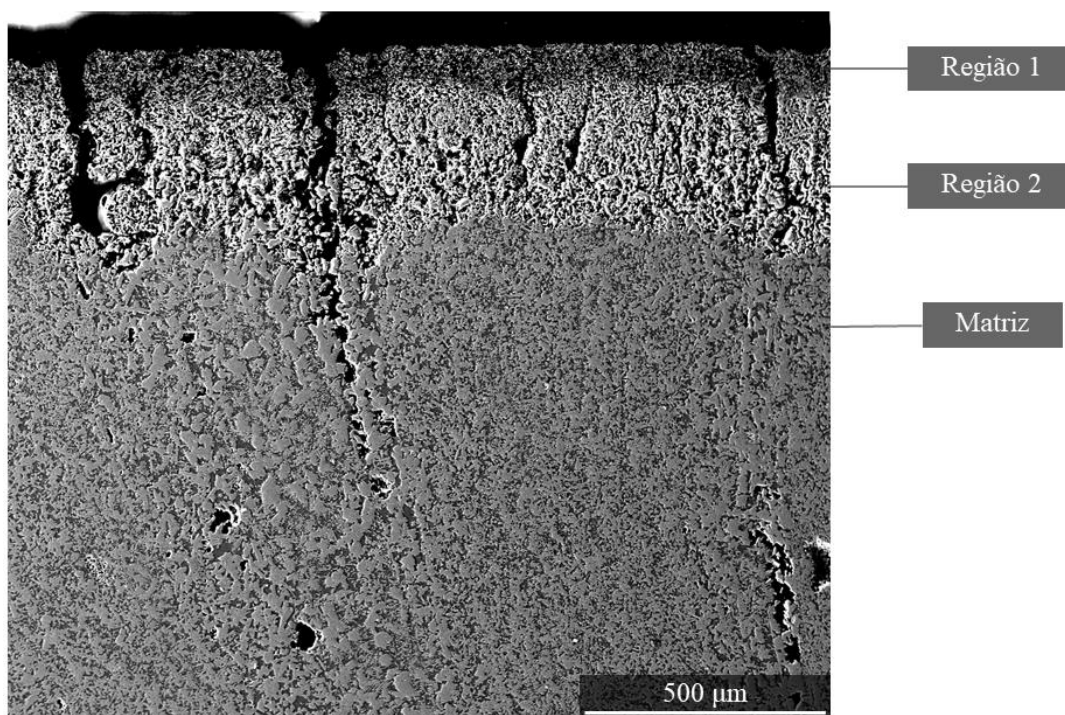


Figura 6.9: Imagem de MEV – elétrons secundários - de uma amostra lixiviada por 48 horas. A barra de escala representa 500 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

Para investigar melhor as diferenças químicas entre essas regiões, foram realizadas medições de EDS. As composições químicas (%at.) da "Região 1" e da "Região 2" são mostradas na Figura 6.10, e suas composições químicas médias estão resumidas na Tabela 6.4. Esses resultados representam as composições médias em várias amostras lixiviadas por 3 h ou mais; para a amostra lixiviada por 0,5 hora, apenas a Região 1 estava presente e foi analisada. Essa identificação foi baseada em duas observações principais: (i) a ausência de um contraste tonal ou composicional distinto, que distingue duas regiões distintas em amostras com tempos de lixiviação mais longos, e (ii) a grande similaridade de sua composição elementar com a da região 1 nas demais amostras. Vale mencionar que, em todas as amostras, os resultados de EDS na região da matriz ficaram próximos da composição nominal da liga.

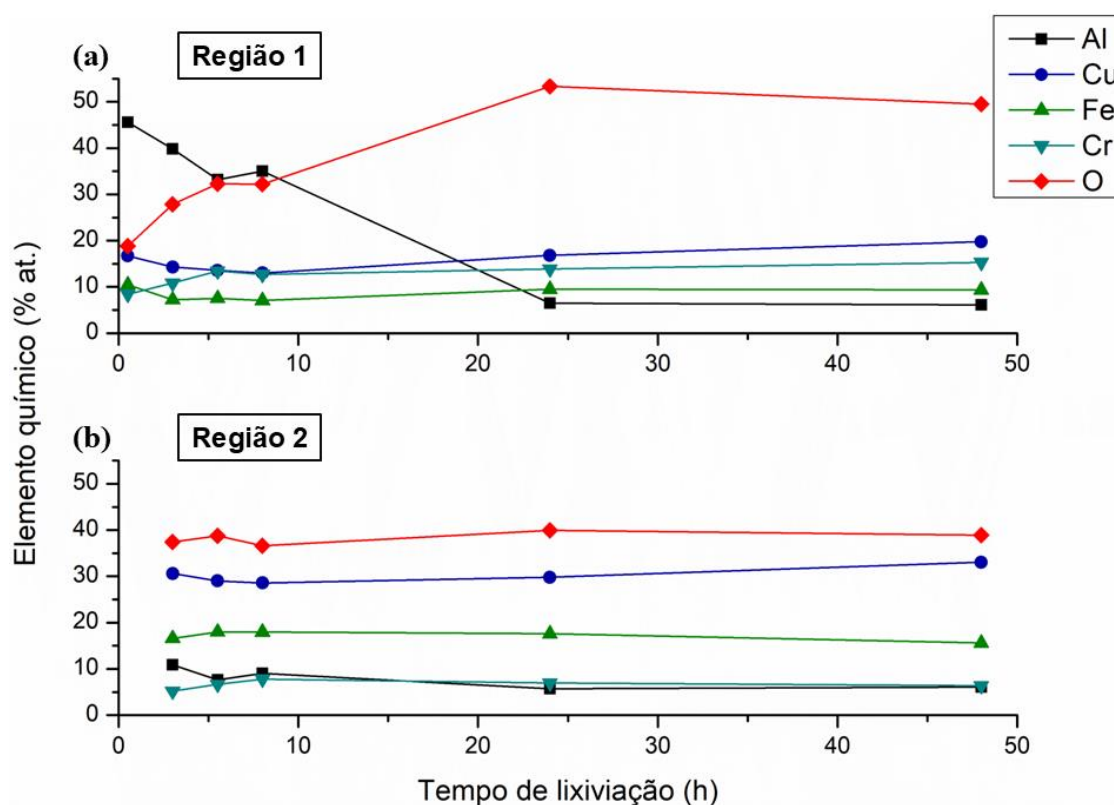


Figura 6.10: Composição química (%at.) da (a) região 1 e (b) região 2 das amostras atacadas por diferentes períodos.

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6.4: Composição química média (%at) das regiões 1 e 2 das amostras lixiviadas em diferentes períodos.

	Elemento químico (%at)				
	Al	Cu	Fe	Cr	O
Região 1	7.9 ± 2.2	30.2 ± 1.8	17.1 ± 1.0	6.6 ± 1.0	38.3 ± 1.3
Região 2	27.7 ± 17.1	15.7 ± 2.5	8.5 ± 1.4	12.4 ± 2.4	35.7 ± 13.2

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados da Figura 6.10 e da Tabela 6.4 indicam um aumento significativo nos teores de oxigênio nas regiões atacadas. Este comportamento pode ser atribuído ao fato da lixiviação ser um processo de oxidação que ocorre em duas etapas: (i) quimissorções de oxigênio e (ii) formação de uma fina camada de óxido na superfície⁽⁵⁵⁾. Em um estudo realizado por Mishra e colaboradores⁽⁶⁴⁾ em uma liga do sistema Al-Cu-Fe, os autores

verificaram que a cinética de dissolução do Al é relativamente alta em comparação com outros elementos. Ura-Binczyk e colaboradores⁽²⁰⁷⁾ também observaram esse fenômeno em ligas dos sistemas Al-Cr-Fe e Al-Cu-Fe-Cr. Yadav e colaboradores⁽⁶¹⁾ avaliaram o efeito da lixiviação de NaOH em amostras quasicristalinas do sistema Al-Cu-Fe. Neste estudo, os autores verificaram que, após a lavagem das superfícies lixiviadas com metanol e água, a maioria dos precipitados de óxido de Al foram removidos. Ou seja, os resultados da Figura 6.10 e da Tabela 6.4 são corroborados por resultados relatados anteriormente na literatura e são consistentes com a redução drástica nos níveis de Al.

Esses resultados sugerem que durante a lixiviação alcalina, duas regiões quimicamente distintas se formam: a Região 1 próxima à superfície e a Região 2 abaixo dela. Isso ocorre devido à microestrutura heterogênea da liga e à dissolução preferencial do alumínio na solução de hidróxido de sódio. A fase α -Al, rica em alumínio, é significativamente mais reativa e se dissolve mais facilmente do que as fases quasicristalinas e intermetálicas circundantes. Isso leva ao desenvolvimento de uma camada externa (Região 1) altamente modificada, exibindo porosidade aumentada e conteúdo elevado de oxigênio devido à formação de óxidos e hidróxidos de Al, Cu, Fe e Cr. À medida que a lixiviação progride, a solução alcalina penetra gradualmente mais profundamente, reagindo com zonas ricas em alumínio no subsolo e formando a Região 2. Embora a Região 2 seja afetada pelo processo de lixiviação, ela geralmente retém mais da microestrutura original e exibe porosidade e níveis de oxidação mais baixos do que a Região 1. Essa clara distinção entre as duas camadas destaca a natureza limitada à difusão e dependente da composição do mecanismo de lixiviação alcalina.

Além de induzir mudanças morfológicas, a lixiviação alcalina afetou significativamente a porosidade das amostras. Conforme mostrado na Tabela 6.5, a porosidade total aumentou de 7,2% na condição de fundição para 10,9% após 0,5 h de lixiviação e para 36,2% após 48 h. Esse aumento confirma que o processo de lixiviação gera vazios ao dissolver seletivamente fases ricas em alumínio, particularmente perto da superfície. Como esperado, a análise de micro-CT de alta resolução revelou que a porosidade da superfície aumentou com tempos de lixiviação mais longos. A amostra lixiviada por 48 h exibiu porosidade de superfície substancialmente maior do que a amostra lixiviada por

apenas 0,5 h, devido à exposição prolongada à solução alcalina, que promove dissolução mais profunda do alumínio e a formação de poros superficiais. Embora poros grandes (até 105 μm) tenham sido detectados em todas as amostras, eles eram extremamente raros, representando menos de 0,1% da população total de poros. Em contraste, mais de 93% dos poros apresentaram diâmetros menores que 20 μm . Esses achados demonstram que a lixiviação alcalina não apenas aumenta a porosidade geral, mas também modifica a estrutura interna dos poros de forma dependente do tempo.

Tabela 6.5: Quantificação por Micro-CT da porosidade e do tamanho dos poros em amostras fundida (*as cast*) e lixiviadas.

Amostra	Porosidade total (%)	Tamanho médio dos poros (μm)
<i>As Cast</i>	7,2	$6,91 \pm 8,11$
Lixiviada por 0,5 h	10,9	$9,97 \pm 10,77$
Lixiviada por 48 h	36,2	$7,49 \pm 5,7$

Fonte: elaborado pelo autor.

Análises adicionais de DRX foram conduzidas nas amostras lixiviadas para investigar a evolução estrutural durante o tratamento alcalino. O padrão de DRX da amostra lixiviada por 30 min ilustrado em azul na Figura 6.11 mostra que os picos característicos da fase quasicristalina decagonal são visíveis, confirmando a notável estabilidade dessa fase sob as condições de lixiviação aplicadas. Em contraste, os picos correspondentes à fase $\alpha\text{-Al}$ e às outras fases intermetálicas que eram proeminentes na amostra fundida foram significativamente reduzidos ou completamente ausentes após a lixiviação. Essa descoberta corrobora a conclusão de que as fases ricas em alumínio se dissolvem mais rapidamente nos estágios iniciais da lixiviação alcalina. Além disso, a formação de vários óxidos e hidróxidos dos elementos constituintes (Al, Cu, Fe e Cr) foi indicada pelo aparecimento de picos mais amplos. O padrão de DRX da amostra lixiviada por 48 h em vermelho na mesma figura mostrou a ausência de todos os picos associados à fase QC decagonal original ou a quaisquer fases metálicas remanescentes. Em vez disso, foram detectados apenas picos associados aos óxidos e hidróxidos de Al, Cu, Fe e Cr. Esse comportamento demonstra que a exposição prolongada a um ambiente alcalino causa extensas alterações estruturais e a formação de uma densa camada de óxido/hidróxido.

Acredita-se que essa densa camada superficial bloqueie os sítios catalíticos e de adsorção ativos. Isso explica o declínio observado no desempenho ao longo de longos tempos de lixiviação, conforme será discutido na seção 6.3.3.

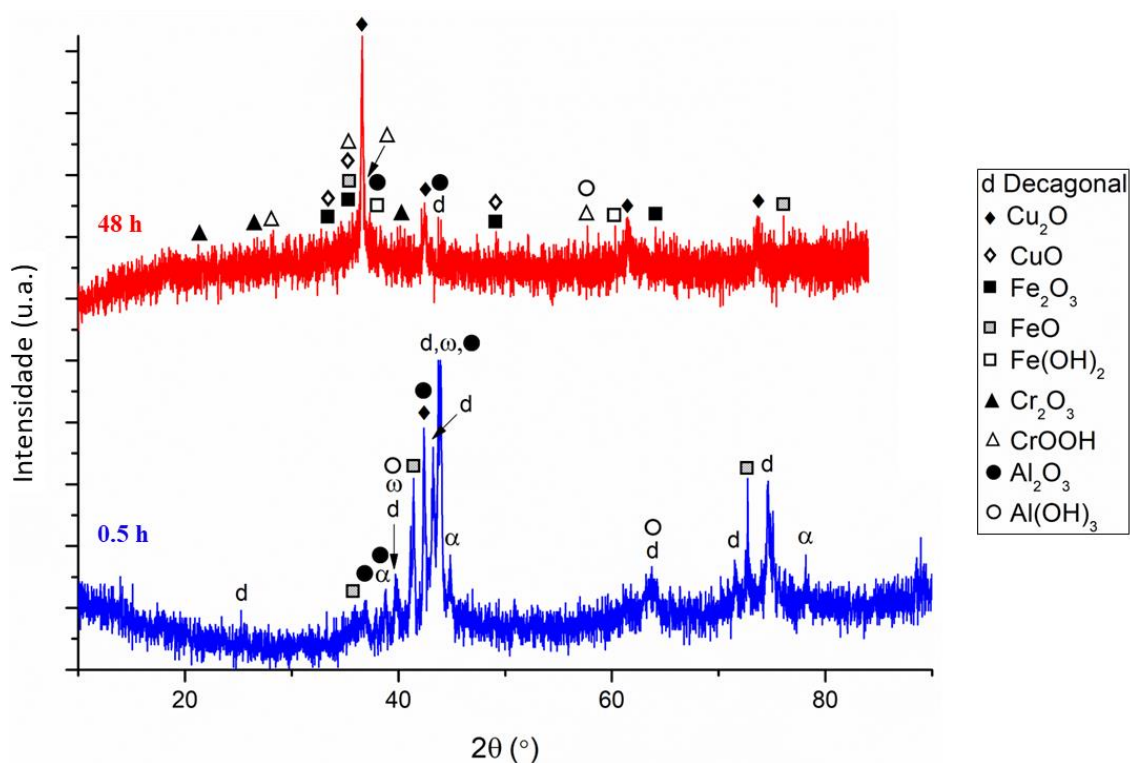


Figura 6.11: Padrão de DRX das amostras lixiviadas por 30 min (azul) e 48 h (vermelho).

Fonte: elaborado pelo autor.

Com o intuito de verificar quais elementos químicos reagiram com o NaOH durante a etapa de lixiviação, utilizou-se a técnica de EELS. A Figura 6.12 abaixo exibe a região analisada, observada em modo de campo escuro usando uma configuração MET, onde a barra de escala representa 2 μm . Quatro partículas diferentes, removidas da região lixiviada de uma amostra atacada por 0.5 hora, foram selecionadas para exame detalhado usando análise EDS e EELS. As partículas selecionadas estão indicadas na imagem. Os resultados de EDS confirmaram a presença de Al, Fe, Cr e O em todas as partículas analisadas. Deve-se notar que a amostra foi colocada em uma grade de Cu para análise MET; no entanto, os sinais de Cu foram excluídos da análise EDS para evitar interferência e garantir a interpretação precisa da composição intrínseca da amostra. Em todas as

partículas, os resultados de EDS indicaram a presença de Al, Fe, Cr e O. É importante mencionar que, como o material lixiviado e macerado foi depositado em uma grade de Cu, os resultados de EDS não levaram o Cu em consideração. A Figura 6.13 apresenta os espectros EELS correspondentes às partículas destacadas na Figura 6.12. Os espectros revelam comportamento químico uniforme, exibindo características consistentes em todas as regiões analisadas. O pico de perda de energia em 532 eV sugere a presença de O^{2-} (208–210), indicando a formação de espécies de óxido durante o processo de lixiviação. Os picos em 575 eV e 584 eV são atribuídos ao Cr^{3+} , confirmando a oxidação do cromo ao seu estado trivalente^(210,211). Da mesma forma, os picos em 708 eV e 721 eV são característicos do Fe^{3+} , indicando a oxidação do ferro à sua forma trivalente^(211–213). Os picos em 931 eV e 951 eV reforçam ainda mais a presença de Cu^+/Cu^{2+} , reforçando a oxidação do cobre^(211,214–216).

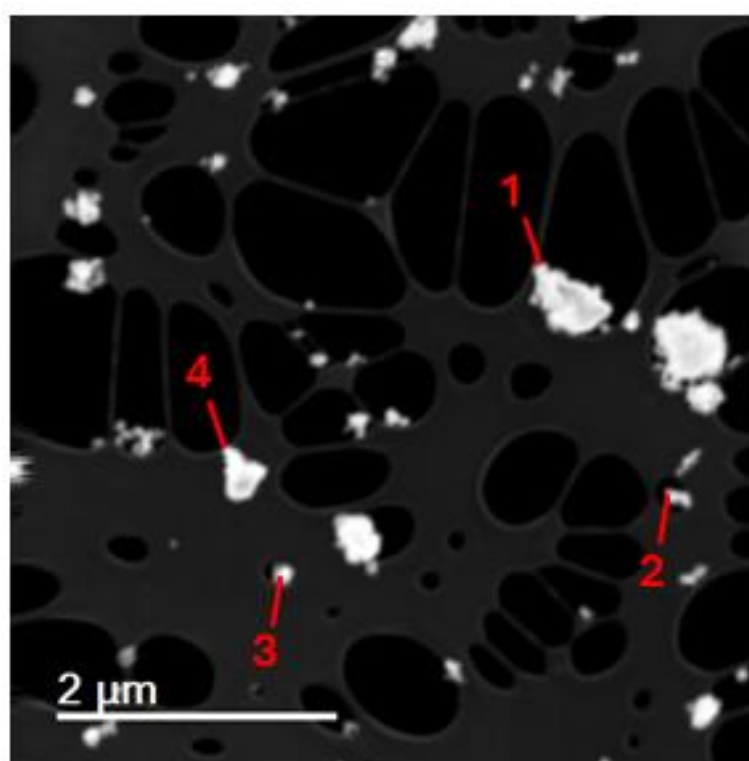


Figura 6.12: Região do material lixiviado e macerado analisada no microscópio eletrônico de transmissão (campo escuro). As quatro partículas analisadas por EELS e EDS estão indicadas. A barra de escala representa 2 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

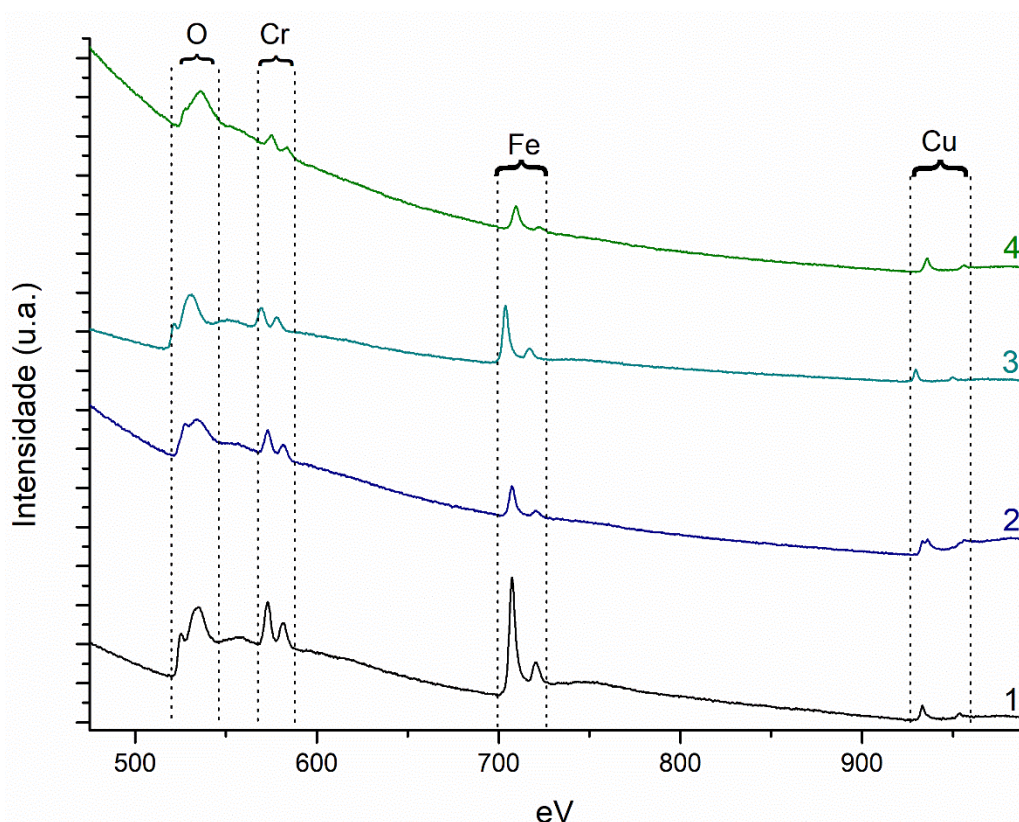


Figura 6.13: EELS das partículas destacadas na Figura 6.12.

Fonte: elaborado pelo autor.

É importante mencionar que as regiões de perda de energia associadas ao Al estão fora da faixa de espectral examinada, impedindo a detecção direta de transições relacionadas ao Al neste estudo. No entanto, a presença de Al nos resultados de EDS, combinada com a oxidação observada de Cu, Fe e Cr, sugere fortemente que todos os elementos metálicos na liga reagiram com NaOH durante a lixiviação. Essa reação provavelmente resultou na dissolução do Al e na formação de espécies oxidadas de Cu, Fe e Cr, que são conhecidas por contribuir para a formação de sítios catalíticos ativos⁽¹²⁾. Esses resultados fornecem informações relevantes sobre as transformações químicas que ocorrem durante a lixiviação alcalina. A oxidação de Cu, Fe e Cr, juntamente com a dissolução inferida de Al, destaca a interação complexa entre os constituintes da liga e o ambiente alcalino. As modificações superficiais resultantes, incluindo a formação de espécies de óxido e a exposição de sítios ativos, são provavelmente responsáveis pelas propriedades catalíticas aprimoradas observadas no material lixiviado, como mostrado na

seção 6.3.3. Isso destaca o potencial da lixiviação alcalina como um método de modificador químico das superfícies de ligas de QC.

Além de alterar quimicamente a superfície de ligas QCs, a lixiviação é um método eficiente que cria uma estrutura nanoporosa e expõe nanopartículas metálicas na superfície do material^(50,55,64). No caso do material utilizado no estudo, a etapa de ataque químico também cria macroporos no material. Afinal, conforme mencionado anteriormente, as principais fases presentes na microestrutura do material são Al- α , o QC decagonal – d e compostos intermetálicos (θ e ω). Dessa maneira, a lixiviação remove o alumínio presente nessas fases. Como α é composto basicamente por alumínio, dentre as fases atacadas, α é o principal componente removido da estrutura. Isso pode ser verificado na Figura 6.14, que mostra as imagens de MEV de (a) elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários de uma amostra atacada por 8 horas, onde as barras de escala representam 200 μm . Conforme podemos observar, a região porosa da superfície é originária principalmente da fase α (cinza escura) em ambas as imagens. Ou seja, o “esqueleto” remanescente no local atacado (regiões 1 e 2) são provenientes dos compostos intermetálicos e do QC.

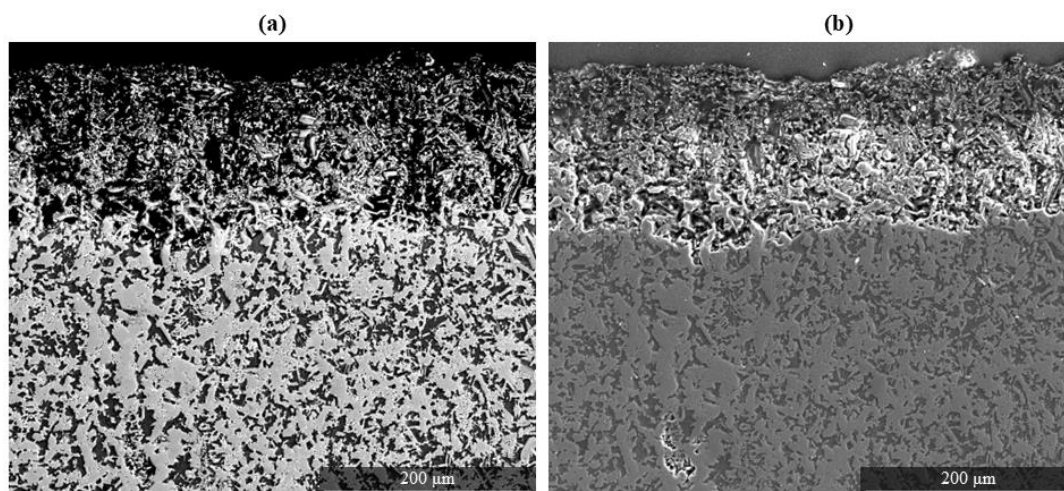


Figura 6.14: Imagens de MEV (a) BEI e (b) SEI de uma amostra lixiviada por 8 horas. As barras de escala representam 200 μm .

Fonte: elaborado pelo autor.

6.3.3. Adsorção e catálise

Curva de calibração

Na Figura 6.15 é possível observar as médias das análises de UV-vis para cada uma das concentrações selecionadas. É possível observar que o pico em torno de 496 nm é o pico mais intenso. Além disso, nessa faixa de concentrações selecionadas, há uma relação linear entre a intensidade de absorção no pico mais intenso e a concentração das soluções. Para o VC utilizado no estudo, a curva que relaciona a absorção (y) com a concentração de VC (x) é dada pela equação 2 abaixo. O alto valor de R^2 mostra que a função matemática descreve adequadamente o fenômeno analisado.

$$\text{Eq. 2: } y = 0.02785 x + 0.02281$$

$$R^2 = 0.9995$$

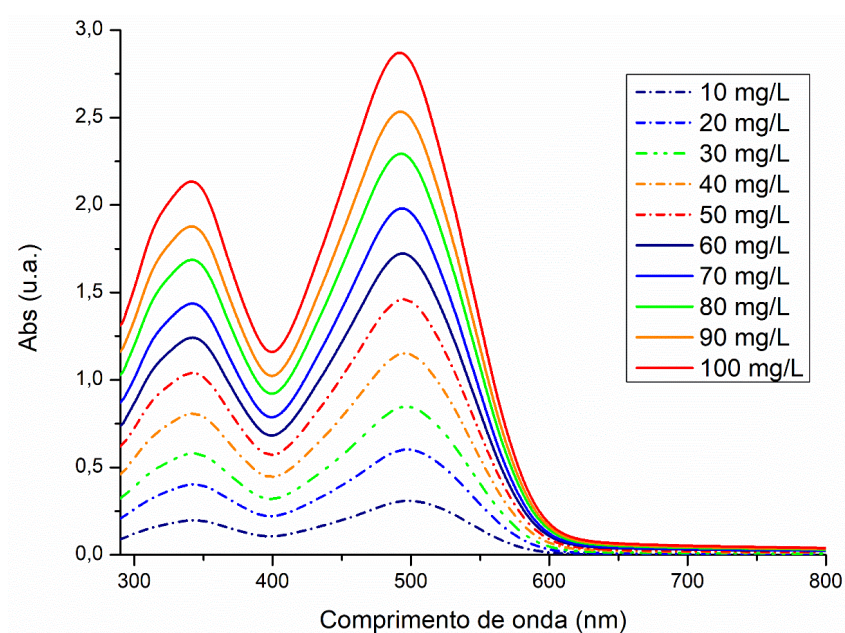


Figura 6.15: Curvas de calibração UV-vis do VC para as concentrações selecionadas, mostrando a intensidade de absorção por comprimento de onda.

Fonte: elaborado pelo autor.

Adsorção

A Figura 6.16 mostra os espectros de UV-Vis obtidos em diferentes intervalos de tempo de contato com a solução de VC, para uma amostra QC lixiviada por 30 minutos em

NaOH. Conforme podemos observar, as bandas de absorção centradas em torno de 343 e 496 nm reduzem significativamente após a interação com a amostra lixiviada. Além disso, há pequenos deslocamentos dos picos para valores um pouco inferiores (cerca de 2 nm). Kamal e colaboradores⁽¹⁷⁹⁾ relataram um comportamento semelhante em um estudo de degradação de VC, atribuindo esse deslocamento à adsorção de VC em nanopartículas de cobre incorporadas em uma matriz de quitosana. Os resultados para a amostra lixiviada por 30 min são consistentes com os das outras amostras lixiviadas por períodos mais longos. A principal diferença é que a amostra lixiviada por 30 minutos apresentou maior eficiência de remoção, ou seja, uma maior capacidade de adsorção.

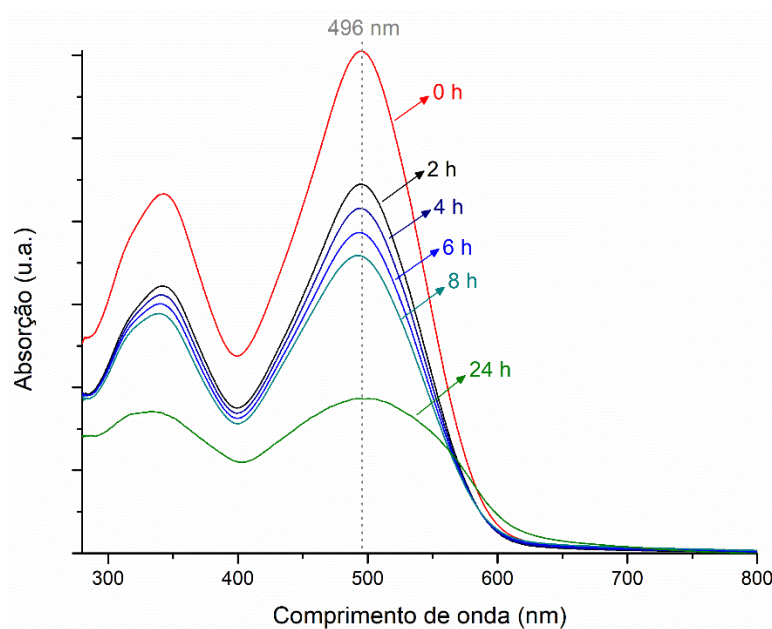


Figura 6.16: Espectros UV-Vis de alíquotas retiradas em diferentes intervalos de tempo da solução de VC em contato com uma amostra QC lixiviada por 30 min.

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme mencionado anteriormente, a eficiência de remoção das amostras foi avaliada usando a razão entre as intensidades de absorbância dessas duas bandas, conforme expresso na equação 1. A Figura 6.17 mostra essa razão para amostras lixiviadas em NaOH por tempos diferentes. Pode-se observar que, em tempos de lixiviação mais curtos, as concentrações de VC na solução foram menores no mesmo período, indicando uma maior capacidade de adsorção das amostras. Vale mencionar que testes preliminares (concentração de VC de 150 mg/L) também indicaram um maior potencial de adsorção

para menores tempos de lixiviação. Dois sistemas de controle também foram examinados, (i) uma solução de VC sem amostra e (ii) uma solução de VC com uma amostra de QC não lixiviada. Em ambos os casos, em comparação com a solução original, nenhuma mudança significativa na intensidade das bandas de absorção foi observada. A Figura 6.18 mostra os espectros UV-Vis da solução de VC e da alíquota coletada 24 horas após a imersão na solução de VC da liga QC que não passou pela etapa prévia de lixiviação. Esses resultados enfatizam a necessidade de lixiviar as amostras de QC para adsorver o corante. É importante notar que, uma vez que nenhuma mudança significativa foi observada nas bandas em 343 nm e 496 nm, o processo pode ser atribuído à adsorção em vez da degradação catalítica do VC. Após 24 h de imersão em soluções de VC, todas as amostras lixiviadas apresentaram pequenos cristais de VC em suas superfícies, conforme ilustrado na Figura 6.19. Nessa imagem, temos duas amostras que foram lixiviadas por 30 minutos na solução de NaOH. A amostra da esquerda foi submersa durante 24 horas em uma solução de VC (100 mg/L), já a da direita não. Após 24 h de imersão em soluções de VC, todas as amostras apresentaram pequenos cristais de VC em suas superfícies.

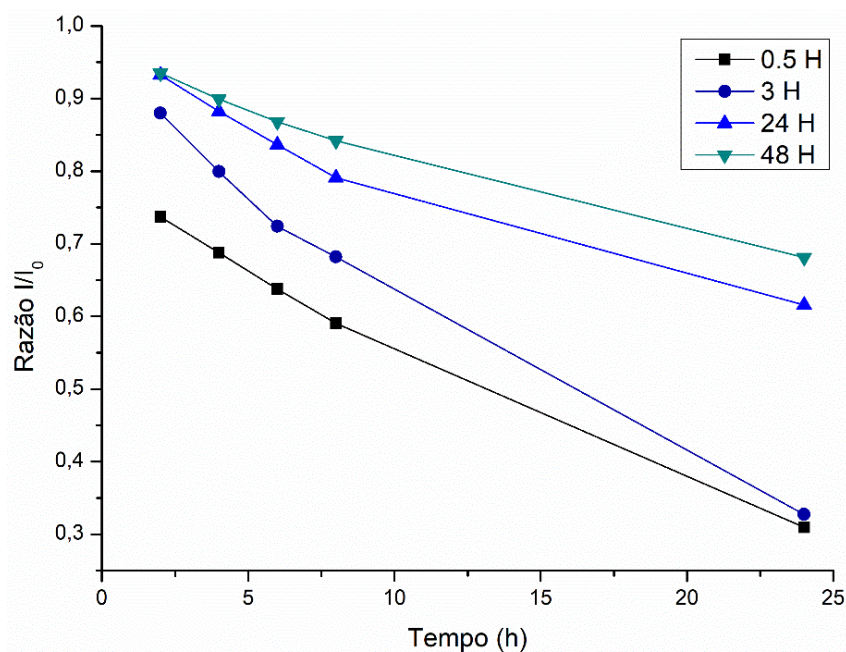


Figura 6.17: Razão entre I e I_0 na região em torno de 496 nm das amostras lixiviadas em NaOH por tempos diferentes (0,5, 3, 24 e 48 horas).

Fonte: elaborado pelo autor.

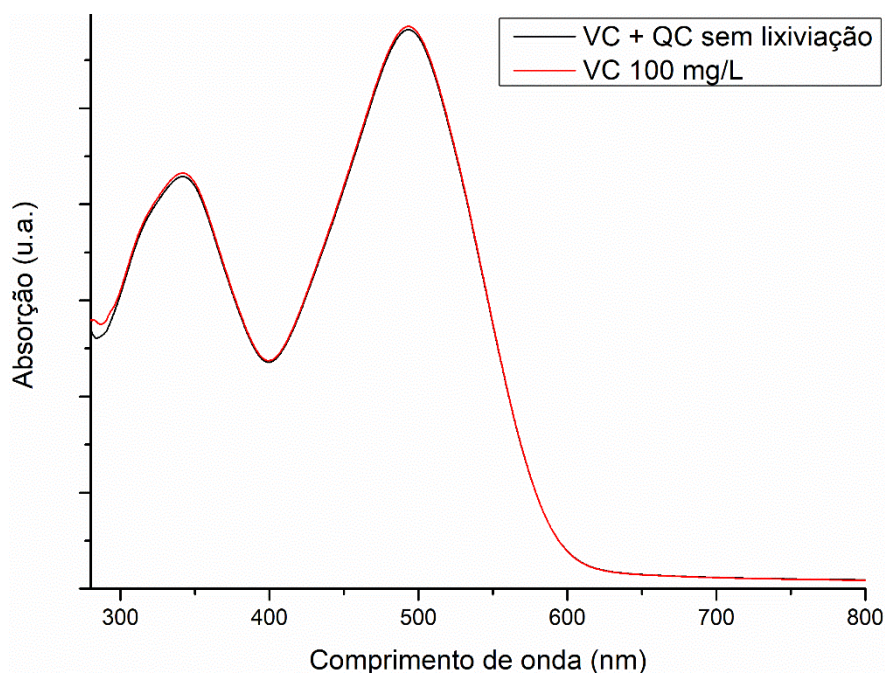


Figura 6.18: Espectros UV-Vis da solução de VC e da alíquota coletada 24 horas após a imersão na solução de VC da liga QC que não passou pela etapa prévia de lixiviação.

Fonte: elaborado pelo autor.



Figura 6.19: Amostras cortadas a partir do depósito de $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ e lixiviadas por 30 minutos em uma solução de NaOH (10 mol/L). A amostra da esquerda passou por uma etapa adicional de imersão em uma solução de VC (100 mg/L) durante 24 horas.

Fonte: elaborado pelo autor.

A amostra lixiviada por 0,5 hora foi a mais eficaz entre as condições estudadas, atingindo uma eficiência de remoção de CR de cerca de 70%, após 24 horas de imersão. Embora as capacidades de adsorção das amostras lixiviadas por 0,5 h e 3 h sejam semelhantes, a amostra lixiviada por 3 h sofreu um ataque químico mais longo e complexo. Do ponto de vista da otimização, a amostra lixiviada por um tempo mais curto (0,5 h) é preferida. O

desempenho superior de adsorção da amostra lixiviada por 0,5 h pode ser atribuído a dois fatores principais: características favoráveis de carga superficial e preservação de fases ativas após a lixiviação, conforme confirmado por medidas de potencial zeta e análise de DRX, respectivamente. Os valores de potencial zeta medidos em pH 7 foram: solução de VC, $(-36,76 \pm 4,1)$ mV; amostra lixiviada por 30 min, $(+7,2 \pm 4,2)$ mV; e amostra lixiviada por 48 h, $(-24,4 \pm 5,0)$ mV. Esses resultados indicam que o VC é um corante aniônico e, portanto, é eletrostaticamente atraído por superfícies carregadas positivamente. A amostra lixiviada por 30 min exibe uma carga superficial ligeiramente positiva, o que promove interações eletrostáticas favoráveis com moléculas de CR, aumentando a eficiência de adsorção. Em contraste, a amostra lixiviada por 48 h tem uma forte carga superficial negativa. Essa carga repele o corante aniônico, reduzindo o desempenho de adsorção ao inibir a interação entre moléculas poluentes e locais de adsorção. Portanto, a amostra lixiviada por 0,5 hora foi selecionada para os testes de ciclagem de adsorção subsequentes.

Vale mencionar que para o software de potencial zeta utilizado realizar as medições, é necessário calcular o tamanho das partículas lixiviadas. Os resultados de DLS indicaram que o diâmetro das partículas lixiviadas por 0,5 e 48 horas são, respectivamente, 1549.1 ± 103.7 e 858 ± 11.7 nm. Além disso, considerou-se que o índice de refração das partículas é o mesmo do alumínio puro, ou seja, 1,3799.

Este declínio na capacidade de adsorção com tempos de lixiviação mais longos é ainda explicado pela evolução de fase revelada nos padrões de DRX. A amostra lixiviada por 30 minutos retém a fase quasicristalina decagonal juntamente com algumas fases intermetálicas residuais, que, embora parcialmente transformadas, continuam a fornecer sítios ativos para adsorção. No entanto, após 48 horas de lixiviação, a análise de XRD mostra que todas as fases cristalinas originais foram substituídas por uma mistura de óxidos e hidróxidos de Al, Cu, Fe e Cr. Isso indica a formação de uma camada de passivação espessa e densa que não apenas altera a carga superficial (conforme refletido pelo potencial zeta negativo), mas também provavelmente bloqueia o acesso aos sítios catalíticos e de adsorção. Consequentemente, a lixiviação prolongada resulta em uma carga superficial desfavorável e obstrução física das regiões ativas, levando à diminuição

observada na eficiência de adsorção. A adsorção de VC pela liga porosa de QC é, portanto, entendida como um processo complexo e multimecanismo que envolve diversas interações importantes, incluindo atração eletrostática e/ou troca aniônica^(217–219), ligação de hidrogênio⁽²²⁰⁾, complexação de superfície ou ligação química^(221–223) e preenchimento de poros⁽²¹⁸⁾.

Os testes de ciclagem seguiram os mesmos intervalos de tempo para coleta de alíquotas da solução de VC. Cinco ciclos foram realizados para avaliar a eficácia do material na adsorção do VC. Antes de cada ciclo, a liga à base de QC foi lavada com água deionizada. A Figura 6.20 descreve a razão de absorção máxima das soluções coletadas em um determinado período de tempo (I) e a intensidade de absorção da solução inicial (I_0) na região em torno de 496 nm para a amostra lixiviada por 0.5 h ao longo do tempo durante cinco ciclos de adsorção. Como observado, a concentração de VC na solução diminui ao longo do tempo em todos os ciclos, indicando aumento da adsorção do corante na superfície do material. É importante ressaltar que, em todas as alíquotas coletadas, a posição das bandas de absorção em 343 nm e 496 nm não se alterou significativamente. Isso sugere que o processo envolve exclusivamente adsorção, e não catálise. No entanto, a razão I/I_0 aumentou nos ciclos subsequentes para cada período analisado. Esse comportamento sugere que a capacidade de adsorção do material diminui após a imersão na solução de VC e a subsequente lavagem com água deionizada. Pode-se concluir que alguns sítios ativos permanecem ocupados por moléculas de VC mesmo após a lavagem, indicando que o processo de limpeza não regenera completamente o material.

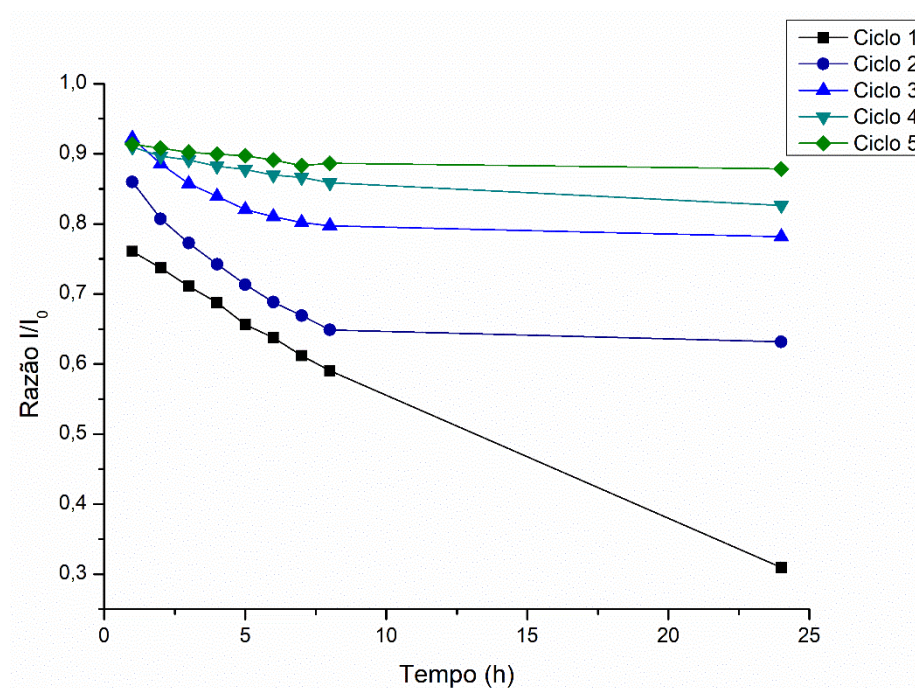


Figura 6.20: Razão entre I e I_0 na região em torno de 496 nm de cada ciclo de adsorção para a amostra lixiviada por 0.5 horas.

Fonte: elaborado pelo autor.

Esses resultados obtidos são extremamente relevantes. Afinal, eles indicam que a liga quasicristalina pode ser reutilizada como um material adsorvente. Além disso, diferentemente de alguns sistemas de adsorção, que utilizam nanopartículas metálicas dispersas em uma matriz cerâmica/polimérica⁽¹⁰⁾, o próprio material já é o sistema adsorvente. A recuperação/reutilização desse material particulado muitas vezes é inviável. Outra vantagem que pode ser citada é a facilidade no manuseio das amostras. Esses materiais podem ser inseridos em soluções e removidos com extrema facilidade e sem desintegrarem durante o manuseio.

Catálise

O potencial das amostras de QC como catalisadores também foi avaliado. A Figura 6.21 exibe os espectros UV-Vis de alíquotas coletadas em vários intervalos de tempo. Nesses testes, a amostra lixiviada por 30 min foi imersa em uma solução de VC e NaBH_4 . Conforme observado, os picos de absorção característicos de VC em 343 nm e 496 nm desapareceram ou mudaram para comprimentos de onda menores após tempos de imersão

tão curtos quanto 10 min. Todas as alíquotas coletadas mostraram picos de absorção em cerca de 290 nm e 350 nm. As mudanças no espectro UV-vis indicam que as moléculas de VC originais foram quebradas em fragmentos menores durante o processo catalítico^(178–180,182,184,185). Vale mencionar que não foram detectadas alterações significativas na coleta de alíquotas de soluções de VC e NaBH_4 (após 1 hora) sem a presença de uma amostra lixiviada, conforme pode ser observado na Figura 6.22. Outra da degradação do VC foi a alteração na coloração da solução. Na Figura 6.23 podemos visualizar a alíquota da solução de VC (100 mg/L) coletada (cubeta de coloração vermelha mais a esquerda) e das demais alíquotas coletadas (soluções incolores).

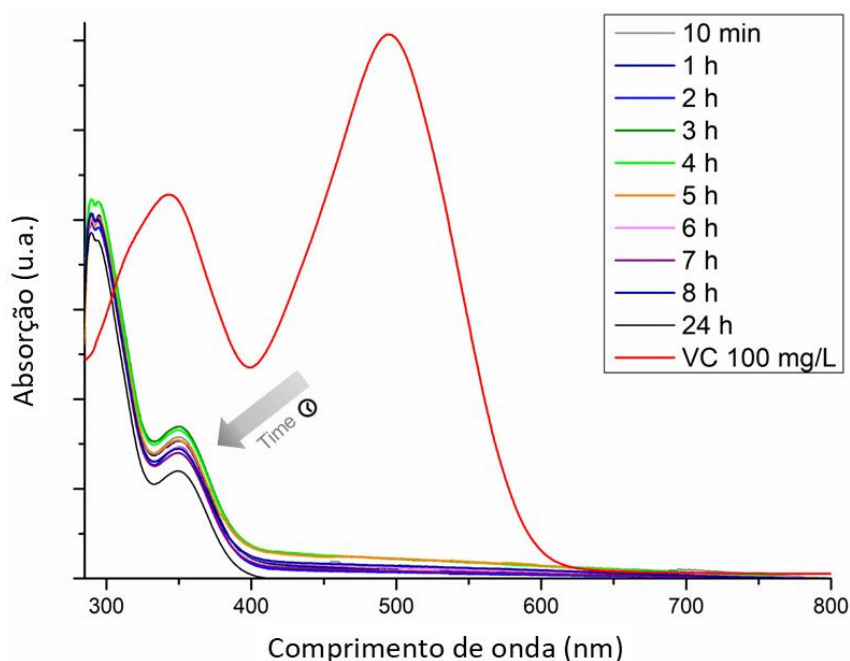


Figura 6.21: Análises de UV-vis das alíquotas coletadas em diferentes períodos de tempo da solução de VC e NaBH_4 em que o QC lixiviado por 30 minutos estava submerso.

Fonte: Elaborado pelo autor.

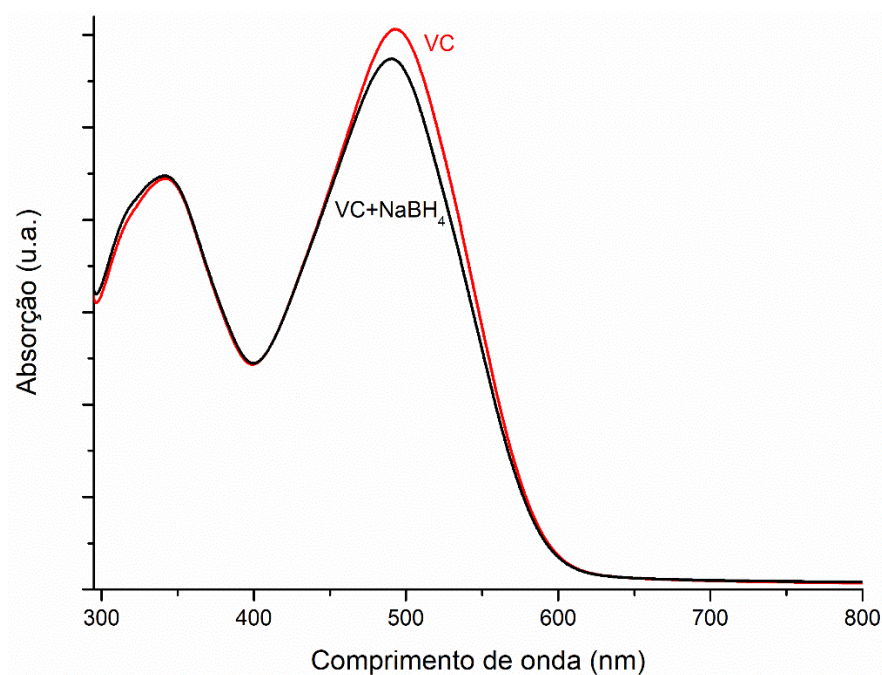


Figura 6.22: Espectros UV-Vis de uma solução aquosa de VC antes e depois da adição do agente redutor (NaBH_4) após uma hora.

Fonte: elaborado pelo autor.



Figura 6.23: Cubetas descartáveis com as alíquotas coletadas para análise de UV-vis dos experimentos de catálise do VC. A alíquota de coloração vermelha corresponde à solução de VC 100 mg/L.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nessas observações, concluímos que as amostras de QC atuam como catalisadores, acelerando a reação química entre NaBH_4 e as ligações azo^(178–185). Essa conclusão é corroborada pelos resultados de FTIR mostrados na Figura 6.24. A Figura 6.24.a mostra os espectros de três amostras: pó de VC, a amostra de QC após adsorção de VC (QC-ads) e a amostra que catalisou a degradação de VC na presença de um agente redutor (QC-cat). Algumas das bandas de absorção observadas no espectro de FTIR de VC também estão presentes no espectro de QC ads, entretanto o espectro de QC-cat é significativamente distinto dos outros. A Figura 6.24.b mostra uma visão ampliada da

faixa espectral de $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Nesta região, duas bandas de absorção aparecem nos espectros de VC e QC-ads, mas estão ausentes no espectro de QC-cat. Essas bandas, localizadas em cerca de 1590 cm^{-1} e 1447 cm^{-1} , que estão relacionados à vibrações do tipo *stretching* das ligações azo^(224,225). Isso é um forte indicativo que boa parte das ligações $N=N$ do VC não foram quebradas. Entretanto, conforme observado na Figura 6.24.c, que mostra uma visão ampliada da faixa inferior a 800 cm^{-1} , alguma alterações foram observadas entre os espectros, em especial na região entre 800 e 400 cm^{-1} . Dessa maneira, é possível deduzir que moléculas de VC foram adsorvidas parcialmente pela amostra de QC lixiviada.

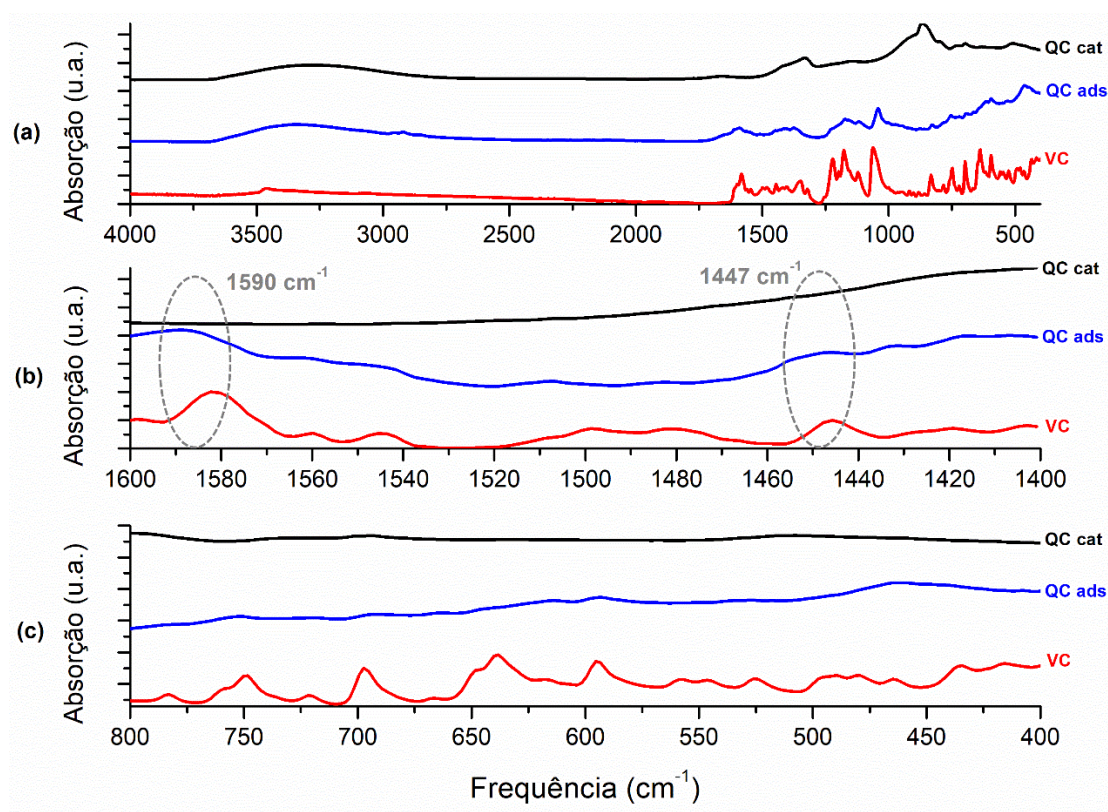


Figura 6.24: Resultados de FTIR das amostras de VC puro, do QC que adsorveu o VC e do QC que catalisou o VC. a) Faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , b) faixa de 1600 a 1400 cm^{-1} e c) faixa de 800 a 400 cm^{-1} .

Fonte: elaborado pelo autor.

Neste estudo, a degradação catalítica do VC por NaBH_4 na presença de liga de QC lixiviada foi investigada para avaliar seu potencial como catalisador para a redução de

corantes azo. O VC é um corante aniônico tóxico, caracterizado por ligações azo ($-N=N-$) que são resistentes à redução espontânea em ambientes aquosos. Embora o $NaBH_4$ seja um forte agente redutor, a redução do VC é termodinamicamente favorável, mas cineticamente limitada na ausência de um catalisador, principalmente devido à repulsão eletrostática entre os íons BH_4^- carregados negativamente e os grupos sulfonato do VC^(226,227). Neste estudo, a liga de QC lixiviada atuou como um catalisador eficiente, facilitando a transferência de elétrons dos íons BH_4^- para as moléculas de VC. O progresso da reação foi monitorado por espectroscopia UV-Vis. Isso revelou um rápido desaparecimento dos picos de absorção característicos do CR em 343 nm e 496 nm, ambos associados às suas ligações azo, acompanhados por uma mudança de cor visível de vermelho escuro para incolor (Figura 6.23). Este comportamento espectral indica a clivagem das ligações azo e a subsequente formação de aminas aromáticas menores, consistente com observações relatadas para sistemas catalíticos semelhantes. Em contraste, experimentos de controle conduzidos sem o catalisador (apenas VC + $NaBH_4$) mostraram alterações espectrais insignificantes, confirmando ainda mais a atividade catalítica da liga de QC lixiviada.

O mecanismo de degradação do VC envolve três etapas principais: (i) adsorção de íons VC e BH_4^- na superfície do catalisador, (ii) transferência de elétrons do BH_4^- para o VC e (iii) dessorção dos produtos de degradação resultantes⁽¹⁷⁵⁾. A Figura 6.25 ilustra o processo de catálise do VC em uma superfície de uma nanopartícula, em que o $NaBH_4$ foi utilizado como agente redutor. A estrutura porosa da liga de QC lixiviada, enriquecida com espécies de Cu, Fe e Cr oxidadas, fornece sítios ativos abundantes para adsorção e transferência de elétrons. Em apoio a esse mecanismo, o espectro de FTIR do catalisador após a reação (QC-cat, Figura 6.24) mostra o desaparecimento de picos em 1590 cm^{-1} e 1447 cm^{-1} , correspondendo a vibrações de *stretching* da ligação azo, confirmando a quebra dessas ligações. Essa observação é consistente com relatos anteriores nos quais nanopartículas metálicas (por exemplo, Ag, Au) atuam como mediadores de elétrons, favorecendo o enfraquecimento da ligação azo por meio de conjugação e hidrogenação^(228,229). A liga de QC oferece vantagens sobre catalisadores convencionais à base de nanopartículas, como facilidade de recuperação e reutilização sem a necessidade de matrizes estabilizadoras (por exemplo, polímeros ou cerâmicas). Sua forma nativa

elimina complicações como vazamento de nanopartículas, um problema comum em sistemas dispersos⁽¹⁸⁴⁾. Além disso, a etapa de lixiviação adapta a química da superfície, aumentando a atividade catalítica por meio da dissolução seletiva de Al e da exposição de espécies de Cu/Fe/Cr redox-ativas. Essa eficiência catalítica é atribuída à microestrutura única da liga de QC e às interações sinérgicas entre suas fases constituintes. Em estudos futuros, parâmetros como dosagem do catalisador, concentração de NaBH_4 e pH podem ser otimizados para maior melhoria do desempenho.

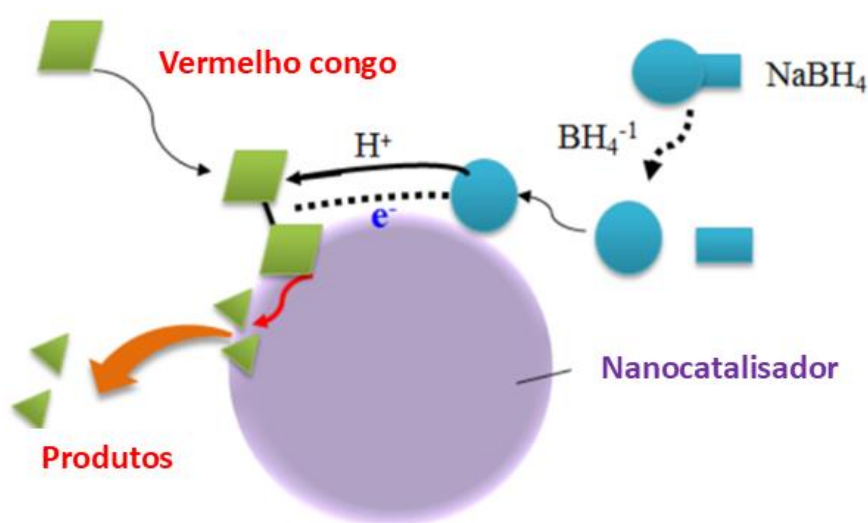


Figura 6.25: Mecanismo de redução do Vermelho Congo na presença de um nanocatalisador e de um agente redutor.

Fonte: retirado de Naseem e colaboradores⁽¹⁷⁵⁾.

6.4. Conclusões

Este estudo relata pela primeira vez a preparação de amostras quasicristalinas porosas do sistema AlCuFeCr por lixiviação com NaOH. Partindo de uma liga $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (%at.) preparada por conformação por *spray*, verificou-se que as principais fases presentes eram α -Al, o quasicristal decagonal e fases intermetálicas enriquecidas com cobre (θ - Al_2Cu e ω - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$). A lixiviação controlada dissolveu seletivamente a fase α -Al rica em alumínio, criando uma estrutura porosa que expôs sítios catalíticos ativos compostos de Cu, Fe e Cr, aumentando assim a reatividade da superfície. Observou-se que, à medida que o tempo de lixiviação aumentava, a profundidade do ataque químico também

aumentava. Testes de adsorção com VC, um corante perigoso de grande preocupação, confirmaram que a etapa de lixiviação afeta significativamente o desempenho. Uma amostra lixiviada por 30 min reteve a fase QC e uma carga superficial ótima de +7,2 mV, o que favorece a atração eletrostática ao corante aniônico (-36,76 mV). No entanto, a lixiviação por 48 h produziu uma densa camada de óxido e uma carga superficial negativa de -24,4 mV. Essas mudanças resultaram em eficiência de adsorção reduzida devido ao bloqueio do sítio e à repulsão eletrostática. Apesar da intrínseca baixa energia superficial dos QCs, as arquiteturas porosas baseadas neles, obtidas via lixiviação, são notavelmente eficazes como adsorventes para o VC. A amostra lixiviada por 30 min manteve a capacidade de adsorção ao longo de vários ciclos de reutilização e também atuou como um catalisador eficaz, alcançando a clivagem completa da ligação azo em 10 min na presença de NaBH_4 . Notavelmente, as amostras lixiviadas são sólidos macroscópicos que podem ser facilmente manuseados e recuperados sem filtração ou centrifugação, oferecendo vantagens práticas para aplicações no mundo real. Esses materiais apresentam certas vantagens em relação a nanocatalisadores metálicos por serem manuseados e recuperados com relativa facilidade. Juntos, a dupla funcionalidade adsorção-catalítica, a reutilização e o processamento simples destacam o potencial dos materiais quasicristalinos Al-Cu-Fe-Cr lixiviados como candidatos promissores para o tratamento escalável de águas residuais industriais.

7. Considerações finais

Neste trabalho, preparou-se amostras porosas através de duas rotas distintas: *dynamic freeze-casting* e lixiviação em solução aquosa de NaOH. Apesar de partirem de ligas distintas, ambas as rotas se mostraram eficazes para produzir materiais porosos com presença de fase quasicristalina.

Na primeira rota, utilizou-se um pó quasicristalino $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (%at) e alumínio metálico puro. Os *scaffolds* obtidos apresentaram uma porosidade total de $62,4 \pm 3,0\%$ e tamanho médio dos poros de $67,3 \pm 2,8 \mu\text{m}$. As amostras apresentaram estruturas porosas homogêneas, devido à agitação contante durante a etapa de congelamento. As principais fases presentes nos *scaffolds* foram a fase icosaédrica *i*-QC, τ -AlCu(Fe), ω -Al₇Cu₂Fe, θ -Al₂Cu e α -Al. Isso foi um indicativo que o pó QC reagiu com o pó de Al durante a etapa de sinterização. As amostras produzidas apresentaram resistência mecânica suficiente para serem manuseadas sem desintegrarem. Outra vantagem que vale a pena ser citada é que a rota usada não utilizou reagentes nocivos ao meio ambiente. Afinal, a água foi usada como solvente. Ou seja, essa rota se mostrou uma alternativa simples, barata e capaz de produzir materiais quasicristalinos porosos com potencial de aplicação na área de proteção térmica, por exemplo.

Uma desvantagem da rota de *dynamic freeze-casting* para produzir *scaffolds* com presença de fase quasicristalina é a necessidade do material de partida se encontrar em uma forma particulada. Outra desvantagem está relacionada à sinterabilidade do material de partida. Teste preliminares indicaram que a liga do sistema Al-Cu-Fe apresenta baixa sinterabilidade, por isso foi feita a adição do Al em pó puro, para que a sinterização ocorresse na presença de uma fase líquida. Como as partículas de Al foram responsáveis, via sinterização com fase líquida, pela coesão entre as partículas do pó quasicristalino na formação do sólido poroso, torna-se difícil a aplicação de tal estrutura para fins de catálise. Afinal, é necessária uma etapa de lixiviação em QCs para liberar os sítios catalíticos ativos. Essa lixiviação ataca preferencialmente o alumínio e consequentemente, desintegraria o sólido poroso formado.

Posteriormente, partindo-se de uma outra liga, $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ (%at.), produzida por conformação por spray, produziu-se materiais sólidos porosos através de lixiviação em soluções concentradas de NaOH. As principais fases presente no depósito inicial foram a fase decagonal, Al- α , Al_2Cu - θ e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Os resultados indicaram que ocorreu uma lixiviação seletiva do alumínio. Dessa maneira, o alumínio puro atuou como um material de sacrifício para a formação dos poros, deixando uma arquitetura porosa com as seguintes fases expostas: quasicristal (decagonal), Al_2Cu - θ e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Todas essas fases possuem metais de transição que são conhecidos por terem capacidade catalítica. Verificou-se que, quanto maior o tempo de lixiviação, maior a profundidade do ataque químico.

O potencial de adsorção das amostras porosas foi avaliado em quatro tempos de lixiviação distintos. Para isso, as amostras atacadas foram submersas em soluções de vermelho congo (VC). Em todas as condições parte do VC foi adsorvido, mas o melhor resultado avaliado foi o da amostra previamente lixiviada por 30 minutos. É importante mencionar que a etapa prévia de lixiviação foi necessária para que ocorresse a adsorção do VC. Apesar de sua baixa energia superficial, os QCs porosos (obtidos por lixiviação) se mostram surpreendentemente eficazes na adsorção de VC. Adicionalmente, a amostra lixiviada por 30 minutos foi submetida a mais de um ciclo de adsorção. Apesar de a cada ciclo, o potencial de adsorção ter diminuído, esse resultado foi relevante para mostrar que esses materiais podem ser reutilizados. Além disso, também se demonstrou que as amostras lixiviada por 30 minutos também podem ser usadas como catalisadores. Ao adicionar um agente redutor (NaBH_4) na solução de VC, as moléculas de VC foram degradadas em menos de 10 minutos ao submergir o material lixiviado na solução. Esses resultados foram muito promissores, pois indicam que amostras da liga quasicristalina $\text{Al}_{85}\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{Cr}_6$ podem ser usadas tanto como adsorventes como catalisadores após passarem por uma etapa prévia de lixiviação. Finalmente, uma grande vantagem do uso do material produzido é devido ao fato de que essas amostras podem ser manuseadas e recuperadas com relativa facilidade após os processos de adsorção e/ou catálise, diferentemente do que ocorre com nanocatalisadores metálicos cuja recuperação do meio é mais complexa.

8. Sugestões para trabalhos futuros

Um ponto a ser considerado envolvendo a rota do *dynamic freeze-casting* utilizando a liga do sistema Al-Cu-Fe envolve explorar potenciais aplicações dos *scaffolds* produzidos. Ensaio com câmeras térmicas, com o intuito de avaliar a condutividade térmica desses materiais em comparação com materiais condutores e isolantes é uma possível opção a ser avaliada.

Para aprimorar ainda mais a aplicabilidade dos materiais produzidos via conformação por *spray* em catálise, sugere-se um estudo aprofundado da modulação da porosidade já durante o processo de fabricação. Isso inclui investigar a influência dos parâmetros do processo de conformação por *spray* na microestrutura e porosidade do depósito inicial, explorando como a temperatura de atomização, a distância de deposição, a taxa de gás e o fluxo de metal podem afetar a formação de poros primários e a morfologia das fases, visando à criação de uma porosidade inerente ou mais favorável à lixiviação subsequente. Adicionalmente, é fundamental desenvolver estratégias para a criação de porosidade multimodal diretamente durante a conformação por *spray*, pesquisando a introdução de agentes formadores de poros ou o controle preciso das condições de solidificação para gerar uma distribuição bimodal ou multimodal de poros, que combine as vantagens de alta área superficial (microporos/mesoporos) com caminhos de transporte eficientes (macroporos) para aplicações catalíticas.

Outro quesito que poderia ser melhor investigado seria produzir *scaffolds* de ligas do sistema Al-Cu-Fe-Cr a partir da rota de *dynamic freeze-casting*. Dessa maneira, seria possível comparar melhor os resultados envolvendo ligas de diferentes sistemas. Além disso, há faixas de composição no sistema Al-Cu-Fe-Cr em que a fase decagonal e Al- α se encontram em equilíbrio. Consequentemente, a sinterização pode ocorrer na presença de fase líquida sem a adição de partículas de alumínio puro.

Por último, o autor da tese acredita que uma das opções da rota de produção de materiais quasicristalinos porosos através da lixiviação com maior potencial, está relacionado à otimização do formato das amostras produzidas. Por exemplo, para aplicações de

adsorção e catálise, quanto maior a área superficial do catalisador, mais eficiente ele será. Dessa maneira, a Figura 8.1 ilustra um esquema de um possível “dispositivo” a ser arquitetado. Esse dispositivo consiste em prender placas quasicristalinas de maneira que elas fiquem paralelas. Posteriormente, as placas deverão passar por uma etapa de lixiviação. Dessa forma, o QC terá uma maior superfície de contato.

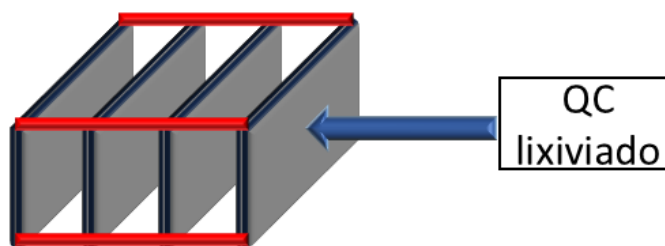


Figura 8.1: Potencial dispositivo a ser construído para otimizar a área superficial de amostras quasicristalinas porosas.

Fonte: elaborado pelo autor.

Referências bibliográficas

1. Levine D, Steinhardt PJ. Quasicrystals. I. Definition and structure. *Phys Rev B*. 1986;34(2):596–616.
2. Levine D, Steinhardt PJ. Quasicrystals: A new class of ordered structures. *Phys Rev Lett*. 1984;53(26):2477–80.
3. De Graef M, McHenry ME. *Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction, and Symmetry*. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press; 2007. 844 p.
4. Dubois J-M. *Useful Quasicrystals*. World Scientific; 2005. 481 p.
5. Dubois JM. Properties- and applications of quasicrystals and complex metallic alloys. *Chem Soc Rev*. 2012;41(20):6760–77.
6. Dubois JM. Potential and marketed applications of quasicrystalline alloys at room temperature or above. *Rend Lincei* [Internet]. 2023;34(3):689–702. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12210-023-01170-4>
7. Wolf W, Bolfarini C, Kiminami CS, Botta WJ. Recent developments on fabrication of Al-matrix composites reinforced with quasicrystals: From metastable to conventional processing. *J Mater Res*. 2020;
8. Tsai AP, Yoshimura M. Highly active quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of methanol. *Appl Catal A Gen*. 2001;214(2):237–41.
9. Yoshimura M, Tsai AP. Quasicrystal application on catalyst. *J Alloys Compd*. 2002;342(1–2):451–4.
10. Gao C, Lyu F, Yin Y. Encapsulated Metal Nanoparticles for Catalysis. *Chem Rev*. 2021;121(2):834–81.
11. Zhang F, Guo H, Wang L, Ma H, Li H, Zhang L, et al. Porous Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ quasicrystals covered with (Al_{11.5}Fe_{13.9}Cu_{19.7})O_{54.9} nanosheets. *Mater Charact* [Internet]. 2019;147(September 2018):165–72. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.10.026>
12. Mishra SS, Yadav TP, Singh SP, Singh AK, Shaz MA, Mukhopadhyay NK, et al. Evolution of porous structure on Al–Cu–Fe quasicrystalline alloy surface and its catalytic activities. *J Alloys Compd* [Internet]. 2020;834:155162. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155162>

13. Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys: A review. *J Alloys Compd.* 2004;363(1–2):154–78.
14. Gratias D, Calvayrac Y, Devaud-Rzepski J, Faudot F, Harmelin M, Quivy A, et al. The phase diagram and structures of the ternary AlCuFe system in the vicinity of the icosahedral region. *J Non Cryst Solids.* 1993;153–154(C):482–8.
15. Bloom PD, Baikerikar KG, Otaigbe JU, Sheares V V. Development of novel polymer/quasicrystal composite materials. *Mater Sci Eng A.* 2000;294–296:156–9.
16. Wolf W, Kube SA, Sohn S, Xie Y, Cha JJ, Scanley BE, et al. Formation and stability of complex metallic phases including quasicrystals explored through combinatorial methods. *Sci Rep.* 2019;9(1):1–11.
17. Wolf W. DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS QUASICRISTALINAS À BASE DE ALUMÍNIO. Universidade Federal de São Carlos; 2018.
18. Wolf W, Bolfarini C, Kiminami CS, Botta WJ. Designing new quasicrystalline compositions in Al-based alloys. *J Alloys Compd* [Internet]. 2020;823:153765. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153765>
19. Shechtman D, Blech I, Gratias D, Cahn JW. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Phys Rev Lett.* 1984;53(20):1951–3.
20. Hargittai I. Dan Shechtman's quasicrystal discovery in perspective. *Isr J Chem.* 2011;51(11–12):1144–52.
21. International Union of Crystallography: Report of the Executive Committee for 1991. Vol. 48, *Acta Crystallographica Section A.* 1992.
22. Shechtman D, Blech IA. The microstructure of rapidly solidified Al₆Mn. *Metall Trans A.* 1985;16(6):1005–12.
23. Steurer W. Quasicrystals: What do we know? What do we want to know? What can we know? *Acta Crystallogr Sect A Found Adv.* 2018;74(1):1–11.
24. Janot C. The Properties and Applications of Quasicrystals. *Europhys News.* 1996;27:60–4.
25. Kameoka S, Tanabe T, Tsai AP. Al-Cu-Fe quasicrystals for steam reforming of methanol: A new form of copper catalysts. *Catal Today.* 2004;93–95:23–6.

26. Wolf W, Afonso CRM. Ligas Metálicas Quasicristalinas e Processos de Aspersão Térmica para Revestimentos como Barreira Térmica. *Rev Eletrônica Mater e Process* [Internet]. 2014;1:1–9. Available from: <http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/view/401/301>
27. Lalla NP, Tiwari RS, Srivastava ON. Investigation on the synthesis , characterization and electronic behaviour of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20} + x\text{Ru}_{15-x}$ ($x =$ Investigation on the synthesis , characterization and electronic behaviour of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}+x\text{Ru}_{15-x}$ ($x=2, 1, 0, -1$) quasi-crystalline alloys. *J Phys Condens Matter*. 1995;7:2409–20.
28. Pierce FS, Poon SJ, Biggs BD. Band-Structure Gap and Electron Transport in Metallic Quasicrystals and Crystals.pdf. *Phys Rev Lett*. 1993;70(25):3919–22.
29. Archambault P, Plaindoux P, Belin-Ferré E, Dubois JM. Thermal And Electronic Properties Of An AlCoFeCr Approximant Of The Decagonal Phase.pdf. *MRS Proc*. 1999;53:409–14.
30. Dubois JM. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials. *Mater Sci Eng A*. 2000;294–296:4–9.
31. Ding Y, Northwood DO, Alpas AT. Fabrication by magnetron sputtering of Al-Cu-Fe quasicrystalline films for tribological applications. *Surf Coatings Technol*. 1997;96:140–7.
32. Dubois JM, Kang SS, Von Stebut J. Quasicrystalline low-friction coatings. *J Mater Sci Lett*. 1991;10(9):537–41.
33. Dong C, Zhang LM, Belin-Ferré E, Brunet P, Dubois JM. Surface properties of the B2-based approximants in relation to quasicrystals. *Mater Sci Eng A*. 2001;304–306(1–2):172–7.
34. Brunet P, Zhang LM, Sordélet DJ, Besser M, Dubois JM. Comparative study of microstructural and tribological properties of sintered, bulk icosahedral samples. *Mater Sci Eng A*. 2000;294–296:74–8.
35. Bresson L, Gratias D. Plastic deformation in AlCuFe icosahedral phase. *J Non Cryst Solids*. 1993;153–154(C):468–72.
36. Dubois JM. So useful, those quasicrystals. *Isr J Chem*. 2011;51(11–12):1168–75.
37. Fleury E, Lee SM, Choi G, Kim WT, Kim DH. Comparison of Al-Cu-Fe quasicrystalline particle reinforced Al composites fabricated by conventional

- casting and extrusion. *J Mater Sci.* 2001;36(4):963–70.
38. Wolf W, Aliaga LCR, Travessa DN, Afonso CRM, Bolfarini C, Kiminami CS, et al. Enhancement of mechanical properties of Aluminum and 2124 Aluminum alloy by the addition of quasicrystalline phases. *Mater Res.* 2016;19:74–9.
 39. Wolf W, Bolfarini C, Kiminami CS, Botta WJ. Fabrication of Al-matrix composite reinforced with quasicrystals using conventional metallurgical fabrication methods. *Scr Mater* [Internet]. 2019;173:21–5. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.044>
 40. Li RT, Wang ZY, Sun W, Hu HL, Khor KA, Wang Y, et al. Microstructure and strengthening mechanisms in the Al/Al–Cu–Cr–Fe composites consolidated using spark plasma sintering. *Mater Charact.* 2019;157(July).
 41. Wolf W, Schulz R, Savoie S, Bolfarini C, Kiminami CS, Botta WJ. Structural, mechanical and thermal characterization of an Al-Co-Fe-Cr alloy for wear and thermal barrier coating applications. *Surf Coatings Technol* [Internet]. 2017;319:241–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.066>
 42. Wolf W, Koga GY, Schulz R, Savoie S, Kiminami CS, Bolfarini C, et al. Wear and Corrosion Performance of Al-Cu-Fe- (Cr) Quasicrystalline Coatings Produced by HVOF. *J Therm Spray Technol* [Internet]. 2020;29:1195–207. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01053-2>
 43. Wu JS, Brien V, Dong C, Dubois JM. Electron microscopy study of scratch-induced surface microstructures in an Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal. *Philos Mag A Phys Condens Matter, Struct Defects Mech Prop.* 2000;80(7):1645–55.
 44. Tanabe T, Kameoka S, Tsai AP. Microstructure of leached Al-Cu-Fe quasicrystal with high catalytic performance for steam reforming of methanol. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2010;384(1–2):241–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.045>
 45. van Santen RA. Mechanisms in Heterogeneous Catalysis [Internet]. Vol. 11, Sustainability (Switzerland). London: World Scientific Publishing Europe Ltd; 2024. 716 p. Available from: <http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbec>

o.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI

46. Hanefeld U, Leffters L. *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*. 1st ed. Weinheim: Wiley-VHC; 2018. 384 p.
47. Austruc D. *Nanoparticles and Catalysis*. 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2007. 663 p.
48. Phung Ngoc B, Geantet C, Dalmon JA, Aouine M, Bergeret G, Delichere P, et al. Quasicrystalline structures as catalyst precursors for hydrogenation reactions. *Catal Letters*. 2009;131(1–2):59–69.
49. Verma SK, Bhatnagar A, Shaz MA, Yadav TP. Mechanistic understanding of the superior catalytic effect of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ quasicrystal on de/re-hydrogenation of NaAlH₄. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2022;48(26):9762–75. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.048>
50. Pandey SK, Bhatnagar A, Mishra SS, Yadav TP, Shaz MA, Srivastava ON. Curious Catalytic Characteristics of Al-Cu-Fe Quasicrystal for De/Rehydrogenation of MgH₂. Vol. 121, *Journal of Physical Chemistry C*. 2017. p. 24936–44.
51. Lityńska-Dobrzyńska L, Stan-Głowińska K, Wójcik A, Duraczyńska D, Serwicka EM. Microstructure and catalytic activity of melt spun al-cu-fe ribbons. *Mater Sci Forum*. 2020;985 MSF:109–14.
52. Ngoc BP, Geantet C, Aouine M, Bergeret G, Raffy S, Marlin S. Quasicrystal derived catalyst for steam reforming of methanol. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33(3):1000–7.
53. Tanabe T, Kameoka S, Tsai AP. Evolution of microstructure induced by calcination in leached Al-Cu-Fe quasicrystal and its effects on catalytic activity. *J Mater Sci*. 2011;46(7):2242–50.
54. Tanabe T, Kameoka S, Tsai AP. A novel catalyst fabricated from Al-Cu-Fe quasicrystal for steam reforming of methanol. *Catal Today*. 2006;111(3–4):153–7.
55. Mishra SS, Yadav TP, Mukhopadhyay NK, Srivastava ON. Synthesis of fine skeletal structure on Al–Cu–Co decagonal quasicrystals for hydrogen production through steam reforming of methanol. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2020;45(46):24491–501. Available from:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.216>

56. Tanabe T, Kameoka S, Sato F, Terauchi M, Tsai AP. Cross-section TEM investigation of quasicrystalline catalysts prepared by aqueous NaOH leaching. *Philos Mag.* 2007;87(18–21):3103–8.
57. Kajiwarra K, Suzuki S, Sato H, Hata K. Chirality-selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic-chemical vapor deposition using quasicrystal alloys as catalysts. *Zeitschrift fur Krist.* 2009;224(1–2):5–8.
58. Chang SL, Anderegg JW, Thiel PA. Surface oxidation of an Al-Pd-Mn quasicrystal, characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. *J Non Cryst Solids.* 1996;195(1–2):95–101.
59. Gil-Gavatz M, Rouxel D, Pigeat P, Weber B, Dubois J-M. Surface oxidation of the Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} icosahedral quasicrystal. *Philos Mag A.* 2000;80(9):2083–98.
60. Lowe M, Yadav TP, Fournée V, Ledieu J, McGrath R, Sharma HR. Influence of leaching on surface composition, microstructure, and valence band of single grain icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal. *J Chem Phys.* 2015;142(9).
61. Yadav TP, Mishra SS, Pandey SK, Singh D, Lowe M, Tamura R, et al. Leaching of Al-Based polygrain quasicrystalline and related crystalline surfaces. *Acta Phys Pol A.* 2014;126(2):629–32.
62. Nugent PJ, Simutis G, Dhanak VR, McGrath R, Shimoda M, Cui C, et al. Surface oxidation of the icosahedral Ag-In-Yb quasicrystal. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2010;82(1):1–8.
63. Lieber E, Morritz FL. The Uses of Raney Nickel. *Adv Catal.* 1953;5(C):417–55.
64. Mishra SS, Yadav TP, Mukhopadhyay NK, Srivastava ON. Leaching of rapidly quenched Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ quasicrystalline ribbons. *Bull Mater Sci [Internet].* 2017;40(7):1529–33. Available from: <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1506-x>
65. Wolf W, Coury FG, Kaufman MJ, Bolfarini C, Kiminami CS, Botta WJ. The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) melt-spun ribbons. *J Alloys Compd [Internet].* 2018;731:1288–94. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.139>
66. Grushko B, Wittenberg R, Holland-Moritz D. Solidification of Al-Cu-Fe alloys forming icosahedral phase. *J Mater Res.* 1996;11(9):2177–85.
67. Faudot F, Quivy A, Calvayrac Y, Gratias D, Harmelin M. About the AlCuFe

- icosahedral phase formation. *Mater Sci Eng A*. 1991;133(C):383–7.
68. Lee SM, Jeon HJ, Kim BH, Kim WT, Kim DH. Solidification sequence of the icosahedral quasicrystal forming Al-Cu-Fe alloys. *Mater Sci Eng A*. 2001;304–306(1–2):871–8.
 69. Srinivas V, Dunlap RA. Icosahedral phase formation in high silicon and manganese content AlMnSi alloys. *Mater Sci Eng A*. 1990;125(1):115–20.
 70. Ohashi T, Fukatsu N, Asai K. Crystallization and precipitation structures of quasicrystalline phase in rapidly solidified Al-Mn-X ternary alloys. *J Mater Sci*. 1989;24(10):3717–24.
 71. van Tendeloo G, Singh A, Ranganathan S. Quasicrystals and their crystalline homologues in the Al-Mn-Cu ternary alloys. *Philos Mag A*. 1991;64(2):413–27.
 72. Biggs BD, Poon SJ, Munirathman NR. Stable Al-Cu-Ru Icosahedral Crystals: A New Class of Electronic Alloys.pdf. *Phys Rev B*. 1990;65(21):2700–3.
 73. Beeli C, Soltmann C, Poon SJ. Relationship of phason strain and electronic properties in icosahedral Al-Pd-(Re,Mn) and Al-Cu-Os. *Mater Sci Eng A*. 2000;294–296:531–4.
 74. Zhang H, Wang DH, Kuo KH. Quasicrystals, crystalline phases, and multiple twins in rapidly solidified Al-Cr alloys. *Phys Rev B*. 1988;37(11):6220–5.
 75. Srivastavaa AK, Ranganathan S. Microstructural characterization of rapidly solidified Al-Fe-Si, Al-V-Si, and Al-Fe-V-Si alloys. *J Mater Res*. 2001;16(7):2103–17.
 76. Asao T, Tamura R, Takeuchi S. New stable icosahedral phases in Al-Pd-Ru and Al-Pd-Os systems. *Philos Mag Lett*. 2002;82(4):217–23.
 77. Tsai AP, Inoue A, Yokoyama Y, Matsumoto T. Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys. *Mater Trans*. 1990;31(2):98–103.
 78. Koshikawa N, Edagawa K, Honda Y, Takeuchi S. Formation of three types of quasicrystal in the al-pd-mg system. *Philos Mag Lett*. 1993;68(3):123–9.
 79. Heiney PA, Bancel PA, Horn PM, Jordan JL, LaPlaca S, Angilello J, et al. Disorder in Al-Li-Cu and Al-Mn-Si Icosahedral. *Science* (80-). 1987;238(4827):660–3.
 80. Takeuchi T, Mizutani U. Electronic structure, electron transport properties, and relative stability of icosahedral quasicrystals and their 1/1 and 2/1 approximants in the Al-Mg-Zn alloy system. *Phys Rev B*. 1995;52(13):9300–9.

81. Ohtsuki M, Tamura R, Takeuchi S, Koshikawa N, Yoda S, Edagawa K. Icosahedral quasicrystal in the Al-Rh-Si ternary system. *J Alloys Compd.* 2002;342(1–2):42–4.
82. Mandal P. Structural disorder in Ti-Fe-Si icosahedral quasicrystal. *J Alloys Compd.* 2003;361(1–2):96–101.
83. Lee GW, Gangopadhyay AK, Kelton KF. Phase diagram studies of Ti-Zr-Ni alloys containing less than 40 at.% Ni and estimated critical cooling rate for icosahedral quasicrystal formation from the liquid. *Acta Mater* [Internet]. 2011;59(12):4964–73. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.04.045>
84. Geng J, Teng X, Zhou G, Zhao D. Microstructure transformations in the heat-treated Mg-Zn-Y alloy. *J Alloys Compd* [Internet]. 2013;577:498–506. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.009>
85. Wang N, Chen H, Kuo KH. Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry. *Phys Rev Lett.* 1987;59(9):1010–3.
86. Cao W, Ye HQ, Kuo KH. A new octagonal quasicrystal and related crystalline phases in rapidly solidified Mn₄Si. *Phys Status Solidi.* 1988;107(2):511–9.
87. Bendersky L. Quasicrystal with one-dimensional translational symmetry and a tenfold rotation axis. *Phys Rev Lett.* 1985;55(14):1461–3.
88. Fung KK, Yang CY, Zhou YQ, Zhao JG, Zhan WS, Shen BG. Icosahedrally related decagonal quasicrystal in rapidly cooled Al-14-at.%-Fe alloy. *Phys Rev Lett.* 1986;56(19):2060–3.
89. Lina M, Wang R, Kuo KH. Quasicrystals in rapidly solidified alloys of Al-Pt group metals-IV. Quasicrystals in rapidly solidified Al-Pd and Al-Pt alloys. *J Less-Common Met.* 1990;163:37–49.
90. Tsai AP, Inoue A, Masumoto T. Stable decagonal quasicrystals with a periodicity of 1.6nm in Al-Pd-(Fe, Ru or Os) alloys. *Philos Mag Lett.* 1991;64(3):163–7.
91. Wang Z-M, Gao Y-Q, Kuo KH. Quasicrystals in rapidly solidified alloys of Al-Pt group metals-II. Quasicrystals in rapidly solidified Al-Ru and Al-Os alloys. *J Less-Common Met.* 1990;163:19–26.
92. Tsai AP, Inoue A, Masumoto T. Stable Decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu Quasicrystals. *Mater Trans JIM.* 1989;30(7):463–73.
93. He LX, Wu YK, Kuo KH. Decagonal quasicrystals with different periodicities

- along the tenfold axis in rapidly solidified Al₆₅Cu₂₀M₁₅ (M=Mn, Fe, Co or Ni). *J Mater Sci Lett*. 1988;7(12):1284–6.
94. Perez R, Juarez-Islas JA, Albarran JL. Microstructural characteristics of quasicrystalline phases in alloys of Al-Cu-Fe-Co. *Acta Metall Mater*. 1992;40(9):2423–32.
 95. Reyes-Gasga J, Lara A, Riveros H, José-Yacamán M. Characterization of the decagonal quasi-crystalline phase of the Al₆₂Co₂₀Cu₁₅Si₃ alloy by TEM. *Mater Sci Eng A*. 1992;150(1):87–99.
 96. Reyes-Gasga J, Pita-Larrañaga A, Valles-Gonzalez MP, Sánchez-Pascual A. Observation of a decagonal quasicrystalline phase and quasicrystalline approximants in in situ heated thin films of the Al-Co-Cr-Fe-O system. *Thin Solid Films*. 1999;355:506–12.
 97. Ma H, He Z, Hou L, Steurer W. Exceptionally large areas of local tenfold symmetry in decagonal Al₅₉Cr₂₁Fe₁₀Si₁₀. *J Alloys Compd* [Internet]. 2018;765:753–6. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.084>
 98. Döblinger M, Wittmann R, Grushko B. Initial stages of the decomposition of the decagonal phase in the system Al-Ni-Fe. *J Alloys Compd*. 2003;360(1–2):162–7.
 99. Logvinovich D, Simonov A, Steurer W. Structure of decagonal Al-Ni-Rh. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci Cryst Eng Mater*. 2014;70(4):732–42.
 100. Grushko B, Kowalski W, Przepiórzyński B, Pavlyuchkov D. Constitution of the high-Al region of Al-Cu-Rh. *J Alloys Compd*. 2008;464(1–2):227–33.
 101. Sterzel R, Dahlmann E, Assmus W, Saitoh K, Fuess H, Mihalkovic M, et al. Preparation of decagonal Zn-Mg-Y by melt spinning. *Philos Mag Lett*. 2002;82(4):235–9.
 102. Ishimasa T, Nissen HU, Fukano Y, Ishimasa T. Electron microscopy of crystalloid structure in Ni-Cr small particles. *Philos Mag A Phys Condens Matter, Struct Defects Mech Prop*. 1988;58(6):835–63.
 103. Chen H, Li DX, Kuo KH. New type of two-dimensional quasicrystal with twelvefold rotational symmetry. *Phys Rev Lett*. 1988;60(16):1645–8.
 104. Conrad M, Krumeich F, Harbrecht B. A Dodecagonal Quasicrystalline Chalcogenide. *Angew Chemie Int Ed*. 1998;37(10):1383–6.
 105. Li ZF, Liu BX. Formation of a dodecagonal phase in an equilibrium immiscible

- CO-CU system induced by ion irradiation and associated evolution. *J Phys Condens Matter*. 2001;13(25).
106. Huttunen-Saarivirta E, Turunen E, Kallio M. Microstructural characterisation of thermally sprayed quasicrystalline Al-Co-Fe-Cr coatings. *J Alloys Compd*. 2003;354(1–2):269–80.
 107. Katz A, Gratias D. A geometric approach to chemical ordering in icosahedral structures. *J Non Cryst Solids*. 1993;153–154(C):187–95.
 108. Dmitrienko VE, Astaf'ev SB, Kléman M. Growth, melting, and clustering of icosahedral quasicrystals: Monte Carlo simulations. *Mater Sci Eng A*. 2000;294–296:413–7.
 109. Tsai AP, Inoue A, Masumoto T. A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system. *Jpn J Appl Phys*. 1987;26(9):L1505–7.
 110. Shen Z, Pinhero PJ, Lograsso TA, Delaney DW, Jenks CJ, Thiel PA. The five-fold surface of quasicrystalline AlCuFe: Preparation and characterization with LEED and AES. *Surf Sci*. 1997;385(2–3).
 111. Quiquandon M, Quivy A, Devaud J, Faudot F, Lefebvre S, Bessière M, et al. Quasicrystal and approximant structures in the Al-Cu-Fe system. *J Phys Condens Matter*. 1996;8(15):2487–512.
 112. Klein T, Symko OG. Formation of AlCuFe quasicrystalline thin films by solid state diffusion. *Appl Phys Lett*. 1994;64(4):431–3.
 113. Gui J, Wang J, Wang R, Wang D, Liu J, Chen F. On some discrepancies in the literature about the formation of icosahedral quasi-crystal in Al–Cu–Fe alloys. *J Mater Res*. 2001;16(4):1037–46.
 114. Dong C, De Boissieu M, Dubois J-M. Real-time study of the growth of Al-Cu-Fe quasicrystals. *J Mater Sci Lett*. 1989;8:827–30.
 115. Dong C, Dubois JM, De Boissieu M, Janot C. Neutron diffraction study of the peritectic growth of the Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ icosahedral quasi-crystal. *J Phys Condens Matter*. 1990;2(30):6339–60.
 116. Holland-Moritz D, Schroers J, Grushko B, Herlach DM, Urban K. Dependence of phase selection and microstructure of alloys on the processing and solidification conditions. *Mater Sci Eng A*. 1997;228:976–80.
 117. Fleury E, Lee SM, Kim WT, Kim DH. Effects of air plasma spraying parameters

- on the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating layer. *J Non Cryst Solids*. 2000;278(1–3):194–204.
118. Massiani Y, Ait Yaazza S, Crousier JP, Dubois JM. Electrochemical behaviour of quasicrystalline alloys in corrosive solutions. *J Non Cryst Solids*. 1993;159(1–2):92–100.
 119. Huttunen-Saarivirta E, Tiainen T. Corrosion behaviour of Al-Cu-Fe alloys containing a quasicrystalline phase. *Mater Chem Phys*. 2004;85(2–3):383–95.
 120. Dubois JM, Kang SS, Massiani Y. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals. *J Non Cryst Solids*. 1993;153–154(C):443–5.
 121. Chang SL, Chin WB, Zhang CM, Jenks CJ, Thiel PA. Oxygen adsorption on a single-grain, quasicrystal surface. *Surf Sci*. 1995;337(1–2):135–46.
 122. Mori H, Aotani K, Sano N, Tamon H. Synthesis of a hierarchically micro-macroporous structured zeolite monolith by ice-templating. *J Mater Chem*. 2011;21(15):5677–81.
 123. Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl Chem*. 1982;54(11):2201–18.
 124. Dong C, Dubois JM. Quasicrystals and crystalline phases in Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅ alloy. *J Mater Sci*. 1991;26(6):1647–54.
 125. Wolf W, Luiz LP, Zepon G, Kiminami CS, Bolfarini C, Botta WJ. Single step fabrication by spray forming of large volume Al-based composites reinforced with quasicrystals. *Scr Mater* [Internet]. 2020;181:86–91. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.018>
 126. e Silva LPM, Zepon G, Santos AJ, Câmara MA, Kiminami CS, Bolfarini C, et al. A wear-resistant Al₈₅Cu₆Fe₃Cr₆ spray-formed quasicrystalline composite. *Materialia* [Internet]. 2022;21(January):101367. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101367>
 127. Hoppe A, Güldal NS, Boccaccini AR. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. *Biomaterials* [Internet]. 2011;32(11):2757–74. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.004>
 128. Singh R, Lee PD, Dashwood RJ, Lindley TC. Titanium foams for biomedical applications: A review. *Mater Technol*. 2010;25(3–4):127–36.

129. Atwater MA, Guevara LN, Darling KA, Tschopp MA. Solid State Porous Metal Production: A Review of the Capabilities, Characteristics, and Challenges. *Adv Eng Mater.* 2018;20(7):1–33.
130. Sharma N, Jangra KK, Raj T. Fabrication of NiTi alloy : A review. *J Mater Des Appl.* 2015;0(0):1–20.
131. Köhl M, Habijan T, Bram M, Buchkremer HP, Stöver D, Köller M. Powder metallurgical near-net-shape fabrication of porous NiTi shape memory alloys for use as long-term implants by the combination of the metal injection molding process with the space-holder technique. *Adv Eng Mater.* 2009;11(12):959–68.
132. Wen CE, Xiong JY, Li YC, Hodgson PD. Porous shape memory alloy scaffolds for biomedical applications: A review. *Phys Scr T.* 2010;T139.
133. Agrawal A, Dube RK. Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys. *J Alloys Compd* [Internet]. 2018;750:235–47. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.390>
134. Alvarez K, Nakajima H. Metallic scaffolds for bone regeneration. *Materials (Basel).* 2009;2(3):790–832.
135. Touri M, Kabirian F, Saadati M, Ramakrishna S, Mozafari M. Additive Manufacturing of Biomaterials – The Evolution of Rapid Prototyping. *Adv Eng Mater.* 2019;21(2).
136. Kang N, El Mansori M, Lu JL, Lin X, Huang WD. Effect of selective post-aging treatment on subsurface damage of quasicrystal reinforced Al composite manufactured by selective laser melting. *Wear.* 2019;426–427(September 2018):934–41.
137. Wang C, Chen H, Zhu X, Xiao Z, Zhang K, Zhang X. An improved polymeric sponge replication method for biomedical porous titanium scaffolds. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2017;70:1192–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.037>
138. Ryan G, Pandit A, Apatsidis DP. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials.* 2006;27(13):2651–70.
139. Wang QZ, Lu DM, Cui CX, Liu WJ, Xu M, Yang J. Effects of aging on the structure and damping behaviors of a novel porous CuAlMn shape memory alloy fabricated by sintering-dissolution method. *Mater Sci Eng A.* 2014;615:278–82.

140. Arifvianto B, Zhou J. Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: A review. *Materials (Basel)*. 2014;7(5):3588–622.
141. Röthlisberger A, Häberli S, Spolenak R, Dunand DC. Synthesis, structure and mechanical properties of ice-templated tungsten foams. *J Mater Res*. 2016;31(6):753–64.
142. Stolze C, Janoschka T, Schubert US, Müller FA, Flauder S. Directional Solidification with Constant Ice Front Velocity in the Ice-Templating Process. *Adv Eng Mater*. 2016;18(1):111–20.
143. Deville S. Freeze-casting of porous biomaterials: Structure, properties and opportunities. *Materials (Basel)*. 2010;3(3):1913–27.
144. Scotti KL, Dunand DC. Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Prog Mater Sci* [Internet]. 2018;94:243–305. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.001>
145. Deville S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues. *Adv Eng Mater*. 2008;10(3):155–69.
146. Chino Y, Dunand DC. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. *Acta Mater*. 2008;56(1):105–13.
147. Röthlisberger A, Häberli S, Krogh F, Galinski H, Dunand DC, Spolenak R. Ice-Templated W-Cu Composites with High Anisotropy. *Sci Rep*. 2019;9(1):1–9.
148. Li F, Xue X, Jia T, Dang W, Zhao K, Tang Y. Lamellar structure/processing relationships and compressive properties of porous Ti6Al4V alloys fabricated by freeze casting. *J Mech Behav Biomed Mater* [Internet]. 2020;101(August 2019):103424. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103424>
149. Lapér ML, Guimarães R, Barrioni BR, Silva PAP, Houmard M, Mazzer EM, et al. Fabrication of porous samples from a high-temperature Cu-Al-Ni-Mn-Nb shape memory alloy by freeze-drying and partial sintering. *J Mater Res Technol* [Internet]. 2020;9(3):3676–85. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.105>
150. Lefebvre LP, Banhart J, Dunand DC. Porous metals and metallic foams: Current status and recent developments. *Adv Eng Mater*. 2008;10(9):775–87.
151. Yook SW, Yoon BH, Kim HE, Koh YH, Kim YS. Porous titanium (Ti) scaffolds

- by freezing TiH₂/camphene slurries. *Mater Lett*. 2008;62(30):4506–8.
152. Fife JL, Li JC, Dunand DC, Voorhees PW. Morphological analysis of pores in directionally freeze-cast titanium foams. *J Mater Res*. 2009;24(1):117–24.
 153. Limited WP. *Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications* [Internet]. Chang I, Zhao Y, editors. Metal Powder Report. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2013. 604 p. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002606579291807V>
 154. Jung H Do, Yook SW, Jang TS, Li Y, Kim HE, Koh YH. Dynamic freeze casting for the production of porous titanium (Ti) scaffolds. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2013;33(1):59–63. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.004>
 155. Jenei P, Choi H, Tóth A, Choe H, Gubicza J. Mechanical behavior and microstructure of compressed Ti foams synthesized via freeze casting. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016;63:407–16.
 156. He J, Zu L, Liu X, Zhang L, Duan B. Porous NiCu alloy cathode with oriented pore structure for hydrogen evolution reaction by freeze casting. *J Porous Mater* [Internet]. 2019;26(5):1533–9. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00751-9>
 157. Nam K, Lee S, Hong K, Kang JS, Jo H, Park H, et al. Freeze Casting is a Facile Method to Create Solid Solution Alloy Foams: Cu–Ni Alloy Foams via Freeze Casting. *Adv Eng Mater*. 2019;21(4):1–9.
 158. Mozafari M, Moztarzadeh F. Synthesis, characterization and biocompatibility evaluation of sol-gel derived bioactive glass scaffolds prepared by freeze casting method. *Ceram Int* [Internet]. 2014;40(4):5349–55. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.115>
 159. Barr SA, Luijten E. Structural properties of materials created through freeze casting. *Acta Mater* [Internet]. 2010;58(2):709–15. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.050>
 160. Ramos AIC, Dunand DC. Preparation and Characterization of Directionally Freeze-cast Copper Foams. *Metals (Basel)* [Internet]. 2012;2(4):265–73. Available from: <http://www.mdpi.com/2075-4701/2/3/265/>
 161. Zhang K.; Zeng, J.; Zhang, D. Y. Z. Control of pore structures and sizes in freeze cast ceramics. *Adv Appl Ceram*. 2013;112(7):405–11.

162. Li WL, Lu K, Walz JY. Freeze casting of porous materials: Review of critical factors in microstructure evolution. *Int Mater Rev*. 2012;57(1):37–60.
163. Deville S, Saiz E, Tomsia AP. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2006;27(32):5480–9.
164. Deville S. Freezing Colloids: Observations, Principles, Control, and Use Applications in Materials Science, Life Science, Earth Science, Food Science, and Engineering. Derby B, editor. Cham: Springer Nature; 2016. 1–598 p.
165. Guimarães R, Lapér ML, de Castro VG, Silva GG, Xavier LGO, Matencio T, et al. Polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites with ordered macroporous structures prepared by ice-templating. Vol. 138, *Journal of Applied Polymer Science*. 2021.
166. Deville S, Maire E, Lasalle A, Bogner A, Gauthier C, Leloup J, et al. Influence of particle size on ice nucleation and growth during the ice-templating process. *J Am Ceram Soc*. 2010;93(9):2507–10.
167. Liu G, Button TW. The effect of particle size in freeze casting of porous alumina-zirconia composite. *Ceram Int* [Internet]. 2013;39(7):8507–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.101>
168. Deville S, Saiz E, Tomsia AP. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Mater*. 2007;55(6):1965–74.
169. Lapér ML. Utilização do processo freeze-casting na obtenção de scaffolds de liga de memória de forma Cu-Al-Ni-Mn-Nb. Universidade Federal de Minas Gerais; 2020.
170. Ganjoo R, Verma C, Kumar A, Quraishi MA. Colloidal and interface aqueous chemistry of dyes: Past, present and future scenarios in corrosion mitigation. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2023;311(December 2022):102832. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102832>
171. Chung KT. Azo dyes and human health: A review. *J Environ Sci Heal - Part C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev* [Internet]. 2016;34(4):233–61. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>
172. Chattopadhyay DP. Chemistry of dyeing [Internet]. Vol. 1, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. Woodhead Publishing Limited; 2011. 150–183 p. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1533/9780857093974.1.150>

173. Oladoye PO, Bamigboye MO, Ogunbiyi OD, Akano MT. Toxicity and decontamination strategies of Congo red dye. *Groundw Sustain Dev* [Internet]. 2022;19(June):100844. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100844>
174. Hernández-Zamora M, Martínez-Jerónimo F. Congo red dye diversely affects organisms of different trophic levels: a comparative study with microalgae, cladocerans, and zebrafish embryos. *Environ Sci Pollut Res*. 2019;26(12):11743–55.
175. Naseem K, Farooqi ZH, Begum R, Irfan A. Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A review. *J Clean Prod* [Internet]. 2018;187:296–307. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.209>
176. Gautam RK, Rawat V, Banerjee S, Sanroman MA, Soni S, Singh SK, et al. Synthesis of bimetallic Fe-Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water. *J Mol Liq* [Internet]. 2015;212:227–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.006>
177. Han LJ, Ge FY, Sun GH, Gao XJ, Zheng HG. Effective adsorption of Congo red by a MOF-based magnetic material. *Dalt Trans*. 2019;48(14):4650–6.
178. Narasaiah BP, Mandal BK. Remediation of azo-dyes based toxicity by agro-waste cotton boll peels mediated palladium nanoparticles. *J Saudi Chem Soc* [Internet]. 2020;24(2):267–81. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.11.003>
179. Kamal T, Khan SB, Asiri AM. Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibers: evaluation of azo dyes catalytic reduction. *Cellulose*. 2016;23(3):1911–23.
180. Ismail M, Gul S, Khan MI, Khan MA, Asiri AM, Khan SB. Green synthesis of zerovalent copper nanoparticles for efficient reduction of toxic azo dyes congo red and methyl orange. *Green Process Synth*. 2019;8(1):135–43.
181. Ghosh BK, Hazra S, Naik B, Ghosh NN. Preparation of Cu nanoparticle loaded SBA-15 and their excellent catalytic activity in reduction of variety of dyes. *Powder Technol* [Internet]. 2015;269:371–8. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.027>

182. Rajesh R, Kumar SS, Venkatesan R. Efficient degradation of azo dyes using Ag and Au nanoparticles stabilized on graphene oxide functionalized with PAMAM dendrimers. *New J Chem*. 2014;38(4):1551–8.
183. Ganapuram BR, Alle M, Dadigala R, Dasari A, Maragoni V, Guttana V. Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmalia malabarica gum. *Int Nano Lett*. 2015;5(4):215–22.
184. Chen M, Liu P, Wang C, Ren W, Diao G. Fast catalytic reduction of an azo dye by recoverable and reusable Fe₃O₄@PANI@Au magnetic composites. *New J Chem* [Internet]. 2014;38(9):4566–73. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4NJ00806E>
185. Liu X, Liang M, Liu M, Su R, Wang M, Qi W, et al. Highly Efficient Catalysis of Azo Dyes Using Recyclable Silver Nanoparticles Immobilized on Tannic Acid-Grafted Eggshell Membrane. *Nanoscale Res Lett* [Internet]. 2016;11(1). Available from: <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1647-7>
186. Joshi N, Pathak A, Anupam R, Jain N, Singh J, Upadhyaya CP. A Rapid and Efficient Biosynthesis of Metallic Nanoparticles Using Aqueous Extract of Chia (*Salvia hispanica* L.) Seeds. *Bionanoscience*. 2019;9(4):893–902.
187. Bhat SSM, Sundaram NG. Efficient visible light photocatalysis of Bi₄TaO₈Cl nanoparticles synthesized by solution combustion technique. *RSC Adv*. 2013;3(34):14371–8.
188. Wang L, Li J, Wang Z, Zhao L, Jiang Q. Low-temperature hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ nanocomposite for fast Congo red removal.pdf. *Dalt Trans*. 2013;42:2572–9.
189. Hu C, Chen Z, Shen A, Shen X, Li J, Hu S. Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent functionalization by a rigid, planar and conjugated diazo dye. *Carbon N Y*. 2006;44(3):428–34.
190. Lapér ML, Nunes EHM, Houmard M, Wolf W. Fabrication of Quasicrystalline Scaffolds From the Al-Cu-Fe System by Dynamic Freeze-Casting. *Mater Res*. 2023;26.
191. Thongprachan N, Nakagawa K, Sano N, Charinpanitkul T, Tanthapanichakoon W.

- Preparation of macroporous solid foam from multi-walled carbon nanotubes by freeze-drying technique. *Mater Chem Phys*. 2008;112(1):262–9.
192. Chen H, Ma Y, Lin X, Yang D, Chen Z, Li X, et al. Preparation of aligned porous niobium scaffold and the optimal control of freeze-drying process. *Ceram Int* [Internet]. 2018;44(14):17174–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.173>
 193. Deville S. Ice-templating, freeze casting: Beyond materials processing. *J Mater Res*. 2013;28(17):2202–19.
 194. Zuo KH, Zeng YP, Jiang D. Properties of microstructure-controllable porous yttria-stabilized zirconia ceramics fabricated by freeze casting. *Int J Appl Ceram Technol*. 2008;5(2):198–203.
 195. Saheban M, Bakhsheshi-Rad HR, Kasiri-Asgarani M, Hamzah E, Ismail AF, Aziz M, et al. Effect of zeolite on the corrosion behavior, biocompatibility and antibacterial activity of porous magnesium/zeolite composite scaffolds. *Mater Technol* [Internet]. 2019;34(5):258–69. Available from: <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1549803>
 196. Chen HM, Yin YF, Dong HB, Tong Y, Luo M, Li X. Porous alumina infiltrated with melt and its dynamic analysis during pressureless infiltration. *Ceram Int*. 2014;40(4):6293–9.
 197. Mukhopadhyay NK, Yadav TP. Quasicrystals: A New Class of Structurally Complex Intermetallics. *J Indian Inst Sci*. 2022;102:59–90.
 198. Sordellet DJ, Dubois JM. Quasicrystals: Perspectives and Potential Applications. *MRS Bull*. 1997;22(11):34–9.
 199. Travessa DN, Cardoso KR, Wolf W, Jorge AM, Botta WJ. The formation of quasicrystal phase in Al-Cu-Fe system by mechanical alloying. *Mater Res*. 2012;15(5):749–52.
 200. Inoue A. Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties. *Mater Sci Eng A*. 2001;304–306:1–10.
 201. German R. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*. 2014. 1–536 p.
 202. Du W, Yao Z, Molitor O, Tao X, Zhang Q, Loboda P, et al. Fabrication and compressive properties of directional porous titanium scaffold by freeze casting

- TiH₂ powders. *J Alloys Compd* [Internet]. 2022;894:162363. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162363>
203. Deville S, Saiz E, Tomsia AP. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2006;27(32):5480–9.
 204. Hou Z, Hua M, Liu Y, Deng J, Zhou X, Feng Y, et al. Exploring Intermetallic Compounds: Properties and Applications in Catalysis. *Catalysts*. 2024;14(8).
 205. Azuha AA, Klimkowicz A, Takasaki A. Quaternary Quasicrystal Alloys for Hydrogen Storage Technology. *MRS Adv*. 2020;5(20):1071–83.
 206. Mazzer EM, Afonso CRM, Galano M, Kiminami CS, Bolfarini C. Microstructure evolution and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy reprocessed by spray-forming and heat treated at peak aged condition. *J Alloys Compd* [Internet]. 2013;579:169–73. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.055>
 207. Ura-Binczyk E, Homazava N, Ulrich A, Hauert R, Lewandowska M, Kurzydłowski KJ, et al. Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1M H₂SO₄ and 1M NaOH solutions. *Corros Sci* [Internet]. 2011;53(5):1825–37. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.061>
 208. Qian D, Xu B, Chi M, Meng YS. Uncovering the roles of oxygen vacancies in cation migration in lithium excess layered oxides. *Phys Chem Chem Phys*. 2014;16(28):14665–8.
 209. D'Angelo D, Bongiorno C, Amato M, Deretzis I, La Magna A, Compagnini G, et al. Electron energy-loss spectra of graphene oxide for the determination of oxygen functionalities. *Carbon N Y*. 2015;93:1034–41.
 210. Riegler K, Kothleitner G. EELS detection limits revisited: Ruby - a case study. *Ultramicroscopy* [Internet]. 2010;110(8):1004–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.02.010>
 211. Leapman RD, Grunes LA, Fejes PL. Study of the L₂₃ edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys Rev B*. 1982;26(1):614–35.
 212. Rosenberger T, Skenderović I, Sellmann J, Wollny P, Levish A, Wlokas I, et al. Determining the sintering kinetics of Fe and Fe_xO_y-Nanoparticles in a well-

- defined model flow reactor. *Aerosol Sci Technol* [Internet]. 2022;56(9):833–46. Available from: <https://doi.org/10.1080/02786826.2022.2089011>
213. Walls MG, Cao C, Yu-Zhang K, Li J, Che R, Pan Y. Identification of ferrous-ferric Fe₃O₄ nanoparticles in recombinant human ferritin cages. *Microsc Microanal*. 2013;19(4):835–41.
 214. Cavalca F, Laursen AB, Wagner JB, Damsgaard CD, Chorkendorff I, Hansen TW. Light-induced reduction of cuprous oxide in an environmental transmission electron microscope. *ChemCatChem*. 2013;5(9):2667–72.
 215. Hulbert SL, Bunker BA, Brown FC. Copper L_{2,3} near-edge structure in Cu₂O. *Phys Rev B*. 1984;30(4):2120–6.
 216. Ngantcha JP, Gerland M, Kihn Y, Rivière A. Correlation between microstructure and mechanical spectroscopy of a Cu-Cu₂O alloy between 290 K and 873 K. *Eur Phys Journal Applied Phys*. 2005;29:83–9.
 217. Muedi KL, Masindi V, Maree JP, Brink HG. Rapid Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Polycationic/Di-Metallic Adsorbent Synthesized Using Fe³⁺/Al³⁺ Recovered from Real Acid Mine Drainage. Vol. 12, *Minerals*. 2022.
 218. Muedi KL, Masindi V, Maree JP, Haneklaus N, Brink HG. Effective Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution Using Fe/Al Di-Metal Nanostructured Composite Synthesised from Fe(III) and Al(III) Recovered from Real Acid Mine Drainage. *Nanomaterials*. 2022;12(5).
 219. Sun Y, Lin J, Zhan Y. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Surfactant-Modified Zeolites with Different Coverage Types: Behavior and Mechanism. *Sep Sci Technol*. 2013;48(13):2036–46.
 220. Sun X, Liu Z, Zheng Z, Yu H, Zeng D. Improved adsorption of Congo red by nanostructured flower-like Fe(II)-Fe(III) hydroxy complex. *Water Sci Technol*. 2018;78(3):506–14.
 221. Li K, Yuan G, Dong L, Deng G, Duan H, Jia Q, et al. Boehmite aerogel with ultrahigh adsorption capacity for Congo Red removal: Preparation and adsorption mechanism. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2022;302(September):122065. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122065>
 222. Bessaha F, Mahrez N, Marouf-Khelifa K, Çoruh A, Khelifa A. Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR

- spectroscopy, and mechanism studies. *Int J Environ Sci Technol* [Internet]. 2019;16(8):4253–60. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2041-z>
223. Huang LY, Li W, Du N, Lu HQ, Meng LD, Huang KY, et al. Preparation of quaternary ammonium magnetic chitosan microspheres and their application for Congo red adsorption. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2022;297(August):119995. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119995>
 224. Wang L, Wang A. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *J Hazard Mater*. 2008;160(1):173–80.
 225. Moon SA, Salunke BK, Saha P, Deshmukh AR, Kim BS. Comparison of dye degradation potential of biosynthesized copper oxide, manganese dioxide, and silver nanoparticles using *Kalopanax pictus* plant extract. *Korean J Chem Eng*. 2018;35(3):702–8.
 226. Kalwar NH, Sirajuddin, Sherazi STH, Khaskheli AR, Hallam KR, Scott TB, et al. Fabrication of small l-threonine capped nickel nanoparticles and their catalytic application. *Appl Catal A Gen* [Internet]. 2013;453:54–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.005>
 227. Gupta S, Giordano C, Gradzielski M, Mehta SK. Microwave-assisted synthesis of small Ru nanoparticles and their role in degradation of congo red. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2013;411:173–81. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.030>
 228. Atarod M, Nasrollahzadeh M, Mohammad Sajadi S. *Euphorbia heterophylla* leaf extract mediated green synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite and investigation of its excellent catalytic activity for reduction of variety of dyes in water. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2016;462:272–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.09.073>
 229. Zheng Y, Wang A. Ag nanoparticle-entrapped hydrogel as promising material for catalytic reduction of organic dyes. *J Mater Chem*. 2012;22(32):16552–9.