



Compósito Cerâmico Ferritas Mn-Zn / Argila: Estudo da Estrutura e Morfologia

Mn-Zn Ferrite / Clay Ceramic Composite: A Study of Structure and Morphology

Kallyandra Maria Silva de Souza Amorim

Jair Dantas Nacre Junior

Mayara Suellen da Silva Nascimento

Renata Arcelino da Silva

Renalle Cristina Alves de Medeiros Nascimento

Aureliano Xavier dos Santos

Verônica Cristhina de Souza Diniz

Resumo: Os materiais são projetados com diversas finalidades e por diferentes métodos de sínteses, nos quais, as etapas de processamento dos mesmos influenciarão nas principais propriedades do produto final. De acordo com esse contexto, o objetivo desse trabalho é de produzir um compósito cerâmico utilizando $Mn(1-x)Zn_xFe_2O_4$ com ($x= 0,5$) e a argila, visando avaliar sua estrutura e morfologia. A amostra de ferrita foi sintetizada por reação de combustão e a argila foi beneficiada (fragmentação e peneiramento). Posteriormente foram misturadas numa proporção 50% de ferrita e 50% de argila, e caracterizadas e por difração de raios- X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A partir dos resultados parciais, pelo DRX, observou-se que as intensidades dos picos para ferrita e caulim (antes da mistura) mostraram a formação da fase da ferrita Mn-Zn e a presença dos argilominerais característicos da argila, respectivamente. Para o DRX da mistura, observou-se os picos específicos de ambos materiais utilizados na produção do compósito. No MEV foi possível observar a morfologia da ferrita com uma formação de flocos porosos e aglomerados, no caulim foi observado partículas com formato de placas hexagonais. Após a mistura, através do MEV, observou-se uma homogeneidade de formatos de partículas característicos da ferrita e argila. No EDS, observou-se a presença dos elementos químicos característicos da formação da fase de cada material, corroborando com os resultados do DRX.

Palavras-chave: Ferrita Mn-Zn; Argila Caulim; Compósito Cerâmico.

INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais é um campo interdisciplinar que combina princípios da física, química e a própria engenharia para estudar as propriedades, estruturas, processamento, aplicação e o comportamento dos materiais. A partir desse ponto, podemos desenvolver novos materiais com diversos métodos de síntese que, podem incluir a sua caracterização das propriedades, manipulação de processos de degradação e a falha dos materiais.

Com o desenvolvimento de novos materiais, surge os materiais compósitos. Estes materiais são o resultado da combinação de dois ou mais materiais distintos

em suas propriedades físicas. Tendo como objetivo, alcançar um combinado de características dos componentes individuais de maneira adequada uma vez que, apresente um desempenho estrutural superior, alcançando assim, novas propriedades. Em relação às fases do compósito, elas são classificadas em dois tipos, cada tipo podendo diferenciar de material para material. A primeira fase é contínua, envolve a segunda e é chamada de matriz, podendo ser cerâmica, polimérica ou metálica e a segunda fase, a dispersa, normalmente é composta por fibras ou partículas carregadas (Callister, 2002).

Dentre as várias categorias de compósitos existentes, os compósitos cerâmicos trazem benefícios ao produto final, tanto pelas próprias características de cada material que o compõe, quanto pela facilidade de processamento. O compósito cerâmico de ferrita e argila é uma combinação multifásica de materiais, que combinam as propriedades magnéticas das ferritas com as propriedades estruturais da argila. As ferritas são uma classe de materiais cerâmicos cristalinos ferrimagnéticos composto por uma mistura de óxidos metálicos que apresentam propriedades magnéticas atrativas (Rane, 1999). Já a argila, por sua vez, é um material natural composto principalmente de silicatos no qual, é constituído por partículas cristalinas extremamente pequenas chamadas de argilominerais no qual, elas são definidas por suas propriedades distintas que cada uma carrega (Meira, 2001).

As argilas são compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas com um número limitado de minerais chamados argilominerais. Elas podem consistir em um ou mais tipos de partículas no qual, além dos silicatos hidratados de alumínio e ferro, também podem conter elementos como “matéria orgânica”, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica calcita, caulinita e outros minerais residuais, e minerais amorfos (GRIM, 1968; MENEZES et. al, 2009).

Com relação a granulometria, considera-se a fração de argila corresponde ao conjunto de partículas com dimensões inferiores a $2\mu\text{m}$ ou $4\mu\text{m}$, segundo as escalas de Attemberg e Wentworth (CABRAL JUNIOR et al, 2008). Além disso, a granulometria da argila se relaciona com sua origem e aos processos de transformação físico-químicos, que provoca a diferença no tamanho e formato do grão de argila, que estão sendo diretamente relacionados à forma de como ela é extraída e a seu efeito no processo de extração e processamento.

As ferritas de Mn-Zn, também conhecidas como ferritas de manganês e zinco, são materiais cerâmicos de grande importância tecnológica devido a sua elevada permeabilidade magnética, alta magnetização de saturação e reduzidas perdas no seu núcleo. Elas têm sido muito utilizadas em aplicações eletrônicas, como cabeçotes de gravação, fontes automotivas, entre outros (KI. ARSHAK et al, 2001).

Frequentemente essas ferritas são fabricadas por meios de processo cerâmico no qual, envolve reações de estado sólido em altas temperaturas entre os óxidos e os carbonatos que ela compõe para ajustar suas propriedades físicas e magnéticas (C. RATH et al, 1999). Além disso, elas pertencem ao grupo de ferritas com estrutura espinélio com fator de empacotamento entre $8,44$ e $8,53 \times 10^{-4} \mu\text{m}$

e podem apresentar duas estruturas devido ao caráter eletronegativo do oxigênio que gera a variação entre os cátions nas posições octaédricas e tetraédricas (GAMA,2009).

Os compostos cerâmicos que combinam argila com ferrita, têm diversas aplicações práticas em várias áreas. Eles são usados principalmente como componentes magnéticos eficientes e estruturais. Essa versatilidade faz deles uma escolha valiosa em várias indústrias (SILVA *et al*, 2020). Em se tratando especificamente da ferrita MnZn com a argila, na literatura não se observa um quantitativo expressivo de estudos utilizando esses materiais na forma de compósitos, o que traz uma motivação e justificativa para o desenvolvimento desta pesquisa. Baseado neste contexto, foi avaliado as características estruturais, morfológicas dos compósitos cerâmicos de ferritas Mn-Zn / argila, para aplicações magnéticas.

METODOLOGIA

As amostras de ferritas manganês-zinco foram produzidas pelo método de reação de combustão. A amostra produzida neste trabalho possui uma estequiometria $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,5$. Esse processo de fabricação constituiu em achar o cálculo estequiométrico onde foram obtidas as massas da matéria prima sendo os reagentes utilizados: nitrato de ferro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de manganês ($Mn(NO_3)_2$), nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$) e como combustível a glicina ($C_2H_5NO_2$), todos os reagentes de alta pureza. A mistura redox de nitratos metálicos e do combustível foram submetidas ao aquecimento direto numa placa aquecedora que, com a ajuda de um termômetro infravermelho da marca ICEL Manaus do tipo TD-985 foi possível medir a temperatura de toda reação.

Além disso, foram doadas amostras de argila caulim por uma empresa do setor de revestimento cerâmico situado na cidade do Cabo de Santo Agostinho- Pe, para análise e mistura com a ferrita para a formação do compósito cerâmico.

Após a obtenção das amostras, os produtos da ferrita na forma de flocos porosos, foram moídos e desaglomerados em peneiras malhas 80 (abertura 180 μm) e 325 (abertura 0,045 μm) e da argila em peneiras malhas 80 (abertura 180 μm) e 200 (abertura 0,075 μm). Após a obtenção desses pós, foi feita uma mistura de 50% de cada material para a obtenção do compósito. Na Figura 1, é mostrado o produto final ferrita Mn-Zn, argila caulim e do compósito Mn-Zn/ Caulim após o beneficiamento nas peneiras.

Figura 1 - Produto final ferrita Mn-Zn, argila caulim e do compósito Mn-Zn/ Caulim após a etapa de peneiramento.



Fonte: a autora, 2023.

Logo após a obtenção desses pós, eles foram prensados num formato retangular de tamanho 50mm de comprimento e 15mm de largura com 5mm de profundidade como mostra na Figura 2. Além disso, essas amostras prensadas foram queimadas num forno tipo mufla numa temperatura de 1000°C por 24 horas com taxa de aquecimento de 50°C/minuto para calcular as medidas de densidade aparente e porosidade.

Figura 2 - Pós prensados e sinterizados a 1000°C.



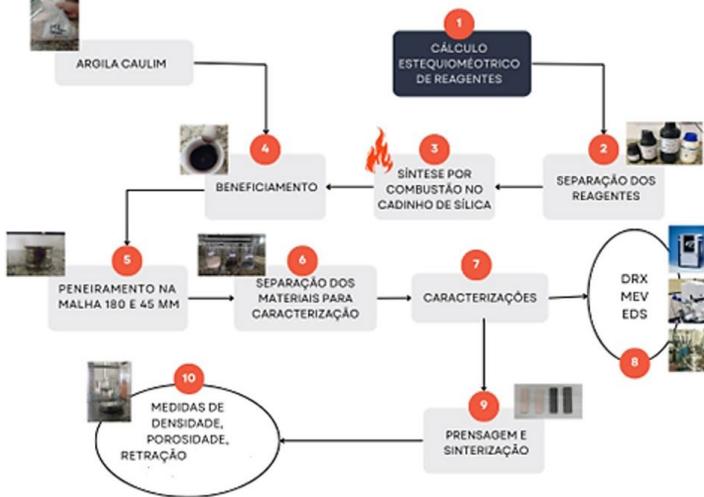
Fonte: a autora, 2024.

CARACTERIZAÇÕES

As amostras resultantes pelo resultado da síntese foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X BRUKER modelo D2 Phaser, (radiação Cu K) e voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. As análises morfológicas dos pós produzidos foram analisadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 FEG para produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra da análise dos aspectos morfológicos das microestruturas das ferritas

Mn-Zn, da argila Caulim e do compósito ferrita Mn-Zn/ argila. Os espectros com mapeamento dos elementos químicos que compõem a estequiometria das amostras foram obtidos por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao MEV. A Figura 3 mostra o fluxograma de obtenção das ferritas, argila e do compósito cerâmico até as caracterizações.

Figura 3 - Fluxograma da obtenção das ferritas, argila e compósito cerâmico.



Fonte: a autora, 2024.

A densidade das amostras foi determinada tanto pelo método geométrico, como por medidas de densidade aparente (D_a). Essas medidas de densidade aparente foram determinadas pelo método de imersão, utilizando o princípio de Arquimedes, segundo a norma ABNT NBR 6620. Foi utilizada uma balança de precisão de quadro dígitos onde, será acoplado um sistema de medida de massa imersa. A equação (1) foi utilizada:

$$D_a = \frac{ms}{(mu - mi)} D \tag{Equação (1)}$$

Em que, ms é a massa seca da amostra (g), mu será a massa úmida da amostra (g) após ser permanecida imersa em água durante 24 horas, mi massa da amostra (g) imersa em água e D será a densidade (g/cm³) da água na temperatura que será realizada a medida. Além disso, com este método, foi possível calcular a porosidade aparente (PA) a partir da equação (2):

$$pa = \frac{(mu - ms)}{(mu - mi)} \times 100\% \tag{Equação (2)}$$

Além disso, podemos calcular a Retração Linear do material (R_L), que tem como a consequência o processo da sinterização do material no qual, é definido pelo agrupamento das moléculas que o compõe à medida que a temperatura aumenta.

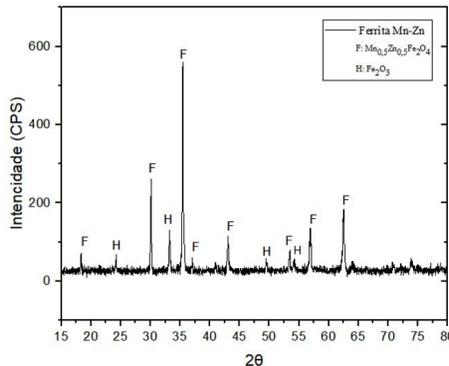
Normalmente, a Retração Linear é obtida através das dimensões dos corpos-de-prova com o comprimento inicial antes da queima (L_i) e o comprimento final (L_f) após a queima no qual o comprimento é obtido por um paquímetro. Vale ressaltar que, a R_L do material, é dado em termos de porcentagem como está escrito na Equação 3.

$$R_L(\%) = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 \quad \text{Equação (3)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

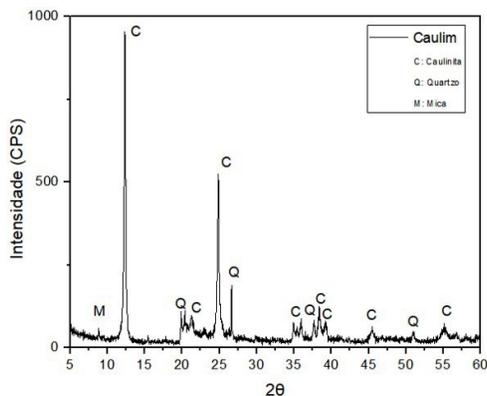
O resultado do difratograma de raios-X da ferrita Mn-Zn está ilustrado na Figura 4. Pode-se observar a formação da fase espinélio misto da ferrita Mn-Zn, no qual foram identificadas por meio da ficha cristalográfica JCPDF 89-7556. A amostra de ferrita apresentou picos com alta intensidade, demonstrando sua cristalinidade e suas características nanoestruturais. Este comportamento também foi observado por DINIZ, V. *et al.* (2022), em que, foi mostrado algumas características no qual, demonstra que a técnica por reação de combustão possibilita a obtenção desses sistemas monofásicos, com características manométricas e em larga escala. Ademais, a partir da Figura 4, foi observado picos correspondentes à segunda fase da hematita de acordo com o cartão ICDD [04-015-9572].

Figura 4 - Difratograma de Raios-X ferrita Mn-Zn.



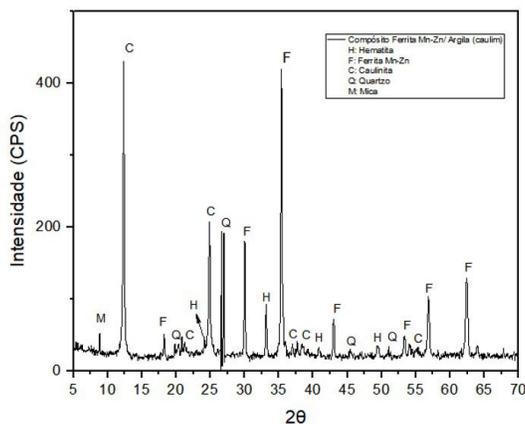
Fonte: a autora, 2024.

A Figura 5 ilustra os resultados obtidos da difração de raios-X da argila Caulim. Foram observadas as seguintes fases: caulinita, quartzo e mica de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS n° 46-1045, JCPDS n° 89-6538, JCPDS n° 83-1808, respectivamente. Esse resultado também foi observado por SILVA, R. A. D. (2019), em que os padrões do DRX demonstram principais argilominerais presentes nas matérias-primas cerâmicas do caulim.

Figura 5 - Difratoograma de Raios-X Caulim.

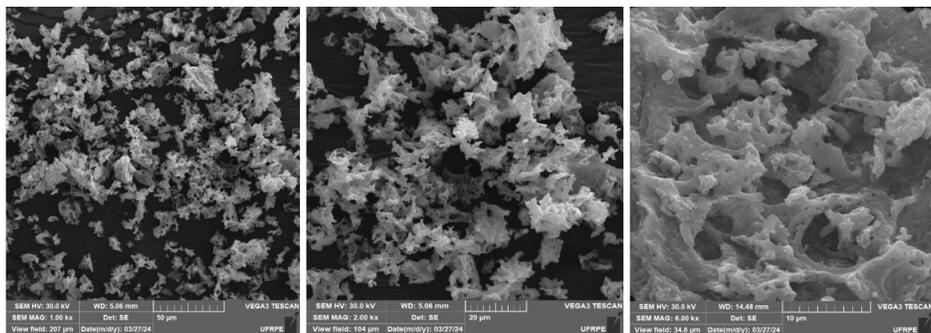
Fonte: a autora, 2024.

Na Figura 6 ilustra os resultados obtidos da difração de Raios-X do composto ferrita Mn-Zn/ Argila (caulim). Foi observada as fases da ferrita MnZn, hematita, caulinita, quartzo e mica de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS n° 46-1045, JCPDS n° 89-6538, JCPDS n° 83-1808, JCPDF 89-7556 e ICDD [04-015-9572]. Foi notado picos de alta densidade demonstrando sua cristalinidade como no caso da ferrita e da caulinita. O resultado comprova com as fases presentes no DRX a homogeneidade e a presença da ferrita e do caulim na formação do composto.

Figura 6 - Difratoograma de Raios-X do composto Ferrita Mn-Zn/ Argila (caulim).

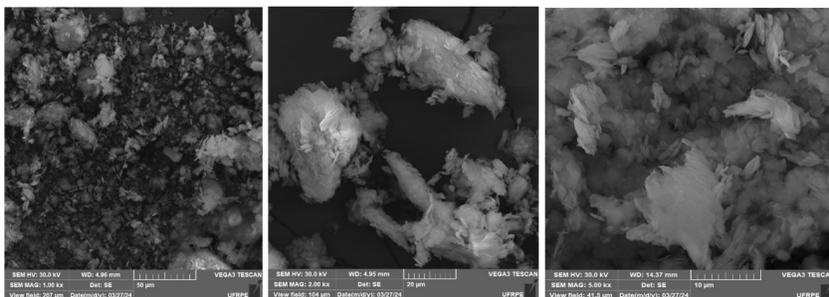
Fonte: a autora, 2024.

Na Figura 7 é possível verificar a microscopia eletrônica de varredura das amostras de ferritas de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ampliada em 1000x, 2000x, 6000x, respectivamente. De forma geral, pode ser verificado uma formação de partículas com morfologia de flocos porosos, com a presença de aglomerados.

Figura 7 - MEV de $Mn_0,5Zn_0,5Fe_2O_4$, ampliada 1000x, 2000x, 6000x.

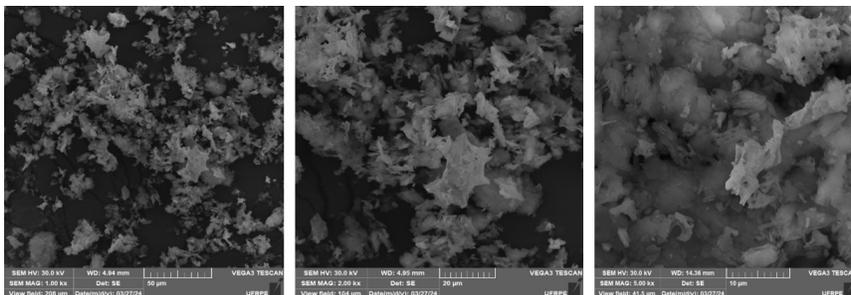
Fonte: a autora, 2024.

Na Figura 8, a microscopia eletrônica de varredura mostra a argila caulim ampliada 1000x, 2000x, 5000x. Pode ser observado de forma geral a formação de aglomerados superficiais e tamanho de partículas pequenos, característicos dos argilominerais presentes na amostra.

Figura 8 - MEV da Argila caulim, ampliada 1000x, 2000x, 5000x.

Fonte: a autora, 2024.

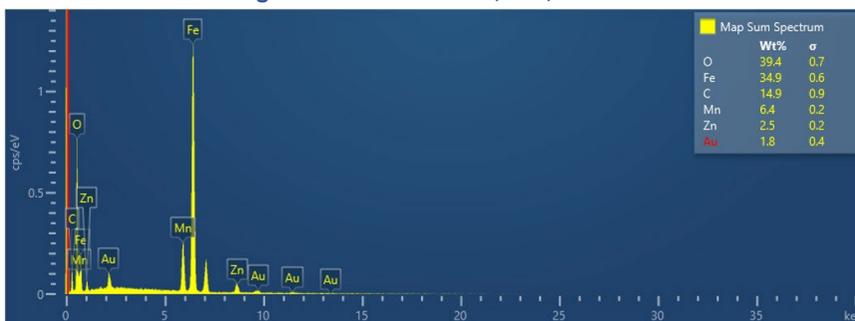
Na Figura 9, de forma geral a presença de aglomerados, pode-se notar que algumas partículas mais superficiais com um formato características da argila, ademais com aglomerados característicos da ferrita.

Figura 9 - MEV do Compósito ferrita Mn-Zn/argila, ampliada 1000x, 2000x, 5000x.

Fonte: a autora, 2024.

A partir das micrografias obtidas foi realizado um mapeamento realizado por EDS acoplado ao MEV para todas as amostras em estudo. Pode-se notar na Figura 10 que foi possível perceber a equivalência na composição elementar da ferrita de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtida e comprovada pelo percentual de elementos detectados no EDS. Além disso, pode-se notar que na composição existe uma pequena quantidade de ouro e de carbono no qual, isso se dá pelo fato das amostras terem sido metalizadas e a área analisada pelo MEV.

Figura 10 - EDS de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.



Fonte: a autora, 2024.

Na Figura 11, a micrografia obtida do mapeamento da argila Caulim, pode-se notar uma grande concentração de argilominerais onde, além de existir uma pequena quantidade de ouro por conta da metalização da amostra. Esse resultado corrobora com os resultados reportados no DRX.

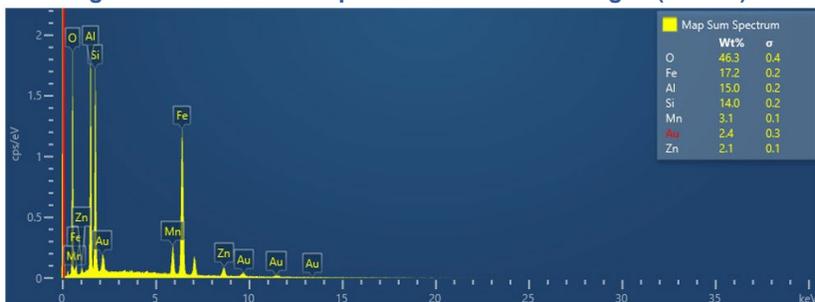
Figura 11 - EDS da Argila Caulim.



Fonte: a autora, 2024.

Na Figura 12, observa-se o mapeamento do compósito da ferrita Mn-Zn/Argila (caulim) no qual, se nota uma grande concentração de argilominerais que vem da argila e da equivalência na composição elementar da ferrita de $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Corroborando e comprovando a presença de ambos materiais na confecção do compósito.

Figura 12 - EDS da Compósito Ferrita Mn-Zn/ Argila (caulim).



Fonte: a autora, 2024.

A Tabela 1 exibe os resultados de densidade aparente (Da) e da porosidade aparente (Pa) para as amostras referentes ao sistema do compósito e do sistema só da argila. Essas amostras foram prensadas e sinterizadas em um forno tipo mufla na temperatura de 1000°C e com taxa de aquecimento de 10°C/minuto durante 1 hora.

Tabela 1 - Resultados das medidas físicas das amostras sinterizadas.

Amostra	Da (g/cm ³)	Pa(g/cm ³)	Retração
Caulim 1	116 g/cm ³	19,3%	4,46%
Caulim 2	113 g/cm ³	16,5%	3,21%
Compósito 1	115g/cm ³	18%	4,18%
Compósito 2	118 g/cm ³	14,77%	4,13%

De acordo com os resultados da tabela 1, pode-se verificar que as densidades das amostras não apresentam mudanças significativas, revelando que para todas as amostras estudadas houve uma uniformidade na densidade. Isso pode ser justificado pela morfologia dos pós sinterizados, o que resulta em bons valores de densidade.

Com relação a porosidade aparente, indicou que uma maior quantidade de espaços vazios na estrutura do material, o que pode impactar nas suas propriedades físicas, como a absorção de água, durabilidade e resistência mecânica. Já na retração linear, o aumento foi proporcional com a elevação da temperatura e esses resultados podem ser atribuídos com o valor da porosidade aparente.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A partir dos resultados finais, pode concluir que:
- Pelo DRX, observou-se que as intensidades dos picos para ferrita e caulim (antes da mistura) mostraram a formação da fase da ferrita e a presença dos argilominerais característicos de cada material, respectivamente. Para o DRX da mistura, observou-se os picos específicos de ambos materiais.

- No MEV foi possível observar a morfologia da ferrita com uma formação de flocos porosos, no caulim foi observado partículas com formato característico de material argiloso. Após a mistura, através do MEV, observou-se uma homogeneidade de formatos de partículas característicos da ferrita e argila.
- No EDS, observou-se a presença dos elementos químicos característicos da formação da fase de cada material, corroborando com os resultados do DRX.
- A uniformidade na densidade das amostras é atribuída à morfologia dos pós sinterizados, que mantém os valores de densidade consistentes. A porosidade aparente, indicando mais espaços vazios, pode afetar propriedades como absorção de água e resistência. A retração linear aumenta com a temperatura, provavelmente devido à maior porosidade.

REFERÊNCIAS

C RATH, K.K SAHU, S ANAND, S.K DATE, N.C MISHRA, R.P DAS. **Preparation and characterization of nanosize Mn–Zn ferrite**, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 202, Issue 1, Pages 77-84, ISSN 0304-8853. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00217-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00217-6). 1999.

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

DINIZ, VERÔNICA, *et al.*, **Effects of mn 1-x zn x fe 2 o 4 nanoparticles concentration in a silicone matrix on complex permeability and permittivity in the 1-10 ghz range**. Materilas reacher 2022

GAMA, A. M. **Comportamento da permissividade e permeabilidade complexas, de 2 a 18 GHz, de absorvedores de micro-ondas à base de ferro carbonila e ferrita MnZn**. 2009. 150 p. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

GRIM, R. E.; **Clay Mineralogy**, 2 ed. New York, McGraw Hill, 1968.

KI ARSHAK , A. AJINA , D. EGAN. **Microelétron**. J. 32 (2001) , pp . 113-116.

MEIRA, J.M.L. **Argilas: o que são, suas propriedades e classificações**. VISA Consultores: comunicações técnicas, 2001.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.** 6,2 (2009) 303.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y., **Hidrazine method of synthesis of Fe₂O₃ useful in ferrites preparation**; *Journal of Materials Science Materials Eletronics*, v. 10, p. 133-140; 1999.

SILVA, M. C. S. E. (Org.) ; NASCIMENTO, V. A. (Org.) ; MORAIS, A. C. L. (Org.) ; DOURADO, A. R. T. (Org.) ; VITOR, C. C. P. S. (Org.) ; SANTOS, M. R. M. C. (Org.) . **Aplicações em ciência e engenharia de materiais**. 1. Ed. Inovar, 2020, 74 p.

SILVA, R. A. D. **Caracterização de matérias-primas cerâmicas utilizadas na produção de placas de revestimento em indústria do Cabo de Santo Agostinho, 2019.**