



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DE
NANOCOMPÓSITOS ($Cu_{50}Mn_{25}Sn_{20}Al_5$)_{1-x}(ZnO)_x**

ARIELY VITÓRIA BEZERRA LIMA

Orientador: Prof. Dr. Dannie Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB

AGOSTO / 2025

ARIELY VITÓRIA BEZERRA LIMA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DE
NANOCOMPÓSITOS $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, do Centro de Tecnologia – CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Danniel Ferreira de Oliveira

JOÃO PESSOA, PB
AGOSTO / 2025

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DE
NANOCOMPÓSITOS ($\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5\right)_{1-x}(\text{ZnO})_x$**

Por

Ariely Vitória Bezerra Lima

Dissertação aprovada em 25 de Agosto de 2025

Período letivo 2025.2

Documento assinado digitalmente

gov.br
DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
Data: 28/08/2025 10:04:25-0300
Verifique em <https://validar.itи.gov.br>

Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA
(Presidente, Orientador)

Documento assinado digitalmente

gov.br
IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO
Data: 27/08/2025 16:29:37-0300
Verifique em <https://validar.itи.gov.br>

Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO
(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente

gov.br
RAMON ALVES TORQUATO
Data: 27/08/2025 08:12:15-0300
Verifique em <https://validar.itи.gov.br>

Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO
(Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente

gov.br
RAFAEL EVARISTO CALUETE
Data: 28/08/2025 09:53:19-0300
Verifique em <https://validar.itи.gov.br>

Prof. Dr. RAFAEL EVARISTO CALUETE
(Examinador Externo ao Programa)

Documento assinado digitalmente

gov.br
ARIELY VITORIA BEZERRA LIMA
Data: 28/08/2025 10:08:48-0300
Verifique em <https://validar.itи.gov.br>

ARIELY VITORIA BEZERRA LIMA
(Discente)

Catalogação

Catalogação na publicação Seção de Catalogação e Classificação

L732e Lima, Ariely Vitória Bezerra.

Estudo das propriedades estruturais e elétricas de nanocompósitos $(\text{Cu}50\text{Mn}25\text{Sn}20\text{Al}5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ / Ariely Vitória Bezerra Lima. - João Pessoa, 2025.

55 f. : il.

Orientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Materiais termoelétricos. 2. Ligas Heusler. 3. Óxido de zinco. 4. Nanocompósitos. 5. Sinterização. I. Oliveira, Danniel Ferreira de. II. Título.

UFPB/BC

CDU 620.3 (043)

Elaborado por GRACILENE BARBOSA FIGUEIREDO - CRB-15/794

DEDICATÓRIA

“A Jesus, fonte de todas as minhas conquistas, dedico este trabalho como expressão de gratidão e fé. À minha amada avó, Tereza Lopes (in memoriam), que, em sua sabedoria e amor, sempre acreditou no meu potencial. Aos meus pais, Adriana e Maciano, exemplos inabaláveis de força”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por sua infinita bondade e por cada benção em minha vida. Obrigada, Senhor, por me honrar desde o meu nascimento e por preparar para mim o mais lindo dos banquetes, repleto de conquistas, alegrias e aprendizados.

A minha amada avó Tereza (*in memoriam*) e a minha mãe Adriana, dedico este título acadêmico com todo o meu coração. Este é o fruto do amor, do apoio incondicional e dos ensinamentos que sempre recebi de vocês.

Ao meu esposo e companheiro de vida, Daniel, que esteve ao meu lado com palavras de incentivo, trazendo paz e aconchego. Obrigada por sempre estar disposta a ser um porto seguro.

A minha irmã Aryssa, ao meu pai Maciano e ao meu tio Neno, por estarem sempre na torcida por mim, vibrando a cada vitória.

Aos meus amigos, Fernanda, Ayrton, Gabrielly F., Eduarda B. e Mateus Araújo, que estiveram demonstrando apoio, celebrando cada pequena e grande vitória. Obrigada por compartilharem da minha felicidade.

Ao meu orientador, o Prof. Danniel Oliveira, minha mais profunda gratidão. O senhor foi fundamental em cada etapa dessa jornada, desde a graduação, sempre pronto à me ajudar, orientar e abrir portas. Agradeço por me apresentar à pesquisa, pela oportunidade de fazer parte da Iniciação Científica sob sua orientação e por nos manter nessa parceria até hoje. A sua paciência, generosidade e ensinamentos são de valor inestimável para minha formação acadêmica. O senhor é, sem dúvida, minha maior referência dentro da universidade.

Aos professores Ramon Torquato, Bruno Guedes, Tibério Passos e Kelly Gomes, pela disposição e auxílio nas análises das amostras. Agradeço aos professores Ileverton e Rafael C., pela valiosa contribuição como membros da banca; suas posturas sempre atentas, ética e dedicada ao ensino me inspiraram. Estendo meu agradecimento as minhas colegas de laboratório Adelaide, Natália e Débora, que me auxiliaram na preparação das amostras, nos estudos e encorajamentos.

A Universidade Federal da Paraíba, ao PPCEM e mais precisamente ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) e ao Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) onde pude desenvolver este trabalho com êxito.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro durante este Mestrado, obrigada.

Não cheguei até aqui por minhas
próprias forças; **eu cheguei até aqui**
porque a boa mão do Senhor está
sobre mim.

-Neemias 2:18

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELÉTRICAS DE NANOCOMPÓSITOS $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar o efeito da adição de óxido de zinco (ZnO) nas propriedades estruturais, térmicas, elétricas e microestruturais da liga Full-Heusler $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5$, buscando compreender as modificações induzidas pela variação do teor de ZnO . As amostras foram obtidas por fusão em forno de indução, seguidas de caracterizações por difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), análises de densidade e porosidade pelo método de Arquimedes e ensaios termoelétricos. Os resultados indicaram que pequenas adições de ZnO favoreceram a formação de fases metálicas, como martensita e austenita, e reduziram a presença de óxidos simples, enquanto teores mais elevados promoveram a formação de óxidos complexos, afetando a estabilidade e a tenacidade do material. Os ensaios termoelétricos revelaram comportamento característico de materiais com coeficiente de temperatura negativo (NTC), sendo o ZnO um modificador estrutural e elétrico eficiente. De modo geral, os resultados demonstram que a adição de ZnO modifica o equilíbrio entre fases metálicas e óxidas, influenciando as propriedades estruturais e elétricas da liga conforme o teor incorporado e as condições de processamento.

Palavras-Chaves: Materiais Termoelétricos; Ligas Heusler; Óxido de Zinco; Nanocompósitos; Sinterização.

STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$

ABSTRACT

This work aimed to investigate the effect of zinc oxide (ZnO) addition on the structural, thermal, electrical, and microstructural properties of the Full-Heusler alloy $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5$, seeking to understand the modifications induced by varying the ZnO content. The samples were obtained by induction melting, followed by characterization through X-ray diffraction (XRD) with Rietveld refinement, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy (SEM/EDS), density and porosity analyses using the Archimedes method, and thermoelectric measurements. The results indicated that small additions of ZnO favored the formation of metallic phases such as martensite and austenite and reduced the presence of simple oxides, whereas higher contents promoted the formation of complex oxides, affecting the stability and toughness of the material. The thermoelectric measurements revealed a characteristic behavior of materials with a negative temperature coefficient (NTC), with ZnO acting as an effective structural and electrical modifier. In general, the results demonstrate that the addition of ZnO modifies the balance between metallic and oxide phases, influencing the structural and electrical properties of the alloy according to the incorporated content and processing conditions.

Keywords: Thermoelectric Materials; Heusler Alloys; Zinc Oxide; Nanocomposites; Sintering.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVO GERAL.....	19
2.1. Objetivos Específicos	19
CAPÍTULO II	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1. Ligas Heusler	20
3.2. Estrutura das Ligas Half - Heusler.....	21
3.3. Materiais Termoelétricos e Suas Propriedades	22
3.4. Propriedades e Aplicações do Óxido de Zinco (ZnO).....	24
3.5. Propriedades de um Nanocompósito Metal-Cerâmico	25
CAPÍTULO III.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. Análise Granulométrica	27
4.2. Produção dos nanocompósitos de $(Cu_{50}Mn_{25}Sn_{20}Al_{15})_{1-x}(ZnO)_x$	27
4.3. Avaliação teórica da estabilidade do sistema $Cu_{50}Mn_{25}Sn_{20}Al_{15}-O$	31
4.4. Difratometria de Raios-X (DRX)	31
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	32
4.6. Método de Arquimedes: Análise da Densidade e Porosidade	32

4.7. Termoelectricidade	33
CAPÍTULO IV	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1. Análise Granulométrica	35
5.2. Avaliação teórica da estabilidade do sistema Cu ₅₀ Mn ₂₅ Sn ₂₀ Al ₅ -O.....	37
5.3. DRX	39
5.4. Análise Química por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	41
5.5. Análise de Densidade x Porosidade dos Nanocompósitos (Cu ₅₀ Mn ₂₅ Sn ₂₀ Al ₅) _{1-x} (ZnO) _x	45
5.6. Análise Termoelétrica.....	48
5.6.1.Comportamento Termorresistivo.....	48
5.6.2.Comportamento Termoelétrico.....	49
CAPÍTULO V	51
6. CONCLUSÕES	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A estrutura cristalina das ligas Half-Heusler, com composição XYZ.....	22
Figura 2. Dispositivo usado para etapa de compactação dos pós.....	29
Figura 3. Amostra a verde após compactação.....	29
Figura 4. Amostras de $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ após sinterização	30
Figura 5. Amostra de $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ após sinterização	30
Figura 6. Montagem experimental para os ensaios termoelétricos.....	34
Figura 7. Amostra fixada em pinça metálica para realização dos ensaios termoelétricos.....	34
Figura 8. Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós a) Cu50Mn25Sn20Al5 e b) ZnO.....	36
Figura 9. Resultado do cálculo da linha mostrando a fração de fase vs pressão parcial de O ₂	37
Figura 10. Resultado do cálculo da linha mostrando a fração de fase vs temperatura.....	38
Figura 11. Curvas de DRX dos nanocompósitos.....	39
Figura 12. Micrografias MEV para as amostras (a) L-0.0ZnO, (b) L-0.25ZnO e (c) L-1.75ZnO, onde as regiões de análise por EDS são indicadas.....	42
Figura 13. Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na amostra L-0.0ZnO	43

Figura 14. Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na amostra L-0.25ZnO.....	43
Figura 15. Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na amostra L-1.75ZnO.....	44
Figura 16. Curvas de resistência em função da temperatura para as amostras L-0.0ZnO, L0.25ZnO e c) L-1.75Zn, respectivamente e, d) valores do fator β e da energia de ativação.....	49
Figura 17. Curvas de tensão elétrica em função da temperatura para as amostras L-0.0ZnO e L1.75Zn, respectivamente, c) efeito da temperatura média na tensão elétrica e d) efeito do intervalo de temperatura média na tensão elétrica.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados da análise granulométrica dos compósitos.....	36
Tabela 2. Dados do refinamento de Rietveld, indicando a contribuição de cada fase presente nos compósitos.....	40
Tabela 3. Composição química dos materiais estudados verificada por EDS.....	44
Tabela 4. Pesos em gramas dos nanocompósitos a seco, imersos e úmidos. Obtidos pelo princípio de Arquimedes.....	45
Tabela 5. Dados da densidade aparente (MEA), água absorvida (AA) e porosidade aparente (PA) dos nanocompósitos.....	45

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES

- AA** – água absorvida
Al – Alumínio
C1b – Fase cristalográfica
CFC – Cúbica de face centrada
Cu – Cobre
CVD – Deposição Química de Vapor
d – distância interplanar
DRX – Difração de raios-x
EDS – Espectroscopia por energia dispersiva
L10 – Fase cristalográfica da martensita
L21 – Fase cristalográfica da austenita
MEA – densidade aparente
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
Mn – Manganês
Mf – Temperatura de transição martensítica final
Mi – Temperatura de transição martensítica inicial
NC – Nanocompósito
NCMMs – Nanocompósitos de Matriz Metálica
PA – Porosidade Aparente
PbTe – Telureto de Chumbo
PVD – Deposição Física de Vapor
S – Coeficiente de Seebeck
Sn – Estanho
SPS – Sinterização Assistida por Plasma de Faísca
T – Temperatura absoluta de trabalho
TCC – Tetragonal de corpo centrado
TE – Tecnologia Termoelétrica
ZnO - Óxido de Zinco
zT – mérito termoelétrica
λ – Comprimento de onda

κ – condução térmica

σ – condutividade elétrica

θ – ângulo de incidência

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Nos estudos sobre ligas, as propriedades termoelétricas de diversos materiais Half-Heusler, caracterizados pela fórmula estequiométrica XYZ (onde X e Y são metais de transição e Z pertence ao grupo principal), têm sido amplamente investigadas por meio de abordagens teóricas e experimentais. Esses materiais apresentam uma elevada flexibilidade estrutural, pois os três sítios da rede cristalina (X, Y e Z) permitem substituições elementares que possibilitam o ajuste das propriedades eletrônicas e da rede cristalina. Em particular, modificações em X e Z demonstraram grande potencial para a otimização do desempenho termoelétrico (HUANG *et al.*, 2016).

Para aprimorar as propriedades termoelétricas dessas ligas, alguns estudos incorporaram nanocompósitos aos sistemas Half-Heusler. Em um caso específico, a adição de nanoplaças de grafeno ao sistema CoVSn foi analisada. Apesar de não alterar de forma significativa a microestrutura multifásica do material, essa inclusão promoveu mudanças relevantes nos fatores termoelétricos. Houve uma redução na condutividade térmica total ($\kappa = \kappa_l$, referente à rede, + κ_e , referente aos elétrons) e um aumento no coeficiente de Seebeck (S), resultando na melhoria da figura de mérito termoelétrica (zT) do material (ZAFERINI, 2021).

Os nanocompósitos tornaram-se um tema proeminente de pesquisa em ciência dos materiais devido à sua capacidade de combinar propriedades físicas e químicas distintas, resultando em características de desempenho avançadas. Esses materiais, que consistem em uma matriz incorporada com preenchimentos nanostruturados, apresentam condutividade elétrica aprimorada, estabilidade térmica superior e maior resistência mecânica, tornando-os adequados para diversas aplicações tecnológicas (GUO *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

Os nanocompósitos que incorporam óxidos metálicos às ligas de Heusler têm demonstrado um notável potencial. Ligas de Heusler, descobertas no início do século XX, são compostos intermetálicos ternários com propriedades únicas eletrônicas, magnéticas e termoelétricas (WEBSTER *et al.*, 1988). Quando combinadas com óxido de zinco (ZnO), um semicondutor conhecido por suas excelentes características ópticas e eletrônicas, elas criam

materiais multifuncionais com aplicações em sensores, dispositivos termoelétricos e reforços estruturais (SINGH *et al.*, 2021).

Os nanocompósitos baseados em $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_{5-x}\text{ZnO}$ apresentam uma possível solução para o “dilema termoelétrico”, pois a introdução de ZnO no sistema pode promover a dispersão de fases, alterando a condutividade térmica e criando interfaces que reduzem a propagação do calor sem afetar significativamente a condutividade elétrica. Estudos recentes apontam que a adição de ZnO pode não apenas melhorar a estabilidade térmica dos nanocompósitos, mas também otimizar a distribuição de carga elétrica dentro da matriz metálica. Isso ocorre porque o ZnO pode agir como um dispersante que melhora a interação entre a matriz metálica e a fase cerâmica, o que leva a um aumento na eficiência termoelétrica do material (XU *et al.*, 2022).

Em termos de propriedades elétricas, a presença de ZnO pode facilitar o controle da mobilidade de portadores de carga, o que é vantajoso para otimizar a geração de energia termoelétrica. A combinação da matriz Cu-Mn-Sn-Al com ZnO pode criar uma rede de condução elétrica que favorece o transporte eficiente de elétrons, enquanto ao mesmo tempo, a estrutura cerâmica de ZnO pode funcionar como barreira para a condução de calor excessivo. Esses aspectos indicam que o estudo do compósito $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_{5-x}\text{ZnO}$ pode resultar em um material com características termoelétricas aprimoradas, equilibrando as propriedades elétricas, térmicas e mecânicas de forma sinérgica.

No campo dos materiais termoelétricos, é crucial otimizar uma série de propriedades que se contradizem, como a condutividade elétrica e térmica, para melhorar a eficiência termoelétrica de um material. Com o objetivo de aprofundar nossos estudos, além da viabilidade da elaboração do sistema **Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅** sem atmosfera controlada, foi analisado no presente trabalho, a interação do ZnO adicionado ao sistema, visando avaliar as propriedades estruturais e termoelétricas dos nanocompósitos, sendo esses:

- 1) (**Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅**)_{1-x}(ZnO)_x (com x = 0,0% em peso);
- 2) (**Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅**)_{1-x}(ZnO)_x (com x = 0,25% em peso);
- 3) (**Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅**)_{1-x}(ZnO)_x (com x = 1,75% em peso).

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de percentuais de Óxido de Zinco (ZnO) nas propriedades estruturais, morfológicas e termoelétricas da liga Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅.

2.1. Objetivos Específicos

- Elaboração da liga Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ através da fundição por indução, sem atmosfera controlada;
- Dopar a matriz Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ com diferentes concentrações de Óxido de Zinco (ZnO). Sendo, (Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅)_{1-x}(ZnO)_x (x = 0.00%; 0.25% e 1.75%);
- Avaliar as propriedades estruturais dos nanocompósitos (Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅)_{1-x}(ZnO)_x, utilizando técnicas como difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para análise morfológica e composição química;
- Avaliar a porosidade dos nanocompósitos de (Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅)_{1-x}(ZnO)_x em suas diferentes concentrações através do método de Arquimedes;
- Avaliar as propriedades termoelétricas dos nanocompósitos (Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅)_{1-x}(ZnO)_x.

CAPÍTULO II

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Ligas Heusler

A descoberta das ligas de Heusler, realizada por Friedrich Heusler no final do século XIX, em 1898, é um marco importante na história dos materiais magnéticos. Esse material, que consiste em compostos ternários intermetálicos formados pela combinação de três elementos distintos, apresenta uma estrutura bastante interessante, que pode ser estabilizada em fases do tipo X_2YZ e/ou XYZ , como mencionado por Xavier (2008). Essa definição amplia o entendimento da configuração estrutural das ligas de Heusler, estabelecendo uma relação com os primeiros estudos, como os de Guimarães (2011), que destacam o foco nas ligas Cu_2MnAl e Cu_2MnSn .

As propriedades magnéticas e estruturais dessas ligas são fortemente influenciadas pela quantidade de elétrons disponíveis para formar ligações metálicas. Essa variável, juntamente com a estequiometria dos compostos, pode promover mudanças significativas nas características do material, levando ao surgimento de novos efeitos físicos, como a transformação martensítica, um fenômeno caracterizado pela mudança na estrutura cristalina do material em resposta a variações de temperatura ou pressão. Esse aspecto é corroborado por estudos que apontam que a combinação entre elementos como Cu, Mn e Al pode gerar propriedades magnéticas extraordinárias, uma vez que a interação entre os átomos dessas ligas é fundamental para a formação de suas características ferromagnéticas (BOSE, 2010; MEZA, 2012).

Outro ponto relevante é que as ligas de Heusler são extremamente sensíveis aos processos de fabricação, a desordem química entre os elementos X, Y e Z, por exemplo, podem induzir modificações substanciais em suas propriedades termoelétricas, além das magnéticas e estruturais (WANG *et al.*, 2010). Resultando na formação de diferentes fases cristalinas, o que afeta diretamente a condução térmica (κ), a condutividade elétrica (σ) e o efeito Seebeck (S), fatores cruciais para o desempenho termoelétrico de um material.

Com a manipulação precisa da estequiometria e dos processos de fabricação, é possível ajustar as propriedades de condutividade elétrica e térmica de forma a aumentar a eficiência de conversão de energia térmica em energia elétrica (ZHOU *et al.*, 2014; VENKATESAN *et al.*,

2016). Este fenômeno é de particular interesse em pesquisas recentes, pois as Ligas de Heusler apresentam um grande potencial para aplicações tecnológicas inovadoras, não apenas na spintrônica e dispositivos magnéticos, mas também em sistemas de geração de energia termoelétrica, nos quais a conversão direta de calor em eletricidade tem ganhado relevância.

Assim, a evolução dos estudos das Ligas de Heusler, desde sua descoberta inicial até os avanços contemporâneos, evidencia seu potencial para inovar em diversas áreas científicas e tecnológicas.

3.2.Estrutura das Ligas Half - Heusler

As propriedades termoelétricas de materiais Half-Heusler, caracterizados pela estequiometria XYZ (onde X e Y são metais de transição e Z pertence ao grupo principal), têm sido amplamente investigadas, tanto por meio de abordagens teóricas quanto experimentais. A versatilidade desses compostos reside na elevada capacidade de substituição atômica em seus três sítios cristalográficos (X, Y e Z), o que permite ajustes precisos nas propriedades eletrônicas e da rede cristalina. Particularmente, as substituições nos sítios X e Z oferecem um potencial significativo para otimizar o desempenho termoelétrico desses materiais (HUANG, L. *et al.*, 2016).

De acordo com Santos (2012), a fórmula estequiométrica XYZ é classificada sendo:

X - Elementos com os orbitais 3d, 4d ou 5d mais que meios cheios, ou seja, metais de transição com mais do que 5 elétrons no orbital d mais externo, tais como Fe, Co, Nb, Ni, Cu, Zn, etc.

Y - Elementos com os orbitais 3d, 4d ou 5d menos que meios cheios, ou seja, metais de transição com até 5 elétrons no orbital d mais externo, tais como Ti, V, Cr, Mn, Nb etc.

Z - Elementos do tipo s-p, ou seja, metais com os orbitais 3d, 4d ou 5d completos, tais como Al, Ga, Si, Sn, etc. (CÓRDOVA, 2009; XAVIER, 2008).

Na figura 1 pode-se verificar a estrutura cristalina da liga. A temperatura ambiente, normalmente a classe Half – Heusler é uma estrutura tipo C1b, do grupo espacial F43m, número 216, com parâmetro de rede que difere ligeiramente da estrutura L2₁ (SANTOS, 2012).

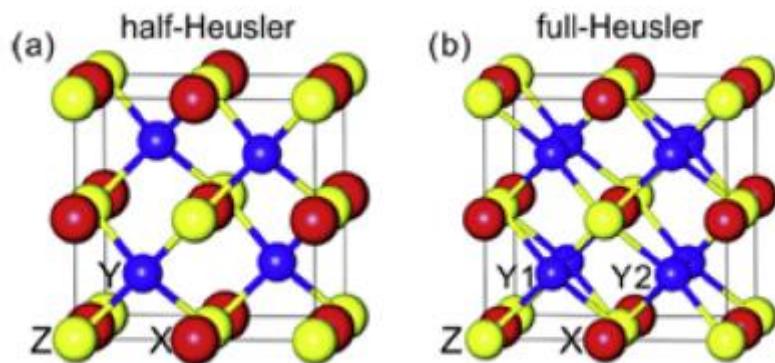


Figura 1. (a) A estrutura cristalina das ligas Half-Heusler, com composição XYZ; (b) A estrutura cristalina das ligas Full-Heusler. *Fonte:* GOMES, (2018).

Essas ligas têm se destacado por suas excelentes propriedades elétricas e desempenho geral, nos quais prometem um bom equilíbrio entre eficiência na conversão de calor em eletricidade e durabilidade. Sendo, promissoras em aplicações de propriedades de engenharia e termoelétricas, tornando-as boas candidatas, inclusive no uso em faixas de temperatura média a alta (HUANG, L. *et al.*, 2016). Em contraste, as ligas Full – Heusler (com estequiometria X_2YZ) são menos exploradas na literatura quanto ao seu comportamento termoelétrico (QUIN *et al.*, 2021). Porém, nesses estudos, as ligas Heusler apresentaram condutividades térmicas de rede relativamente altas, o que limita a eficiência geral na conversão de calor em eletricidade (HUANG, L. *et al.*, 2016).

3.3. Materiais Termoelétricos e Suas Propriedades

A tecnologia termoelétrica (TE) de estado sólido possibilita a conversão direta e reversível entre calor e eletricidade através do efeito Seebeck, oferecendo uma solução eficiente para transformar calor residual em energia elétrica útil (ZHU, T. *et al.*, 2015). O calor que normalmente seria dissipado pode ser transformado em energia elétrica por esses materiais, visto que eles possuem potencial relevante em condições de alta temperatura, com cerca de 500 °C, tornando-os ideais para a recuperação de calor residual. Essa capacidade de aproveitar o calor residual proveniente de várias fontes, se destaca em aplicações como aquecimento doméstico, gases de escape de veículos e processos industriais.

Diversos materiais têm sido explorados no campo da termoelectricidade, incluindo clatratos, skutterudites preenchidos, óxido de cobalto em camadas e ligas como as meio-Heusler. O estudo do Telureto de Chumbo (PbTe) e do skutterudites, por exemplo, apresentaram limitações, como toxicidade e baixa estabilidade térmica (HUANG, L. *et al.*, 2016).

Para que a tecnologia termoelétrica (TE) se torne viável, são desejados materiais termoelétricos que apresentem figura de mérito (ZT) superior a 1. A Figura de mérito é adimensional e é expressa por $ZT = S^2 \cdot \sigma / \kappa \cdot T$, onde utiliza-se variáveis como o coeficiente de Seebeck (S), a condutividade elétrica (σ), a condutividade térmica (κ) e a temperatura absoluta de trabalho (T). Para que apresentem uma conversão mais eficaz de energia em eletricidade, é preferível materiais de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck altos, enquanto possuem baixa condutividade térmica (HUANG, L. *et al.*, 2016).

Para otimizar as propriedades das ligas, alguns estudos foram realizados, com a incorporação de nanocompósitos, onde Zaferani (2021), constatou que a incorporação de nanoplacas de grafeno no sistema Half Heusler CoVSn não provocou mudanças significativas na microestrutura multifásica do CoVSn. No entanto, essa adição afetou os fatores termoelétricos, diminuindo a condutividade térmica ($\kappa = \kappa_l$ (rede) + κ_e (eletrônico)) e elevando o coeficiente Seebeck (S), o que resultou em uma melhoria na figura de mérito termoelétrica (zT).

O zinco (Zn) tem sido alvo de interesse crescente em estudos sobre ligas Heusler devido à sua camada d preenchida ($3d^{10} 4s^2$), que resulta em estados d com baixa energia e reduzida interação com elétrons de outros metais de transição (ZHAONING, N., *et al.*, 2018). Alguns estudos como de Barton *et al.*, indicaram que em Ligas Ni₂Mn (GaZn), a dopagem com pequenas quantidades de Zn, resultou significativamente em temperaturas de transição de fase mais elevadas (BARTON, L. S. *et al.*, 2014). O Zn tem se tornado uma alternativa em diversas aplicações, como as industriais, devido seu custo mais econômico em comparação com outros elementos como Ga e In, tornando-se uma vantagem. No entanto, a tendência do Zn a se volatilizar facilmente pode causar variações na composição das ligas, o que complica a realização de investigações experimentais precisas (ZHAONING, N. *et al.*, 2018).

Além disso, algumas outras pesquisas como a de Ravinder (1999), que avaliou o efeito termoelétrico nas ferritas de cobre e zinco para medir os coeficientes de Seebeck, com a dopagem em pequenas composições, e como resultado, observou-se que mesmo em uma

quantidade pequena de zinco, o coeficiente Seebeck aumentava consideravelmente. Mas, apesar desses avanços, ainda há uma falta de informações mais abrangentes sobre os efeitos do Zn em outros estudos, como as ligas Heusler. Por isso, é essencial continuar explorando novos métodos para a síntese e previsão teórica das modificações das propriedades em ligas com Zn, para o avanço na área de desenvolvimento de novos materiais de mudança de fase (ZHAONING, N., *et al.*, 2018).

3.4. Propriedades e Aplicações do Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor amplamente estudado devido às suas propriedades físico-químicas excepcionais, como alta estabilidade térmica, transparência na faixa visível, gap direto de 3,37 eV e baixa toxicidade (ÇOLAK *et al.*, 2011; SHINDE *et al.*, 2006). Essas características o tornam um material versátil e tecnologicamente relevante, com aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como diodos emissores de luz (LEDs), lasers, transistores de filme fino e fotodetectores (NEAMEN, 2012; JANOTTI *et al.*, 2009). Além disso, sua abundância na natureza e viabilidade econômica reforçam seu potencial para uso em larga escala (PRATOMO, 2025).

A estrutura cristalina mais estável do ZnO é a wurtzita hexagonal, semelhante à do GaN, composta por camadas alternadas de átomos de zinco e oxigênio, com parâmetros de rede $a = b = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$ (CALLISTER, 2018; TILLEY, 2014). Essa estrutura confere ao ZnO alta estabilidade em condições ambientais normais, além de propriedades ópticas e eletrônicas superiores. No entanto, defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e intersticiais de zinco, desempenham um papel crucial na condutividade do tipo n do material, influenciando diretamente suas propriedades elétricas e ópticas (JANOTTI *et al.*, 2009; MACHADO, 2015). Esses defeitos são frequentemente associados à liberação de elétrons, que aumentam a condutividade elétrica, especialmente em altas temperaturas (SAWALHA *et al.*, 2009).

A manipulação da microestrutura do ZnO, por meio de dopagem ou controle de defeitos, tem sido explorada para melhorar suas propriedades. Por exemplo, a adição de MgO aumenta o gap de energia, enquanto a dopagem com CdO o reduz, permitindo ajustes finos para aplicações específicas (JANOTTI *et al.*, 2009). Além disso, a alta condutividade térmica do ZnO é uma vantagem significativa para dispositivos que exigem dissipação eficiente de calor durante a operação. Essas características, combinadas com sua biocompatibilidade e natureza

ecologicamente correta, consolidam o ZnO como um material multipropósito, com aplicações promissoras em optoeletrônica, catálise, sensores e dispositivos biomédicos (PRATOMO, 2025; SHINDE *et al.*, 2006).

Em resumo, o ZnO é um semicondutor de grande potencial, cujas propriedades podem ser ajustadas por meio de controle microestrutural e dopagem. Sua versatilidade e desempenho o tornam um material essencial para o desenvolvimento de tecnologias avançadas, destacando-se como uma das principais áreas de pesquisa em ciência dos materiais e engenharia.

3.5. Propriedades de um Nanocompósito Metal-Cerâmico

Um nanocompósito (NC) é geralmente caracterizado como um sistema heterogêneo composto por, no mínimo, duas fases distintas. Uma dessas fases se apresenta de forma contínua, sendo denominada matriz, enquanto a outra, chamada reforço, pode assumir diferentes configurações, como partículas, "whiskers", fibras curtas ou contínuas (CHAWLA, 1993). A interação entre matriz e reforço, conhecida como interface matriz-reforço, desempenha um papel crucial no comportamento mecânico do material, uma vez que influencia diretamente na transferência de carga dentro da estrutura (QUAN, 1999).

A interface, por sua função de ligação entre as fases constituintes, é responsável pela transferência de tensões mecânicas da matriz para o reforço, o que impacta significativamente o desempenho do nanocompósito (ASTHANA, 1998). Além disso, essa região é um ponto de origem para a geração de discordâncias estruturais durante processos de deformação plástica e variações térmicas (MANOHARAN, 1999). Para que um nanocompósito apresente boas propriedades mecânicas, a interface deve possuir resistência suficiente para suportar a transmissão de carga sem sofrer fraturas (CARACOSTAS *et al.*, 1997).

A possibilidade de combinar diferentes materiais para otimizar propriedades mecânicas tem impulsionado amplas pesquisas no campo dos nanocompósitos ao longo das últimas décadas.

Os nanocompósitos de matriz metálica (NCMMs) representam uma classe avançada de materiais que combinam a elevada dureza e resistência ao desgaste das cerâmicas com a ductilidade e tenacidade dos metais. Essa sinergia estrutural resulta em propriedades mecânicas, térmicas e químicas superiores quando comparadas às ligas metálicas convencionais, tornando esses materiais altamente promissores para diversas aplicações industriais. Entre os setores que

mais se beneficiam dos avanços nos NCMMs, destacam-se as indústrias automotiva e aeroespacial, além da fabricação de componentes para as áreas farmacêutica e alimentícia, onde a resistência ao desgaste e à corrosão é um fator crítico (LEMSTER *et al.*, 2005).

A introdução de nanopartículas como agentes de reforço em matrizes metálicas tem sido uma estratégia amplamente estudada para otimizar o desempenho desses materiais. O uso de carbetas, nitretos, boretos e partículas óxidas permite a obtenção de nanocompósitos com microestruturas altamente refinadas e homogêneas, promovendo melhorias na resistência mecânica e na estabilidade térmica. Além disso, o efeito Hall-Petch, amplamente conhecido na ciência dos materiais, sugere que a presença de partículas nanométricas pode restringir o movimento de discordâncias, resultando em um significativo aumento da resistência mecânica do material (SHANG-PING *et al.*, 2009).

Outro aspecto fundamental no desempenho dos nanocompósitos de matriz metálica está relacionado à interface matriz-reforço. A adesão entre a matriz metálica e as nanopartículas dispersas influencia diretamente a capacidade de transferência de carga e a resistência à fratura do material. A adição de nanopartículas finas como segunda fase contribui para a melhoria da dureza, resistência a altas temperaturas e proteção contra corrosão, fatores essenciais para aplicações em condições extremas. A combinação dessas propriedades, aliada à elevada resistência ao desgaste e ao baixo custo relativo de certas cerâmicas óxidas, carbetas e nitretos, tem favorecido a ampla utilização dessas fases dispersas nos nanocompósitos (SRIVASTAVA *et al.*, 2007).

A evolução dos estudos sobre nanocompósitos acompanha o avanço das técnicas de síntese e processamento. Enquanto as pesquisas das décadas de 1970 e 1980 estavam fortemente voltadas para os compósitos poliméricos, o desenvolvimento tecnológico permitiu a expansão das investigações para nanocompósitos de matriz metálica e cerâmica. Métodos como a metalurgia do pó, deposição física e química de vapor (PVD e CVD), moagem mecânica e sinterização assistida por plasma (SPS) têm possibilitado a fabricação de nanocompósitos com melhor controle da distribuição e dispersão das nanopartículas na matriz metálica, garantindo propriedades otimizadas e maior reproduzibilidade dos materiais (COELHO, 1996).

Portanto, os avanços nos nanocompósitos de matriz metálica têm impulsionado a inovação em diversas áreas tecnológicas, ampliando suas aplicações e permitindo a concepção de materiais cada vez mais eficientes e sustentáveis. O contínuo aprimoramento das técnicas de fabricação, aliado à compreensão dos mecanismos que regem a interação entre matriz e reforço,

possibilita a criação de materiais com desempenho superior e adaptáveis a condições operacionais extremas, consolidando os NCMMs como uma alternativa promissora para o futuro da engenharia de materiais.

CAPÍTULO III

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Análise Granulométrica

A distribuição de tamanho de partículas dos pós da liga Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ e do óxido de zinco (ZnO) foi determinada por difração a laser utilizando o equipamento CILAS 1090, operando em modo seco, com faixa de detecção entre 0,10 µm e 500 µm. As medições foram realizadas no Laboratório de Materiais da UFPB, sob pressão de dispersão de aproximadamente 2500 mbar, e com obscuração de 2 %. Cada amostra foi analisada com tempo de medição de 15 segundos, sendo determinados os diâmetros médios correspondentes a 10 %, 50 % e 90 % da distribuição cumulativa (D₁₀, D₅₀ e D₉₀). O cálculo dos parâmetros foi efetuado com base no modelo Fraunhofer, adotado pelo software padrão do equipamento.

4.2. Produção dos nanocompósitos de (Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅)_{1-x}(ZnO)_x

A liga de composição Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ foi fundida em um Forno de Fusão por Indução sem atmosfera controlada (Modelo: INDUTHERM MU 400), em uma quantidade aproximada de 450 g, utilizando um cadiño de grafite. O material fundido foi vazado em um molde de seção circular, com 53 mm de diâmetro e 40 mm de altura. Após a solidificação, os lingotes brutos de fusão foram homogeneizados em um forno de resistência elétrica tipo mufla a 850 °C por 6 horas e, em seguida, resfriados lentamente até a temperatura ambiente dentro do forno, a fim de obter-se uma homogeneização da microestrutura.

Para a transformação dos lingotes de composição Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ em pó, os materiais foram inicialmente fragmentados manualmente com auxílio de um martelo de aço sobre superfície rígida, até a obtenção de partículas menores. Em seguida, os fragmentos foram

peneirados manualmente utilizando peneira de aço inox com malha de 325 mesh, a fim de padronizar o tamanho das partículas destinadas à etapa de mistura com o óxido de zinco (ZnO).

Afim de obter os nanocompósitos $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ ($x = 0,0\%$ em peso; $0,25\%$ em peso; $1,75\%$ em peso), fez-se necessário depositar os pós em recipientes vedados, utilizando um misturador mecânico por um período de 30 minutos para auxiliar na homogeneização. Para cada amostra, a massa total da mistura foi fixada em 3 g, considerando a soma do pó da liga base $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5$ e do óxido de zinco (ZnO).

- Assim, para a composição com $0,25\%$ em peso de ZnO, foram utilizados 0,0075 g de ZnO e 2,9925 g da liga base; e para a composição com $1,75\%$ em peso de ZnO, foram utilizados 0,0525 g de ZnO e 2,9475 g da liga base.

Por conveniência, os compósitos $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ (com $x = 0,0\%$ em peso; $0,25\%$ em peso; $1,75\%$ em peso) foram denominados de amostras L-0.0ZnO, L-0.25ZnO e L-1.75ZnO, respectivamente.

Após a mistura, os pós foram compactados em uma matriz metálica na forma cilíndrica, com uma prensagem uniaxial de 14 toneladas por 1 minuto, utilizando a prensa hidráulica Shimadzu SSP-10A, conforme montagem experimental mostrada na figura 2, seguida de um alívio de 1 minuto, e prensados novamente com a mesma carga e tempo. O objetivo da prensagem foi conferir forma às amostras obtidas, garantir resistência a verde e uma boa retração linear, além de influenciar a microestrutura final, na figura 3 pode-se observar a amostra a verde.

Posteriormente, as amostras compactadas foram sinterizadas a $900\ ^\circ\text{C}$ durante duas horas, e resfriadas à temperatura ambiente (figura 4 e 5). Após a sinterização, os sistemas foram submetidos às caracterizações termoelétrica e microestrutural.

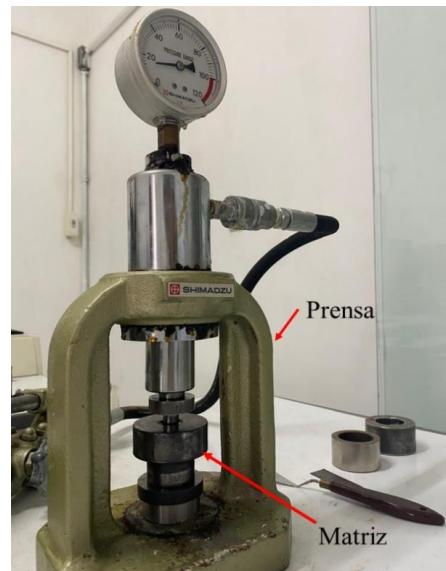


Figura 2. Dispositivo usado para etapa de compactação dos pós. *Fonte: Autor (2025).*



Figura 3. Amostra a verde após compactação dos pós. *Fonte: Autor (2025).*



Figura 4. Amostras de $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ após sinterização. *Fonte: Autor (2025).*



Figura 5. Amostra de $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ após sinterização . *Fonte: Autor (2025).*

4.3. Avaliação teórica da estabilidade do sistema Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅-O

A metodologia consistiu na realização de cálculos de estabilidade termodinâmica para o sistema Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅-O, utilizando o software PANDAT por meio do módulo *PanPhaseDiagram*. A inclusão do oxigênio no sistema justifica-se pelo fato de o processamento experimental ter sido realizado em forno de indução sem atmosfera controlada, o que possibilita a interação da liga com o oxigênio presente no ambiente. Dessa forma, a simulação com a presença de oxigênio permite avaliar a estabilidade termodinâmica do sistema frente a possíveis processos de oxidação e à formação de óxidos metálicos durante a sinterização. O banco de dados empregado nos cálculos foi o *PanHEA2025_TH+MB+PP*. As simulações foram conduzidas em uma temperatura fixa de 900 °C e uma pressão total de 1 bar (10⁵ Pa). A pressão parcial de oxigênio [log P_{O₂} (Pa)] foi a variável de interesse, variando de -25 a 0, o que corresponde a pressões parciais de 10⁻²⁵ Pa até 1 Pa. Além disso, investigou-se o efeito da temperatura na estabilidade das fases. Para isso, foram realizados cálculos de estabilidade termodinâmica do sistema Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅-O em uma faixa de temperatura variando de 350 °C (623 K) até 900 °C (1173 K). As demais condições foram mantidas constantes, ou seja, pressão total de 1 bar (10⁵ Pa) e log P_{O₂} = -0,627 (em Pa).

4.4. Difratometria de Raios-X (DRX)

A análise estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-X (DRX), conforme a figura 5, com um sistema Bruker D8 Advance, empregando radiação de Cu (CuK α) (λ = 1,5418 Å), em uma faixa de 20° a 100° com um passo angular de 0,02°.

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram analisados por meio do refinamento de Rietveld (Ferrari & Lutterotti, 1994), utilizando o software XPert High Score Plus. Esse método permite a extração de informações estruturais detalhadas, como a posição dos átomos na rede cristalina, dimensões e volume da célula unitária, presença de impurezas, estrutura cristalina, grupo espacial e parâmetros de rede. Dessa forma, o refinamento de Rietveld se configura como uma ferramenta essencial para a caracterização quantitativa e qualitativa da amostra, possibilitando uma interpretação precisa dos difratogramas obtidos.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Neste experimento, um feixe de elétrons de alta energia (15 a 30 kV) incide sobre a superfície da amostra, promovendo a interação entre os elétrons incidentes e os átomos do material. Como resultado, são gerados fótons de raios-X com comprimentos de onda específicos para cada elemento químico presente. Esses raios-X são então detectados por um sensor de silício, que converte a radiação em sinais elétricos. Os pulsos gerados são processados por um software de análise, permitindo a reconstrução da imagem da estrutura do material. Para garantir a precisão das análises e minimizar interferências externas, todo o experimento é conduzido em ambiente de alto vácuo.

As amostras foram submetidas ao MEV e EDS, realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura da TESCAN, modelo MIRA3 LMH. Antes do experimento, todas as amostras foram preparadas e polidas para minimização da camada de óxidos superficiais e maior clareza na distinção das fases presentes.

4.6. Método de Arquimedes: Análise da Densidade e Porosidade

O ensaio de densidade pelo método de Arquimedes é uma técnica amplamente utilizada para determinar a densidade aparente, a porosidade aparente e a absorção de água de materiais, especialmente cerâmicos e metálicos. Esses parâmetros são fundamentais para entender as propriedades físicas e mecânicas dos materiais, como resistência, durabilidade e comportamento sob diferentes condições. O princípio de Arquimedes estabelece que um corpo total ou parcialmente imerso em um fluido (líquido ou gás) experimente uma força de impulsão (empuxo) vertical para cima, igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo.

As amostras $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ ($x = 0,0\%; 0,25\% \text{ e } 1,75\%$ em peso) foram pesadas nas condições seca (P_s), imersa (P_m) e úmida (P_h), sendo possível calcular a absorção de água (AA), a porosidade aparente (PA) e a densidade aparente (MEA) de acordo com as equações (1)–(3):

$$\mathbf{AA\ (\%)} = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100 \quad (1)$$

$$\mathbf{PA\,(%) = \frac{P_h - P_s}{P_h - P_m} \times 100} \quad (2)$$

$$\mathbf{MEA\,(g/cm^3) = \frac{P_s}{P_h - P_m}} \quad (3)$$

onde P_s representa o peso da amostra seca (g), P_m o peso da amostra imersa em água (g) e P_h o peso da amostra úmida (g).

Essas equações são amplamente empregadas na caracterização de materiais sinterizados, permitindo correlacionar a densidade e a porosidade com o teor de ZnO adicionado. O método baseia-se na aplicação direta do princípio de Arquimedes (ABNT, 2016; ASTM, 2018).

4.7.Termoelectricidade

As amostras foram submetidas a ensaios de termoelectricidade, utilizando um forno tipo mufla para a aplicação controlada de temperatura. Inicialmente, foram pré-aquecidas até 50°C e, posteriormente, aquecidas até 100°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Durante os ensaios, a medição da tensão elétrica gerada foi realizada por meio de um multímetro digital (Agilent U1252B). As informações coletadas foram registradas e analisadas pelo software Keysight GUI, **necessitando de uma avaliação mais detalhada** do comportamento termoelétrico das amostras. A Figura 6 e 7 mostra a montagem experimental utilizada nos ensaios de termoelectricidade.

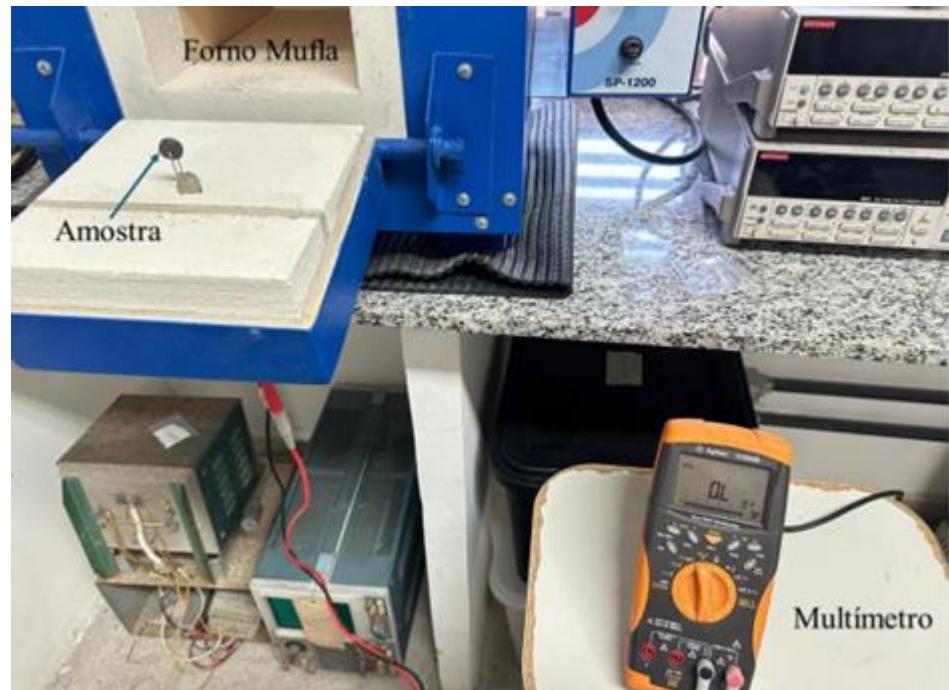


Figura 6. Montagem experimental para os ensaios termoelétricos. *Fonte: Autor (2025).*



Figura 7. Amostra fixada em pinça metálica para realização dos ensaios termoelétricos.

Fonte: Autor (2025).

CAPÍTULO IV

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise Granulométrica

As Figuras 8(a) e 8(b) apresentam as curvas de análise granulométrica dos pós da liga ($\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5$) e do óxido de zinco (ZnO), respectivamente. A partir dessas curvas, foram determinados os parâmetros da distribuição granulométrica, conhecidos como D_{10} , D_{50} e D_{90} . Esses parâmetros representam os tamanhos das partículas para os quais 10%, 50% e 90% da massa total do pó estão abaixo dos valores correspondentes. Os valores desses parâmetros, assim como o diâmetro médio das partículas, estão listados na Tabela 1.

Para o pó da liga, observou-se que o diâmetro médio das partículas é inferior a 22 μm , com 90% das partículas apresentando diâmetro inferior a 43 μm . Além disso, esse pó mostrou uma faixa de distribuição de tamanho de partícula (D_{90}/D_{10}) de 13,25, considerada larga, uma vez que, segundo Deng *et al.* (2016), valores de D_{90}/D_{10} superiores a 2,5 indicam distribuições amplas (polidispersas), enquanto valores próximos de 1,0 indicam distribuições estreitas (monodispersas).

No caso do óxido de zinco, o diâmetro médio das partículas foi inferior a 16 μm , com 90% das partículas tendo diâmetro menor que 28 μm . Esse pó também apresentou uma faixa de distribuição de tamanho de partícula (D_{90}/D_{10}) de 7,83, igualmente considerada larga, de acordo com o mesmo critério proposto por Deng *et al.* (2016).

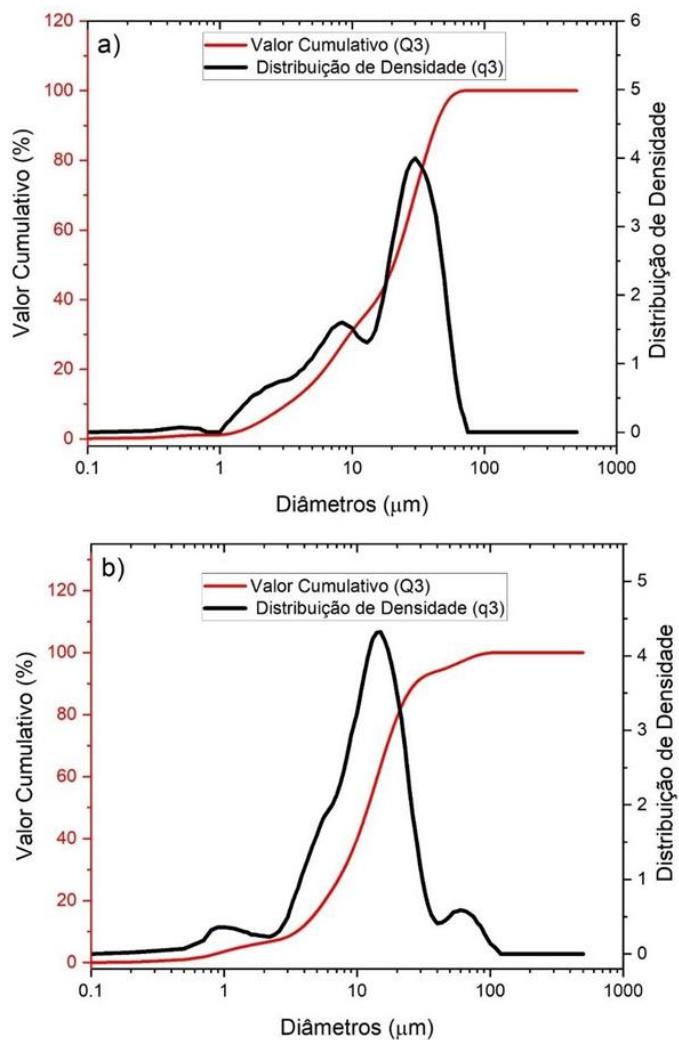


Figura 8. Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós a) Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ e b) ZnO.

Fonte: Autor (2025).

Tabela 1. Dados da análise granulométrica dos compósitos. *Fonte: Autor (2025).*

MATERIAIS	DIÂMETROS DAS PARTÍCULAS			
	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_{médio} (μm)
Liga	3,24	20,57	42,93	21,67
ZnO	3,50	12,05	27,42	15,37

5.2. Avaliação teórica da estabilidade do sistema Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅-O

A Figura 9 mostra a proporção das fases presentes para a liga Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ em função da pressão parcial de oxigênio (PO₂) a uma temperatura de 900 °C. Ela mostra que o aumento da pressão parcial de oxigênio promove uma sequência de oxidação distinta: em condições altamente redutoras (log PO₂ < -15) predominam as fases Halite e Corundum, indicando que Mn e Al já se encontram parcialmente oxidados, enquanto o Cu permanece metálico; entre log PO₂ ≈ -15 e -10 ocorre a transição para a formação de fases líquidas e início da oxidação do Cu, com aparecimento de Cu₂O e crescimento de espinelas (Spinel_T) ricas em Mn, Al e Cu; na faixa intermediária (-10 < log PO₂ < -5), Cu₂O estabiliza e a espinela atinge maior fração, sugerindo oxidação combinada dos constituintes; em pressões mais altas (log PO₂ > -3), Cu₂O converte-se em CuO, Corundum aumenta ligeiramente e a fração de Spinel_T diminui, indicando a predominância de óxidos simples mais estáveis em relação às fases mistas.

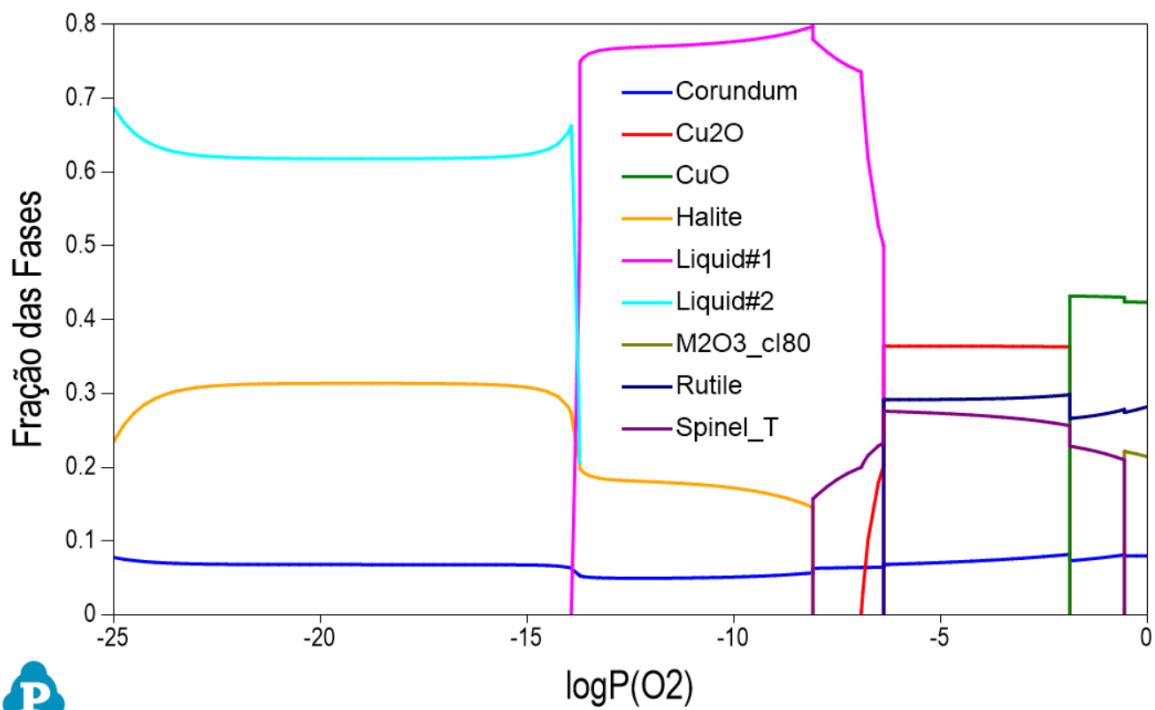


Figura 9. Resultado do cálculo da linha mostrando a fração de fase vs pressão parcial de O₂.

Fonte: Autor (2025).

A Figura 10 mostra a variação da fração das fases em função da temperatura para a liga Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ sob atmosfera oxidante, permitindo observar a estabilidade relativa dos óxidos formados. Entre 350 °C e aproximadamente 500 °C, predominam rutile (~0,54) e CuO (~0,40),

com presença menor de Corundum (~0,05). A partir de cerca de 500 °C, o Rutile sofre redução acentuada, enquanto M₂O₃_cl80 (possivelmente óxido rico em Mn) começa a se formar e cresce progressivamente até atingir ~0,22 próximo a 900 °C. CuO mantém tendência levemente crescente com a temperatura, enquanto Corundum também aumenta de forma lenta e contínua. Em temperaturas próximas a 900 °C, surge Spinel_T (~0,21), evidenciando a reação entre óxidos simples para formar uma fase espinela estável em alta temperatura. Esse comportamento sugere que, sob aquecimento, há substituição parcial de óxidos simples (como o rutile) por óxidos mistos mais estáveis, com maior complexidade estrutural, e reorganização da composição dos óxidos de Mn, Cu e Al.

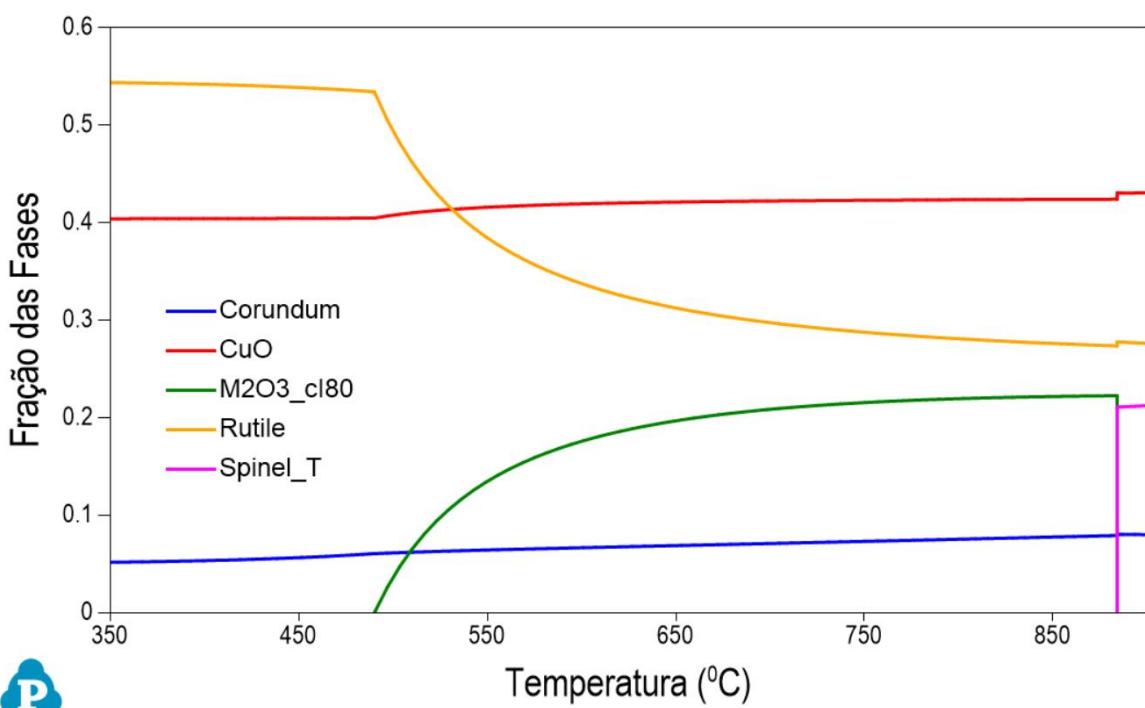


Figura 10. Resultado do cálculo da linha mostrando a fração de fase vs temperatura.

Fonte: Autor (2025).

Esses resultados evidenciam os possíveis óxidos que podem se formar durante o processo de sinterização dos compósitos analisados neste estudo. A identificação dessas fases por meio da análise de DRX é fundamental, pois fornece informações sobre a estabilidade química do sistema e os efeitos potenciais desses óxidos nas propriedades finais dos materiais. Nesse contexto, as simulações termodinâmicas desempenham um papel essencial, permitindo compreender a evolução da estabilidade relativa das fases em função da temperatura e antecipar quais óxidos têm maior probabilidade de se formar.

5.3. DRX

A Figura 11 apresenta os resultados experimentais (Obs.) e calculados (Cal.) obtidos pelo refinamento de Rietveld a partir dos difratogramas de DRX das amostras L-0.0ZnO, L-0.25ZnO e L-1.75ZnO. Os difratogramas foram indexados considerando as seguintes fases:

- Austenita (ICSD-291936)
- Martensita (COD-1533015)
- CuO (ICSD-133365)
- Cu₂SnO₄ (ICSD-70149)
- Sn_{1.88}Mn_{0.13}O₄ (ICSD-241554)
- Cu₂AlO (COD-1010128)
- Mn_{1.93}CuO_{3.72} (ICSD-46978)
- MnO₂ (ICSD-393)
- SnO₂ (ICSD-37543)
- Mn₃Sn (ICSD-104978)
- ZnO (COD-1011258)

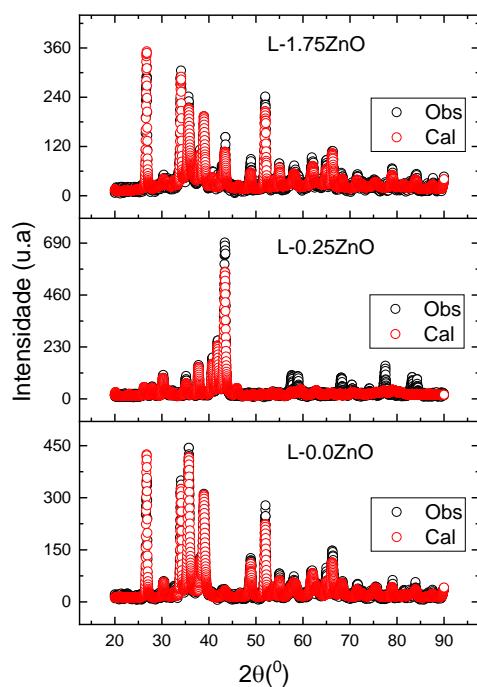


Figura 11. Curvas experimentais (Obs.) e calculadas (Cal.) obtidas pelo refinamento de Rietveld a partir dos difratogramas de DRX dos nanocompósitos L-0.0ZnO, L-0.25ZnO e L-1.75ZnO.

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 2 apresenta dados de refinamento de Rietveld, indicando a contribuição de cada fase presente nos compósitos analisados nesse estudo.

Tabela 2. Dados do refinamento de Rietveld, indicando a contribuição de cada fase presente nos compósitos.

Fonte: *Dados da pesquisa (2025)*.

Fases	AMOSTRAS		
	L-0.0 ZnO	L-0.25 ZnO	L-1.75 ZnO
% CuO	59,4	10,0	30,7
% Martensita	0,2	48,0	9,6
% Austenita	0,0	13,2	0,0
% Mn₃Sn	0,7	4,6	0,3
% Cu₂Sn₁O₄	0,6	7,7	0,9
% Sn_{1.88}Mn_{0.13}O₄	0,4	0,2	18,5
% Cu₂AlO	1,1	0,7	0,8
% Mn_{1.93}CuO_{3.72}	18,6	0,5	37,2
% MnO₂	0,5	13,9	0,1
% SnO₂	18,3	0,4	1,0
% ZnO	0,0	1,2	0,9

A adição de ZnO teve um impacto significativo na formação das fases, pode-se observar uma redução na formação de óxidos de cobre (CuO):

- Na amostra L-0.0ZnO, a fase CuO corresponde a 59,4%;
- Com a adição de 0.25% de ZnO, a porcentagem de CuO cai para 10,0%;
- Com 1.75% de ZnO, a porcentagem de CuO aumenta novamente para 30,7%, mas ainda é significativamente menor do que na amostra sem ZnO.

Sugerindo que a adição de ZnO inibe a formação de CuO, especialmente em baixas concentrações (0.25% de ZnO). Esse comportamento pode estar associado à maior afinidade do oxigênio pelo zinco, que reduz a disponibilidade de oxigênio livre para a oxidação do cobre, dificultando a formação de CuO. Além disso, a incorporação de Zn²⁺ na matriz da liga pode estabilizar fases intermediárias, reduzindo a atividade do Cu e limitando sua oxidação direta.

Foi possível constatar que ocorreu aumento na formação de fases metálicas (Austenita, Martensita e Mn₃Sn):

- Na amostra L-0.0ZnO, as fases metálicas (Martensita, Austenita e Mn₃Sn) estão presentes em quantidades muito pequenas (0,2% Martensita, 0,0% Austenita, 0,7% Mn₃Sn);
- Com a adição de 0,25% de ZnO, há um aumento significativo na formação de Martensita (48,0%) e Austenita (13,2%), além de um aumento moderado em Mn₃Sn (4,6%);
- Com 1,75% de ZnO, a formação de Martensita diminui para 9,6%, e a Austenita desaparece completamente. A fase Mn₃Sn também diminui para 0,3%.

Os resultados de DRX e do refinamento de Rietveld mostram que a adição de ZnO tem um impacto significativo na microestrutura e na formação de fases nas amostras analisadas. A concentração de 0,25% de ZnO é a mais eficaz para promover a formação de fases metálicas (martensita e austenita) e reduzir a formação de óxidos, enquanto a concentração de 1,75% de ZnO favorece a formação de óxidos complexos e reduz a presença de fases metálicas.

Esse comportamento pode ser explicado pela maior afinidade química do Zn²⁺ com o oxigênio, o que leva à formação preferencial de ZnO e espinelas ricas em Zn e Al (OMARI *et al.*, 2019; Fetira, 2009). Em concentrações mais baixas, o ZnO atua como um agente redutor parcial, consumindo parte do oxigênio disponível e, assim, inibindo a oxidação do Cu²⁺ e a formação de CuO (XU *et al.*, 2017). Entretanto, em concentrações mais elevadas, o excesso de ZnO favorece reações secundárias que estabilizam fases de óxidos mistos, diminuindo a fração metálica total.

Portanto, a quantidade de ZnO adicionada deve ser cuidadosamente controlada para otimizar as propriedades estruturais e funcionais do material, de acordo com a aplicação desejada.

5.4. Análise Química por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A análise combinada dos dados de DRX, refinamento de Rietveld e MEV-EDS revela que a adição de ZnO tem um impacto significativo na microestrutura e composição das amostras L-0.0ZnO, L-0.25ZnO e L-1.75ZnO.

A adição de 0,25% de ZnO reduz a formação de óxidos de cobre (CuO) e diminui o teor de oxigênio na superfície, favorecendo a formação de fases metálicas, como Martensita e

Austenita, o que pode melhorar as propriedades mecânicas do material. Além disso, observa-se um aumento nos teores de manganês (Mn) e estanho (Sn), possivelmente associado à formação de fases como Mn_3Sn ou óxidos complexos.

Por outro lado, a adição de 1,75% de ZnO promove a formação de óxidos complexos, como $Sn_{1.88}Mn_{0.13}O_4$ e $Mn_{1.93}Cu_{0.72}O_{3.72}$, e reduz a presença de fases metálicas, o que pode comprometer a tenacidade e a ductilidade do material, uma vez que a formação de óxidos tende a fragilizar a matriz metálica (KUMAR *et al.*, 2020; OMARI *et al.*, 2019). A concentração de Zn na superfície aumenta de 0,27% para 2,74%, substituindo parcialmente o Cu e limitando sua oxidação, resultado coerente com análises microquímicas por MEV/EDS que evidenciam a substituição parcial de Cu por Zn e a redistribuição superficial de elementos (Jia *et al.*, 2018; FERNANDES *et al.*, 2022).

As micrografias obtidas por MEV, indicando regiões onde foi realizada análise química por EDS, são apresentadas na Figura 12. As Figuras 13, 14 e 15 mostram os resultados da microanálise química realizada por EDS/MEV. Os resultados semiquantitativos da análise química encontram-se na Tabela 3.

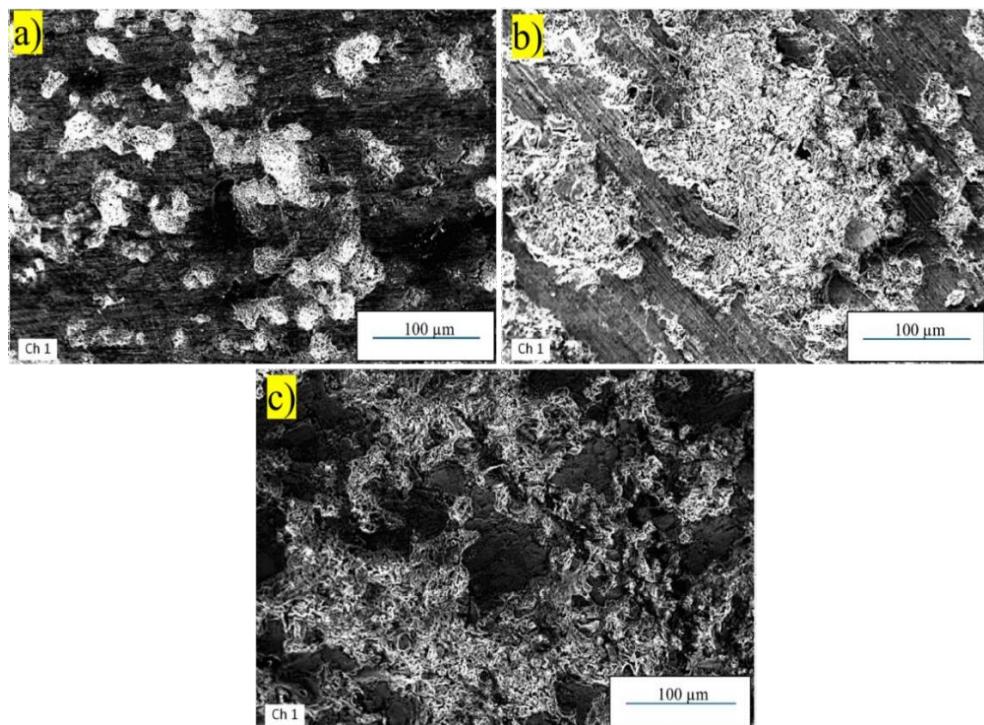


Figura 12. Micrografias MEV para as amostras (a) L-0.0ZnO, (b) L-0.25ZnO e (c) L-1.75ZnO, onde as regiões de análise por EDS são indicadas.

Fonte: Autor (2025).

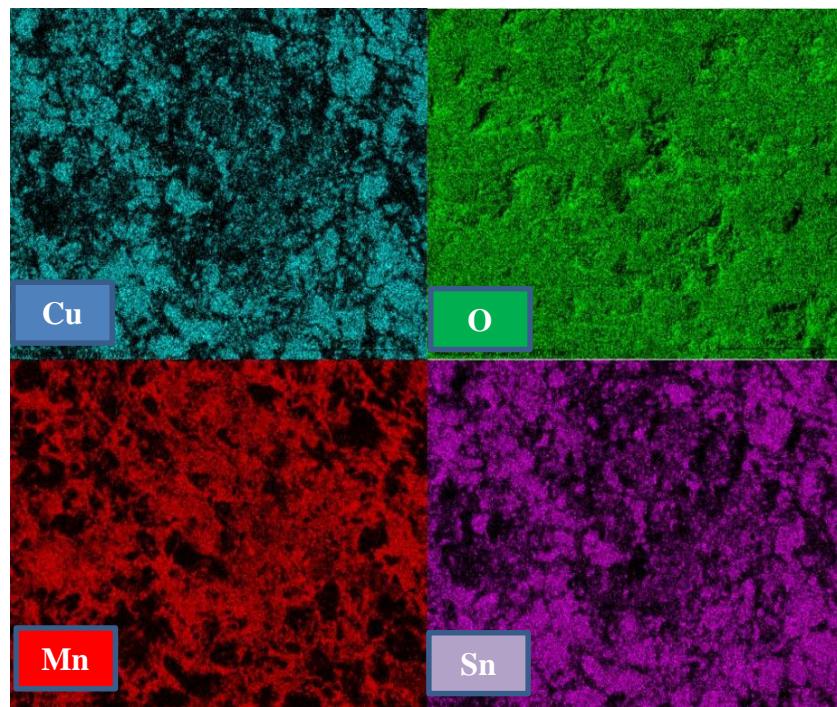


Figura 13. Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na amostra L-0.0ZnO.

Fonte: Autor (2025).

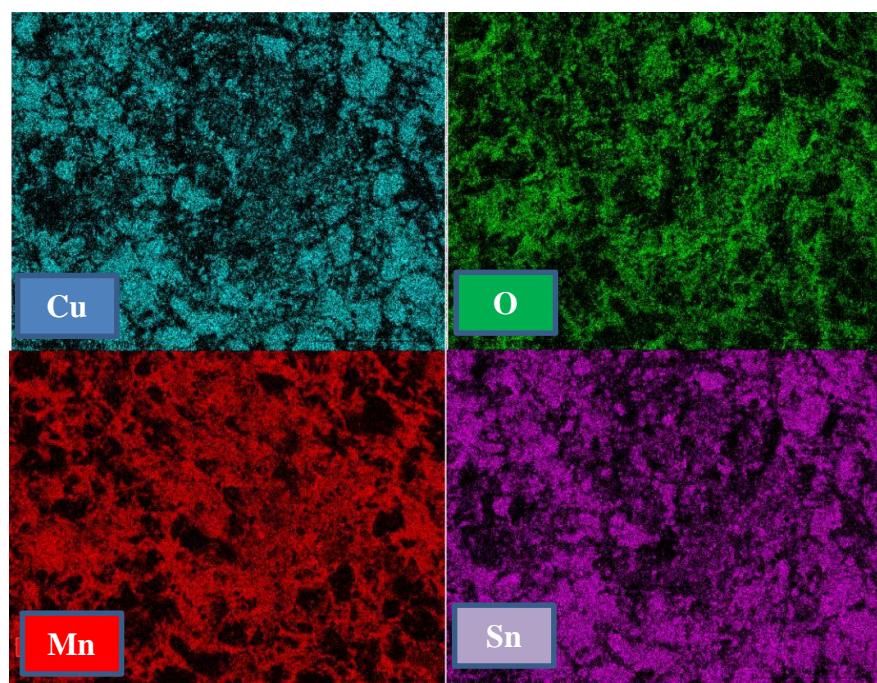


Figura 14. Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na amostra L-0.25ZnO.

Fonte: Autor (2025).

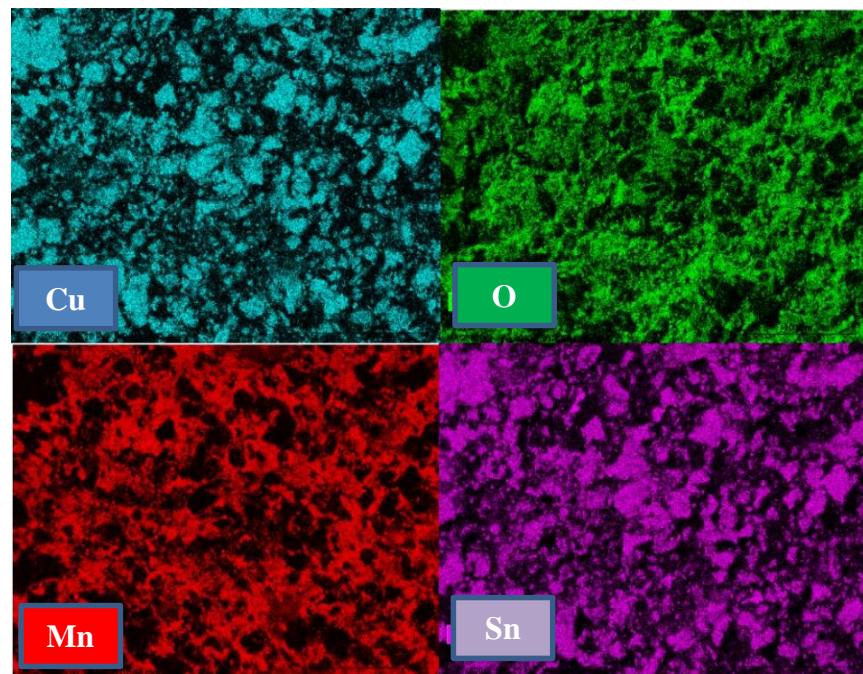


Figura 15. Mapa de distribuição dos elementos químicos (EDS/MEV) presentes na amostra L-1.75ZnO.

Fonte: Autor (2025).

Tabela 3. Composição química dos materiais estudados verificada por EDS. Fonte: Dados da pesquisa (2025).

ELEMENTOS	AMOSTRAS		
	L-0,0 ZnO (%peso)	L-0,25 ZnO (%peso)	L-1,75 ZnO (%peso)
Cu	50,30	28,63	25,46
Mn	11,19	29,37	29,32
Sn	19,01	22,47	20,48
Al	1,09	4,05	5,48
O	18,30	18,80	16,52
Zn	-----	0,27	2,74

5.5. Análise de Densidade x Porosidade dos Nanocompósitos $(Cu_{50}Mn_{25}Sn_{20}Al_5)_{1-x}(ZnO)_x$

A determinação da densidade aparente (MEA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) foi realizada pelo método de Arquimedes, conforme as normas ABNT NBR 6220:2016 e ASTM C373-18. Os valores médios obtidos estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Pesos em gramas dos nanocompósitos a seco, imersos e úmidos. Obtidos pelo princípio de Arquimedes. *Fonte: Dados da pesquisa (2025).*

AMOSTRAS	Pseco (g)	Pimerso (g)	Púmido (g)
Cu50Mn25Sn20Al5	3,080	2,242	3,182
0,25%ZnO	2,560	1,824	2,622
1,75%ZnO	2,891	2,068	2,976

Tabela 5. Dados da densidade aparente (MEA), água absorvida (AA) e porosidade aparente (PA) dos nanocompósitos. *Fonte: Dados da pesquisa (2025).*

DENSIDADES DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA E DAS COM ADIÇÕES DE ZnO			
AMOSTRAS	AA(%)	PA(%)	MEA(g/cm ³)
Cu50Mn25Sn20Al5	3,3117	10,8511	3,2766
0,25%ZnO	2,4219	7,7694	3,2080
1,75%ZnO	2,9402	9,3612	3,1839

- Densidade Aparente (MEA):

- A amostra $Cu_{50}Mn_{25}Sn_{20}Al_5$ apresentou a maior densidade aparente ($3,2766 \text{ g/cm}^3$), seguida pelas amostras com 0,25% ZnO ($3,2080 \text{ g/cm}^3$) e 1,75% ZnO ($3,1839 \text{ g/cm}^3$). A ligeira redução observada com o aumento da concentração de ZnO está relacionada à menor densidade do próprio ZnO ($5,61 \text{ g/cm}^3$) em comparação à das fases metálicas de Cu, Mn, Sn e Al (média superior a 7 g/cm^3). Assim, a substituição parcial de Cu e Mn por Zn tende a reduzir a densidade global do compósito;
- Além disso, concentrações mais elevadas de ZnO podem favorecer a formação de óxidos complexos e espinelas (como $ZnAl_2O_4$ ou $MnSnO_3$), que apresentam menor densificação e maior volume específico (KUMAR *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2022). A leve redução da densidade aparente também pode

ser atribuída à presença de microvazios gerados durante a sinterização, possivelmente relacionados à segregação superficial de Zn observada por MEV/EDS (Seção 5.4).

- Água Absorvida (AA):

➤ A amostra Cu₅₀Mn₂₅Sn₂₀Al₅ absorveu 3,31% de água, enquanto as amostras contendo ZnO apresentaram menores valores (2,42 % para 0,25 % ZnO e 2,94% para 1,75 % ZnO). A diminuição da absorção de água com a adição de ZnO indica uma redução da conectividade porosa e maior compactação entre os grãos, especialmente para o teor de 0,25 % ZnO, o qual promoveu uma estrutura mais densa e homogênea. Esse comportamento é consistente com a literatura, que relata que pequenas adições de ZnO atuam como promotor de sinterização, reduzindo a difusão de oxigênio e o volume de poros interconectados (CALLISTER, 2018; RAHAMAN, 2003).

- Porosidade Aparente (PA):

➤ A porosidade aparente apresentou tendência semelhante à da absorção de água. A amostra sem ZnO apresentou a maior porosidade (10,85 %), enquanto as amostras com adição de ZnO exibiram menores valores: 7,76 % para 0,25 % ZnO e 9,36 % para 1,75 % ZnO. Essa redução de porosidade em teores baixos de ZnO confirma o efeito benéfico da dopagem moderada na densificação do compósito, devido ao melhor empacotamento das partículas e à formação controlada de óxidos secundários nas interfaces de grão;

➤ Entretanto, em concentrações mais elevadas (1,75 % ZnO), há um leve aumento da porosidade, possivelmente associado à formação de espinelas Zn-Mn-Al-O que interrompem a coalescência dos grãos e dificultam a difusão de massa durante o processo de sinterização (XU, 2017; OMARI, 2019). Esse comportamento também foi reportado por Fernandes *et al.* (2022) em ligas Cu-Zn-Al submetidas a tratamento térmico oxidante, nas quais o excesso de Zn favorece a nucleação de óxidos complexos e a heterogeneidade microestrutural.

De acordo com a literatura (CALLISTER, 2018; RAHAMAN, 2003), espera-se que a densidade aparente apresente uma relação inversa com a porosidade aparente: materiais mais porosos tendem a ter menor densidade. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho não seguiram essa tendência clássica, revelando um comportamento atípico para o sistema $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$.

Embora a amostra contendo 0,25% de ZnO tenha exibido redução significativa na porosidade (de 10,85% para 7,76%), a densidade aparente também diminuiu (de 3,28 para 3,21 g/cm³). Esse comportamento pode ser explicado por diferentes mecanismos estruturais e físico-químicos associados à adição de ZnO:

1. **Formação de óxidos complexos e espinelas de baixa densidade:** Durante a sinterização, o ZnO pode reagir com elementos metálicos presentes, como Al, Cu e Mn, resultando na formação de fases secundárias (entre elas espinelas e óxidos complexos de menor densidade) que contribuem para a redução da massa específica total, mesmo em condições de porosidade relativamente baixa (OMARI *et al.*, 2019; FERNANDES *et al.*, 2022);
2. **Presença de microvazios fechados:** O método de Arquimedes quantifica apenas a porosidade aberta; portanto, poros isolados formados durante a sinterização não são detectados, o que pode justificar densidades mais baixas mesmo com redução na porosidade aparente (RAHAMAN, 2003);
3. **Heterogeneidade microestrutural:** A distribuição não uniforme do ZnO pode ter inibido parcialmente a difusão do cobre em algumas regiões, levando à formação de áreas com densificação desigual e microvazios internos (KUMAR *et al.*, 2020);
4. **Diferença de densidade intrínseca dos elementos:** A densidade teórica de uma liga metálica depende da massa atômica e do volume atômico dos elementos que a compõem (CALLISTER, 2018). Assim, a substituição parcial de Cu e Sn por Zn reduz a densidade teórica da liga, uma vez que o Zn apresenta menor massa atômica e menor densidade intrínseca.

Em contrapartida, o aumento da porosidade para o teor de 1,75% ZnO (9,36%) indica que o excesso de óxido promoveu a formação de espinelas e heterogeneidades que dificultaram a coalescência dos grãos e a densificação completa do material durante a sinterização (XU *et*

al., 2017; OMARI, 2019). Esses resultados demonstram que a adição de ZnO exerce um efeito duplo: em teores baixos (0,25%), atua como agente densificante e redutor de porosidade; em teores mais altos (1,75%), favorece a formação de óxidos complexos e a segregação intergranular, reduzindo a densificação global.

Assim, conclui-se que o comportamento observado (densidade aparente diminuindo mesmo com menor porosidade) é intrínseco ao sistema multicomponente estudado e reflete a interação competitiva entre densificação, oxidação e substituição atômica, e não erro experimental ou de cálculo.

5.6. Análise Termoelétrica

5.6.1. Comportamento Termorresistivo

A Figura 16 (a), (b) e (c) mostram a variação da resistência elétrica em relação à temperatura para as amostras L-0.0ZnO, L-0.25ZnO e L-1.75ZnO, respectivamente. O comportamento da resistência elétrica (e da resistividade elétrica) diminui monotonicamente com o aumento da temperatura. Este resultado indica que os compósitos apresentam comportamento de coeficiente de temperatura negativo (NTC). O comportamento da resistência elétrica com a temperatura pode ser descrito pela equação (4):

$$R(T) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta}{T}\right) \quad (4)$$

onde R representa a resistência, R_0 é o fator pré-exponencial, T é a temperatura absoluta, e β é o parâmetro exponencial, conhecido como fator termistor, que é um parâmetro crucial para descrever e caracterizar materiais de termoresistência (OMARI *et al.*, 2019). Com os valores de β foram calculados os valores de energia de ativação pela equação (5):

$$E_a = k_B \cdot \beta \quad (5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

A Figura 16 (d) mostra os valores de β e da energia de ativação para os compósitos avaliados no presente estudo. Foi observado que a adição de ZnO a liga aumentou os valores de β (passando de 1859 K para 2802 K) e da energia de ativação (passando de 0,16 eV para 0,24 eV). Para garantir uma boa aplicação na detecção térmica em temperaturas próximas à ambiente, o fator β precisa estar entre 2000 e 5000 K (OMARI *et al.*, 2019; FETEIRA, 2009).

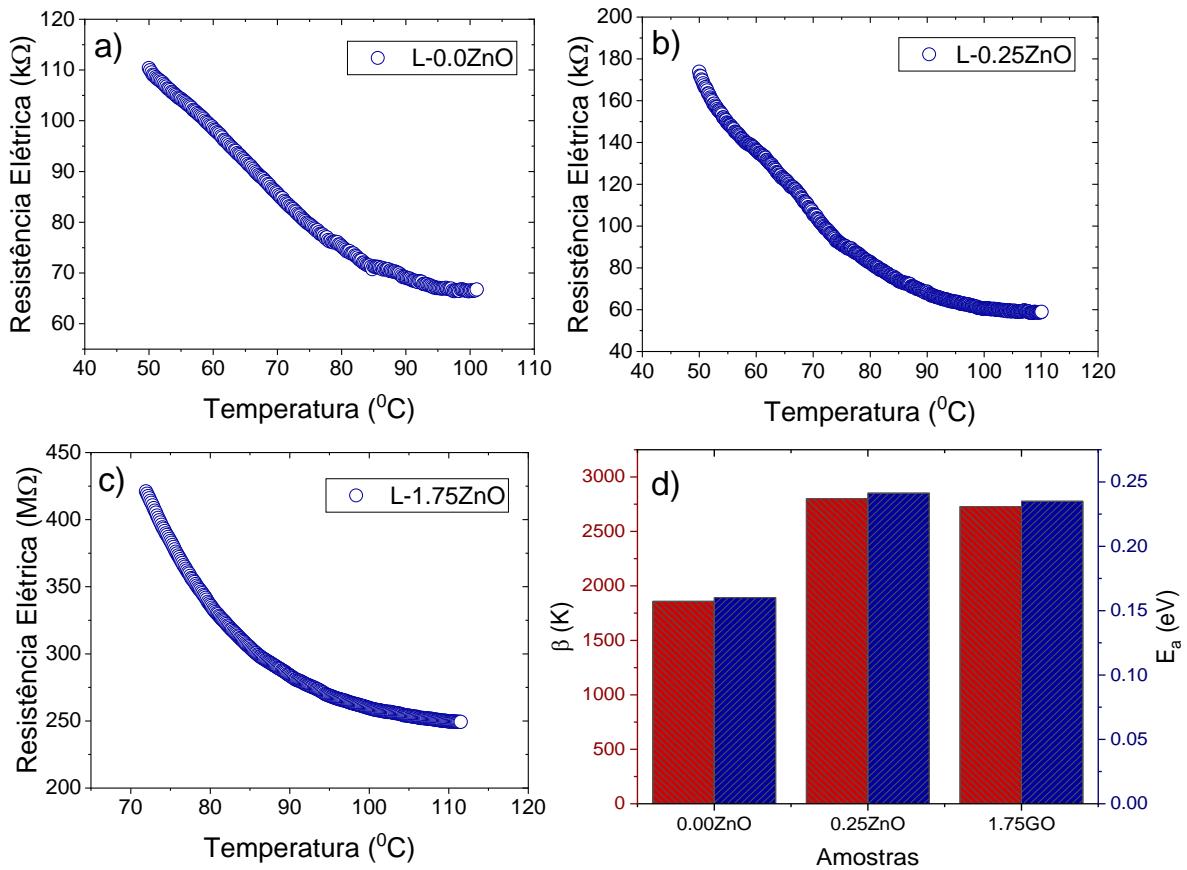


Figura 16. a), b) e c) curvas de resistência em função da temperatura para as amostras L-0.0ZnO, L-0.25ZnO e c) L-1.75Zn, respectivamente e, d) valores do fator β e da energia de ativação.

Fonte: Dados da pesquisa (2025).

5.6.2. Comportamento Termoelétrico

As Figuras 17 (a) e (b) apresentam as curvas de tensão elétrica em função da temperatura para as amostras L-0.0ZnO e L-1.75Zn, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram um comportamento de tensão elétrica com o aumento da temperatura. As Figuras 17 (c) e (d)

mostram efeito da temperatura média e do intervalo de temperatura (ΔT) na inclinação da curva tensão elétrica em função da temperatura (dV/dT), respectivamente.

Foi observado, ao manter o (ΔT) fixo, uma diminuição de dV/dT com o aumento da temperatura média. Em particular, foi verificado, para uma mesma temperatura média, um dV/dT menor para amostra L-1.75ZnO. Além disso, foi constatado, tanto para L-0.0ZnO quanto para L-1.75ZnO, uma redução de dV/dT com o aumento de (ΔT), sendo que a amostra L-1.75ZnO apresentou valores menores para esta inclinação para intervalos de temperaturas superiores a 10°C.

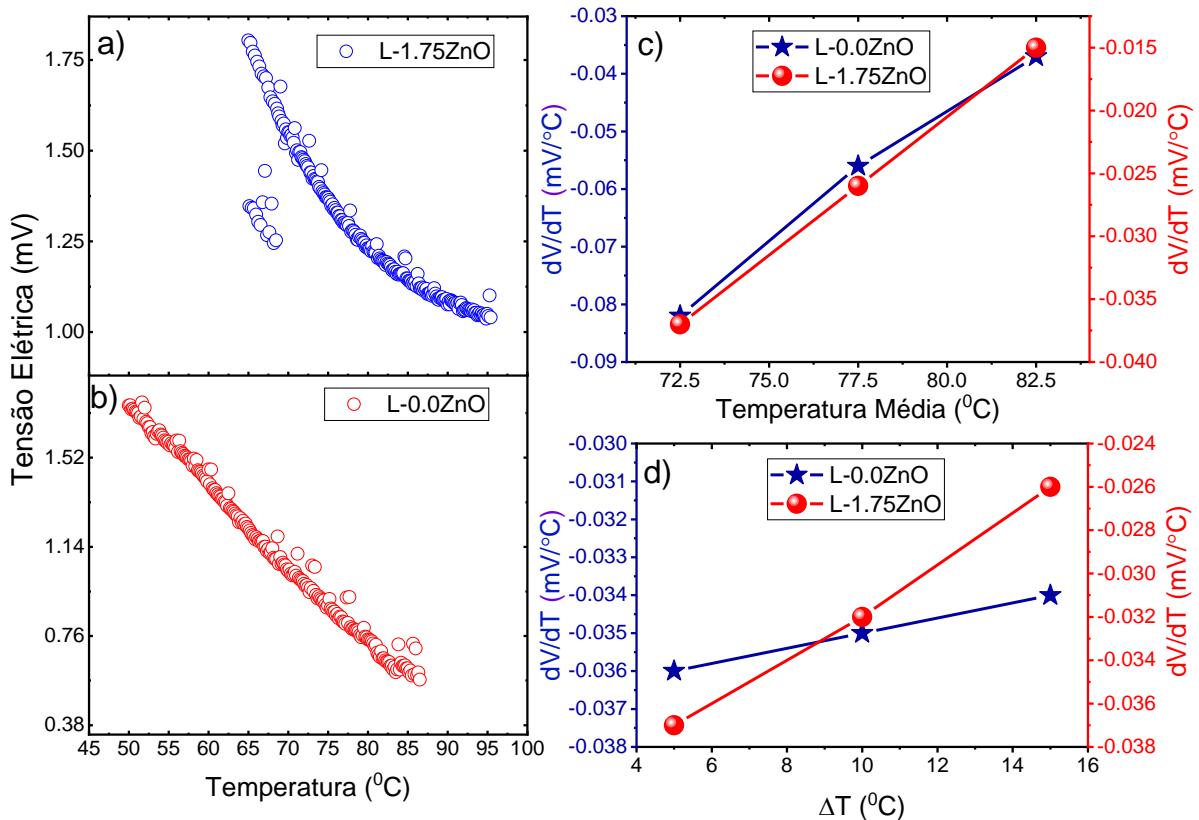


Figura 17. a) e b) curvas de tensão elétrica em função da temperatura para as amostras L-0.0ZnO e L-1.75Zn, respectivamente, c) efeito da temperatura média na tensão elétrica e d) efeito do intervalo de temperatura média na tensão elétrica.

Fonte: Dados da pesquisa (2025).

CAPÍTULO V

6. CONCLUSÕES

A combinação das diferentes técnicas de análise permitiu compreender de forma integrada o efeito da adição de ZnO sobre as propriedades estruturais, microestruturais, físicas e elétricas dos nanocompósitos $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$ ($x = 0,0\%$; $0,25\%$ e $1,75\%$).

- ✓ A adição de ZnO influenciou significativamente as propriedades estruturais, microestruturais, físicas e elétricas dos nanocompósitos $(\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5)_{1-x}(\text{ZnO})_x$. As análises granulométricas indicaram distribuições amplas ($D90/D10$ de 13,25 e 7,83), refletindo heterogeneidade no tamanho das partículas, efeito esperado devido à combinação de pós metálicos e óxidos;
- ✓ Os resultados de DRX e refinamento de Rietveld mostraram que a adição de 0,25% de ZnO favoreceu a formação de fases metálicas (Martensita e Austenita) e reduziu a fração de CuO, enquanto 1,75% de ZnO promoveu o surgimento de óxidos complexos (espinelas e Mn–Sn–O), reduzindo a fração metálica e a tenacidade do material. Essa diferença revela que o ZnO atua como agente redutor e estabilizador de fases em baixas concentrações, e como formador de óxidos complexos quando adicionado em maior teor;
- ✓ Pelo método de Arquimedes, observou-se que a densidade aparente diminuiu com a adição de ZnO, comportamento associado à formação de fases menos densas e microvazios internos. O ZnO, portanto, modifica a microestrutura e a densificação, ajustando a morfologia e a conectividade entre grãos. As análises de MEV/EDS confirmaram a distribuição do Zn e a evolução das fases, com melhor homogeneidade para 0,25% de ZnO e maior complexidade para 1,75%;
- ✓ Nos ensaios elétricos, os compósitos exibiram comportamento do tipo NTC (Negative Temperature Coefficient), com resistência decrescente ao aumento da temperatura. A presença de ZnO alterou o fator β e a energia de ativação.

De modo geral, conclui-se que a adição de ZnO influencia de maneira multifatorial as propriedades dos nanocompósitos $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{20}\text{Al}_5$, atuando simultaneamente como modificador de microestrutura, agente redutor e estabilizador de fases.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6220: Materiais cerâmicos – Determinação da absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ASTHANA, R. Processing effects on the engineering properties of cast metal-matrix composites. *Advanced Performance Materials*, v. 5, p. 213-255, 1998.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM C373-18: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2018.
- BARTON, L. S.; LAZOTT, R. T.; MARSTEN, E. R. *J. Appl. Física*, v. 115, p. 17A908, 2014.
- BOSE, S. K.; KUDRNOVSKÝ, J.; DRCHAL, V.; TUREK, I. Magnetism of mixed quaternary Heusler alloys: $(\text{Ni},\text{T})_2\text{MnSn}$ ($\text{T} = \text{Cu}, \text{Pd}$) as a case study. *Physical Review B*, v. 82, 2010.
- CALLISTER, W. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. São Paulo: Grupo LTC, 2018.
- CARACOSTAS, C. A.; CHIOU, W. A.; FINE, M. E.; CHENG, H. S. Tribological properties of aluminum alloy matrix TiB₂ composite prepared by in situ processing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28A, p. 491-501, 1997.
- CHAWLA, K. K. Ceramic matrix composites. London: Chapman & Hall, 1993.
- COELHO, R. T.; ASPINWALL, D. K. Usinagem de compósitos de Al com ferramentas de PCD na produção de autopeças. *Máquinas e Metais*, abr. 1996, p. 58-64.
- ÇOLAK, H.; TÜRKOĞLU, O. Effect of Doping and High-Temperature Annealing on the Structural and Electrical Properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) Powders. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 27, n. 10, p. 944–950, 2011.

CÓRDOVA, C. L. O Efeito da Substituição Parcial de Sn por Metais 3d na Transição de Fase de Primeira Ordem de Ligas Heusler NiMnSn. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

DENG, Tong; BRADLEY, Michael S. A. Determination of a particle size distribution criterion for predicting dense phase pneumatic conveying behaviour of granular and powder materials. Powder Technology, v. 304, p. 32–40, 2016. ISSN 0032-5910. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.001.

DENG, X. *et al.* Influence of particle size distribution on microstructure and densification behavior of metallic powders. Journal of Materials Processing Technology, v. 229, p. 180–188, 2016.

FERNANDES, L. A.; MOURA, R. S.; SOUZA, F. A. Surface oxidation and elemental distribution in Cu–Zn–Al alloys analyzed by SEM–EDS. Materials Today Communications, v. 33, p. 104875, 2022.

FERRARI, M.; LUTTEROTTI, L. Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by X-ray diffraction. Journal of Applied Physics, v. 76, n. 11, p. 7246–7255, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.358006>.

FETEIRA, A. Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. J. Am. Ceram. Soc. 2009, 92, 967–983, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02990.x>

FETIRA, A. Oxide formation and stability in Cu–Al–Zn oxide systems. Solid State Ionics, v. 180, p. 1042–1050, 2009.

GOMES, P. de A. (2018). Analise Estrutural Da Liga Half-Heusler Tinisn Produzida Por Mechanical Alloying.

GUIMARÃES, C. E. A. Otimização das propriedades magnetocalóricas das ligas de Heusler $Ni_{50}Mn_{34,5}In_{15,5}$ pela adição de Ga. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

- GUO, X. *et al.* Advances in Nanocomposites: Properties and Applications. Materials Science Reports, v. 35, n. 2, p. 123–138, 2020.
- HUANG, L. *et al.* Recent Progress in Half-Heusler Thermoelectric Materials. Materials Research Bulletin, v. 76, p. 107–112, 2016.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor. Reports on Progress in Physics, v. 72, n. 12, 2009.
- JIA, C.; ZHAO, W.; ZHANG, X. Microstructural evolution and element distribution in Cu–Zn-based alloys analyzed by SEM–EDS. Materials Characterization, v. 142, p. 50–58, 2018.
- KUMAR, R.; SINGH, S.; PANDEY, S. Effect of oxide inclusions on the mechanical and microstructural properties of Cu–Al–Zn alloys studied by SEM–EDS. Journal of Materials Research and Technology, v. 9, n. 5, p. 10635–10643, 2020.
- LEMSTER, K.; GRAULE, T.; KÜBLER, J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys. Materials Science and Engineering A, v. 393, p. 229-238, 2005.
- MACHADO, L. V. R. Avaliação do tipo de precursor e da dopagem no sistema $Zn_{1-x}Fe_xO$ visando a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). 2015. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.
- MANOHARAN, M.; GUPTA, M. Effect of silicon carbide volume fraction on the work hardening behaviour of thermomechanically processed aluminium-based metal-matrix composites. Composites Part B: Engineering, v. 30, p. 107-112, 1999.
- MEZA, E. E. L. Influência da substituição de Ga por Sn nas propriedades magnetoestruturais da liga Heusler Ni_2MnGa . 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- NEAMEN, D. A. Física e Dispositivos de Semicondutores. São Paulo: McGraw-Hill, 2012.

OMARI, A.; DRAOUI, K.; BENMOUSSA, A. Thermal and electrical behavior of Cu–Zn–Al alloys: oxidation resistance and phase stability. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 805, p. 1184–1192, 2019.

OMARI, L.H., L. HAJJI, M. HADDAD, T. LAMHASNI, C. JAMA. Synthesis, structural, optical and electrical properties of La-modified Lead Iron Titanate ceramics for NTCR thermo-resistance based sensors, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 223, 2019, Pages 60-67, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.035>.

PRATOMO, U.; FRANSISCA, N.; ADZANI, M. D.; IRKHAM, I.; SULAEMAN, A. P.; EDDY, D. R.; MULYANA, J. Y.; PRIMADONA, I. Doping of rare earth element: the effects in elevated physical and optical properties of ZnO. *Talanta Open*, v. 11, p. 100411, 2025. DOI: 10.1016/j.talo.2025.100411.

QUAN, G. Mechanical behavior and microstructure of NiAl short fiber reinforced aluminum matrix composite. *Scripta Materialia*, v. 41, n. 7, p. 779-783, 1999.

QUINN, R.; BOS, J.-W. Advances in Half-Heusler Alloys for Thermoelectric Power Generation. *Materials Advances*, v. 2, p. 10.1039/D1MA00707F, 2021.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

SANTOS, T. G. Caracterização Estrutural e Magnética de Ligas Heusler de Alta Energia Caracterização Estrutural e Magnética de Ligas Heusler do tipo $Ni_{50} + y (Mn_{25} - x Fe_x) Ga_{25} - y$ Produzidas por Moagem de Alta Energia. 2012. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

SAWALHA, A.; ABU-ABDEEN, M.; SEDKY, A. Electrical Conductivity Study in Pure and Doped ZnO Ceramic System. *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 8–11, p. 1316–1320, 2009.

SHANG-PING, L.; HE-II, L.; DI, F.; XU, C.; XI-E, Z. Abrasive performance of chromium carbide reinforced NiAl matrix composite cladding. *Journal of Iron and Steel Research, International*, v. 16, n. 5, p. 87-91, 2009.

- SHINDE, V. R.; GUJAR, T. P.; LOKHANDE, C. D.; MANE, R. S.; HAN, S. H. Mater. Chem. Phys., v. 96, n. 2, p. 326, 2006.
- SINGH, R. *et al.* Multifunctional Nanocomposites for Advanced Applications. Progress in Materials Science, v. 120, n. 5, p. 34–65, 2021.
- SRIVASTAVA, M.; GRIPS, V. K. W.; RAJAM, K. S. Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles. Applied Surface Science, v. 253, p. 3814-3824, 2007.
- TILLEY, R. J. D. Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.
- VENKATESAN, M.; SHINDE, R. Thermoelectric Properties of Heusler Alloys: A Review. Journal of Materials Science, v. 51, n. 2, p. 636–648, 2016. DOI: 10.1007/s10853-015-9682-6.
- WANG, S.; ZHANG, L.; ZHAO, L. Effect of Atomic Disorder on the Thermoelectric Properties of Heusler Alloys. Applied Physics Letters, v. 96, n. 25, p. 251908, 2010. DOI: 10.1063/1.3453749
- WEBSTER, P. J. *et al.* Magnetic and Structural Properties of Heusler Alloys. Contemporary Physics, v. 29, n. 6, p. 435–449, 1988.
- XAVIER, F. Influência da substituição de Mn por Fe sobre o efeito magnetocalórico inverso de ligas de Heusler tipo Ni-Mn-Sn. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.
- XU, Y.; WANG, C.; ZHANG, G. Effect of ZnO addition on oxidation and phase transformation behavior of Cu-based composites. Materials Chemistry and Physics, v. 199, p. 208–215, 2017.
- XU, Y.; WANG, L.; ZHANG, H. Enhancement of Thermoelectric Performance by Introducing ZnO Nanoparticles into Metal Matrix Composites. Journal of Materials Science, v. 57, n. 10, p. 6547–6555, 2022.

ZAFERANI, S. H.; GHOMASHCHI, R.; VASHAEE, D. Assessment of thermoelectric, mechanical, and microstructural reinforcement properties of graphene-mixed heterostructures. ACS Applied Energy Materials, v. 4, n. 11, p. 11507–11518, 2021. DOI: 10.1021/acsaem.1c01819.

ZHANG, Y. *et al.* Recent Developments in Metal Matrix Nanocomposites. Composites Science and Technology, v. 183, p. 107–118, 2019.

ZHAONING, N. et. al. Fanbin. Effect of Zn-doping on the phase transition and magnetic properties of Heusler alloys $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Z}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1). Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 464, p. 65–70, 2018. ISSN 0304-8853.

ZHOU, H.; CHEN, L.; WU, Z. Thermoelectric Properties of Heusler Alloys: Current Status and Perspectives. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 83, p. 1–32, 2014. DOI: 10.1016/j.mser.2014.03.002.

ZHU, T.; FU, G.; XIE, H.; LIU, Y.; ZHAO, X. High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting. Advanced Energy Materials, v. 5, p. 1500588, 2015.