



## DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS NANOCOMPÓSITAS ABSORVEDORAS DE MICROONDAS

Tamara Indrusiak Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Bluma Guenther Soares  
Iaci Miranda Pereira

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2019

DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS NANOCOMPÓSITAS  
ABSORVEDORAS DE MICROONDAS

Tamara Indrusiak Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



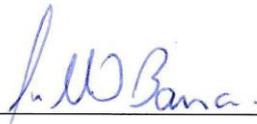
---

Prof. Bluma Guenther Soares, D. Sc.



---

Prof. Renata Antoun Simão, D. Sc.



---

Prof. Guilherme Mariz Oliveira Barra, D. Sc.



---

Dra. Iaci Miranda Pereira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2019

Silva, Tamara Indrusiak

Desenvolvimento de Estruturas Nanocompósitas  
Absorvedoras de Microondas/ Tamara Indrusiak Silva. -  
Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XV, 124p.: il.;29,7cm

Orientadoras: Bluma Guenther Soares

Iaci Miranda Pereira

Dissertação (Mestrado) - UFRJ/COPPE/Programa de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Referência Bibliográficas: p. 108-124

1. Estruturas multicamadas. 2. Nanocompósitos. 3.  
Refletividade. 4. Ferritas 5. Cargas Carbonosas. I. Soares,  
Bluma Guenther, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por permitir esse dom da vida, da sabedoria, do conhecimento e procurando a aprender mais e mais.

Aos meu pais, esposo, familiares e amigos pelo apoio incondicional nessa jornada de estudo, por compreenderem também a ausência.

A orientadora Bluma por ensinar não só a capacidade intelectual, como também compartilhar conhecimento e também pelas diversas conversas técnicas que trocamos e liberdade para gerar esse trabalho.

A co-orientadora Iaci pelas inúmeras discussões científicas e pelo incentivo o quais foram fundamentais.

Ao professor Guilherme mesmo a distância contribuiu para o melhor entendimento da técnica e também das conversas técnicas, auxiliando ainda mais no aprendizado.

A Ketly e Elaine, as amigas que foram fundamentais, no processamento das amostras, no convívio do dia a dia, e ensinar a operar outros equipamentos, sem ajuda delas não seria possível desenvolver por completo esse trabalho.

Ao técnico do LM Francisco, pelas diversas preparações de amostras, ajuda fundamental para realização das caracterizações do trabalho.

A professora Renata, por permitir usar a dependências e algumas discussões técnicas.

Ao Dr Migliano e sua equipe do IEAv pelos ensinamentos técnicos relacionado as propriedades absorvedoras e orientações a respeito dos Analisadores Vetoriais, foram fundamentais nas nossas análises.

Aos colegas Prof. Ângelo e sua equipe que sintetizaram as ferritas, e pelas análises de MET.

Ao meu querido eterno orientador André Pinto, *in memoriam*, por incentivar a pesquisa científica desde do IME, além da Michele e Fábio Alves, por também incentivarem essa produção científica.

Ao Prof Marbey, Mitrione e Juliana do Laboratório Grupo de Sistemas Ópticos e Micro-ondas (GSOM) do Centro de Estudos em Telecomunicações (CETUC) da PUC-RJ por transmitirem todos os conhecimentos na área de Microondas, que foram a maior contribuição para o entendimento na área de pesquisa realizada.

Ao Exército Brasileiro por permitir esse estudo.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE ESTRUTURAS NANOCOMPÓSITAS  
ABSORVEDORAS DE MICROONDAS

Tamara Indrusiak Silva

Dezembro/2019

Orientadoras: Bluma Guenther Soares

Iaci Miranda Pereira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma estrutura multicamada para absorção da energia da onda eletromagnética. Foram estudadas duas estruturas, uma a base de compósito de ferritas, em que a refletividade foi medida no Guia de ondas (espaço confinado), e a segunda foi a base de cargas carbonosas com a medida feita no Arco NRL (espaço livre), obtidas na Banda-X(8,2-12,4GHz). A primeira é composta de nanopartículas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  incorporadas numa resina epóxi com 1 mm de espessura. A nanomorfologia foi investigada utilizando SAXS e MET, ilustrando uma morfologia de estrutura fractal com superfície rugosa e formato de bastões. Os melhores sistemas, projetados por simulação matemática, foram produzidos e caracterizados. O arranjo ER/NiZn(20)–PU–ER/NiZn(40), em 9,12 GHz com  $RL \approx -24,15 \text{ dB}$ , e o ER/NiZn(40)–Honeycomb–ER/NiZn(20), em 8,75 GHz, obteve um de  $RL \approx -39,83 \text{ dB}$ . A segunda estrutura consiste em compósitos a base de negro de fumo, grafite e híbrido incorporados ao PVDF, processados e prensados a uma temperatura de 220°C, obtendo placas de 20x20 cm e 1 mm de espessura. A morfologia foi estudada MEV, ilustrando uma morfologia do PVDF/HB com as cargas mais dispersas. Estudou os mecanismos de absorção (polarização, condutividade, impedância, espessura e tangente de perda) e foram medidas a refletividade de duas estruturas multicamada de 20x20 cm (PVDF/GF-Honeycomb-PVDF/NF e PVDF/HB-Honeycomb-PVDF/HB) no arco NRL. A estrutura PVDF/HB-Honeycomb-PVDF/HB teve um  $RL = -12 \text{ dB}$  ( $E_a = 94\%$ ) em banda larga. Acredita-se que o efeito sinérgico do negro de fumo e do grafite proporcionam uma melhor absorção da onda eletromagnética.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES MICROWAVE ABSORBING STRUCTURES

Tamara Indrusiak Silva

December/2019

Advisors: Bluma Guenther Soares

Iaci Miranda Pereira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work aimed to develop a multilayer structure for microwave absorbing material. Two structures were studied, the first one based on ferrite composites, where the reflectivity was measured in the waveguide (confined space), and the second was based on carbon materials on the NRL Arch (free space) in the X-Band (8.2-12.4GHz). The first one is composed of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and were incorporated into epoxy resin with 1 mm thickness. Nanomorphology was investigated using SAXS and TEM illustrating a morphology of fractal structure and rod shape. The best systems, designed by mathematical simulation, were produced and characterized. The best structures results were ER / NiZn (20) – PU – ER / NiZn (40) arrangement, at 9.12 GHz with  $\text{RL} \approx -24.15$  dB, and the ER / NiZn (40) – Honeycomb – ER / NiZn (20), at 8.75 GHz with  $\text{RL} \approx -39.83$  dB. The second structure consists of carbon black, graphite and hybrid composites incorporated into the PVDF, processed and pressed at a temperature of 220 °C, obtaining plates of 20x20 cm and 1 mm thickness. The morphology was studied by SEM, illustrating a morphology of PVDF / HB with the most dispersed particles. The absorption mechanisms (polarization, conductivity, impedance, thickness and loss tangent) were studied and the reflectivity of two 20x20 cm multilayer structures (PVDF / GF-Honeycomb-PVDF/NF and PVDF/HB-Honeycomb-PVDF/HB) were measured on the NRL Arch. The PVDF/HB-Honeycomb-PVDF/HB structure had the best result of  $\text{RL} = -12$  dB ( $E_a = 94\%$ ) in broadband frequency. It was presumed the synergism of carbon black and graphite provide better electromagnetic absorbing energy.

# Sumário

<b>CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II- OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1    OBJETIVO .....	3
2.2    OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
<b>CAPÍTULO III- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
3.1    ONDAS ELETROMAGNÉTICAS .....	7
3.1.1    Fundamentos da absorção de onda eletromagnética .....	8
3.1.2    Permissividade elétrica e permeabilidade magnética.....	10
3.2    ABSORÇÃO DA ONDA EM - PERDA ELETROMAGNÉTICA.....	12
3.2.1    Mecanismo perda dielétrica .....	12
3.2.2    Mecanismo perda magnética.....	19
3.3    PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DOS MARES .....	24
3.3.1    Parâmetros de espalhamento .....	24
3.3.2    Propriedades eletromagnéticas.....	25
3.3.3    Caracterizações das propriedades eletromagnética .....	30
3.4    MARES BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ABSORVEDORES .....	35
3.4.1    Nanocargas absorvedoras.....	35
3.4.2    Matriz poliméricas.....	45
3.5    SISTEMA DE BLINDAGEM MULTICAMADA.....	48
3.5.1    Modelo matemático para simulação do sistema multicamada.....	54
<b>CAPÍTULO IV- SISTEMAS MULTICAMADAS DE COMPÓSITOS DE FERRITAS.....</b>	<b>57</b>
4.1    INTRODUÇÃO .....	58
4.2    MATERIAIS E MÉTODOS .....	60

4.2.1	Materiais.....	60
4.2.2	Óxidos de ferro.....	60
4.2.3	Caracterização dos óxidos de ferro .....	61
4.3	Processamento das Monocamadas.....	62
4.3.1	Caracterização morfológica das monocamadas .....	62
4.3.2	Caracterização eletromagnética - permissividade ( $\epsilon_r$ ), permeabilidade ( $\mu_r$ ) e refletividade (RL) .....	63
4.3.3	Preparação do sistema de blindagem magnética.....	65
4.4	RESULTADOS .....	66
4.4.1	Caracterizações dos óxidos de ferro.....	66
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	68
4.6	CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	70
4.7	CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS ABSORVEDORAS .....	73
4.8	CONCLUSÃO PARCIAL.....	79
4.9	AGRADECIMENTOS .....	80

**CAPÍTULO V- SISTEMAS MULTICAMADAS DE COMPÓSITOS A BASE DE CARGAS CARBONOSAS ..... 81**

5.1	INTRODUÇÃO .....	82
5.2	TEORIA DA REFLETIVIDADE.....	84
5.3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	86
5.3.1	Materiais.....	86
5.3.2	Preparação das misturas .....	86
5.3.3	Caracterização dos compósitos .....	87
5.4	RESULTADOS .....	90
5.4.1	FTIR .....	90
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	91
5.4.3	Condutividade .....	92

5.4.4	Propriedade eletromagnéticas .....	93
5.5	CONCLUSÃO PARCIAL .....	102
5.6	AGRADECIMENTOS .....	104
<b>CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES FINAIS .....</b>		<b>105</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>		<b>107</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>108</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 3.1</b> – Esquema da interação onda/matéria.....	4
<b>Figura 3.2</b> - Esquema interação Matéria/Onda.....	5
<b>Figura 3.3-</b> (a) alvo sem e (b) com material absorvedor. ....	5
<b>Figura 3.4-</b> Fenômenos de Absorção da Onda eletromagnética.....	8
<b>Figura 3.5</b> - Perfil típico dos valores complexos da permissividade em função da frequência para uma MARE do tipo dielétrico (adaptado de NOHARA, 2003).....	11
<b>Figura 3.6</b> - (a) Sólido covalente sem a presença do campo elétrico; (b) sólido covalente com a presença de campo elétrico (adaptado de KASAP, 2006).....	13
<b>Figura 3.7</b> - (a) Cristais de NaCl sem a presença do campo elétrico (b) Cristais de NaCl com a presença do campo elétrico (adaptado de KASAP, 2006).....	14
<b>Figura 3.8</b> - (a) Molécula de HCl possuindo dipolo permanente; (b) Na ausência de campo elétrico; (c) Molécula de HCl orientando seu dipolo em direção ao campo aplicado; (d) Com a presença de campo elétrico (adaptado de KASAP, 2006).....	14
<b>Figura 3.9</b> - (a) Um cristal na ausência de um campo (b) Na presença de campo (c) O contorno de grão ou interface de diferentes materiais (adaptado KASAP, 2006).....	15
<b>Figura 3.10</b> - Variação de $\epsilon'$ e $\epsilon''$ em função da frequência nos principais tipos de polarização (adaptado de ARJMAND, 2014).....	15
<b>Figura 3.11</b> - Variação da permeabilidade em função da frequência (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2004).....	19
<b>Figura 3.12</b> - Curva de histerese de um material magnético (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2004).....	21
<b>Figura 3.13</b> - Curva de histerese: (a) material magnético mole; (b) material magnético duro (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2004).....	21
<b>Figura 3.14</b> - Momento magnético da precessão (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2004).....	22
<b>Figura 3.15</b> - Mecanismo de ressonância de parede (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2004).....	23
<b>Figura 3.16</b> - Esquema de propagação do sinal em duas portas (adpatato de COLLIER; SKINNER, 2007). ....	24
<b>Figura 3.17</b> - Mecanismos de blindagem eletromagnética (adaptado de JALALLI, 2013). .....	27
<b>Figura 3.18</b> - Guias de onda: a) retangular; b) circular (adaptado de CHEN <i>et al.</i> , 2004). .....	30

<b>Figura 3.19</b> - Método do Arco NRL.....	34
<b>Figura 3.20</b> - Dimensionamento da placa para teste do arco NRL.....	35
<b>Figura 3.21</b> - Tipos de materiais magnéticos de acordo com a orientação dos momentos magnéticos (adptado de NOHARA, 2003).....	36
<b>Figura 3.22</b> - Formas alotrópicas do carbono: (a) diamante; (b) grafite; (c) nanotubo de carbono de parede simples; e (d) fulereno (adpatado de KÜÇÜKYILDIZ, 2013). .....	39
<b>Figura 3.23</b> - Rede condutora: (a) na percolação; (b) um pouco acima da percolação; (c) acima da percolação; e (d) muito acima da percolação (adptado de RAHAMAN <i>et al.</i> , 2011).....	40
<b>Figura 3.24</b> - (a) Orientação aleatória dos cristais de negro de fumo; (b) cristalito típico de NF (adaptado de HU, 2010).....	43
<b>Figura 3.25</b> - Estrutura química do grafite expandido (adaptado de FERREIRA, 2008). .....	44
<b>Figura 3.26</b> - Tipos de absorvedores: (a) <i>Dallenbach</i> ; (b) <i>Salisbury Screen</i> ; e (c) <i>Jaumann</i> (adaptado de PORT, 2011). .....	50
<b>Figura 3.27</b> - Configurações da estrutura absorvedoras: (a) Multicamada e (b) Espaçador entre as camadas. ....	51
<b>Figura 3.28</b> - Modelo de estrutura de multicamadas. ....	55
<b>Figura 4.1</b> –(a) Esquema Configuração da Medida da Refletividade, (b) Conector/adaptador.....	63
<b>Figura 4.2</b> – Modelo de estrutura de multicamadas. ....	64
<b>Figura 4.3</b> – Sistemas multicamadas estudados. ....	66
<b>Figura 4.4</b> – Espectro de FTIR de $Fe_3O_4$ , $NiFe_2O_4$ , e $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .....	67
<b>Figura 4.5</b> – Curvas típicas de SAXS para os compósitos de Epóxi/Ferrita para concentração de 20%. ....	68
<b>Figura 4.6</b> - Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a)ER/Ni(20) e (b)ER/NiZn(20).70	
<b>Figura 4.7</b> - Resultados de ER/NiZn(20): (a) Permissividade e (b) Permeabilidade. ....	70
<b>Figura 4.8</b> - Valores de $C_0$ em função da frequência do compósito de ER/NiZn(20)....	72
<b>Figura 4.9</b> - Resultados de $RL$ das monocamadas. ....	73
<b>Figura 4.10</b> –Resultados medidos de $RL$ : (a) Sistema A, (b) Sistema B, (c) Sistema C e (d) Sistema D.....	74
<b>Figura 4.11</b> – Mecanismos de absorção da onda eletromagnética incidente nos sistemas multicamadas. ....	77

<b>Figura 5.1</b> – (a) Arco NRL: antenas e placa metálica (b) Gerador de sinais Agilent (83752A), analisador de espectro Anritsu e (c) Estrutura multicamada montada. ....	89
<b>Figura 5.2</b> – FTIR compósitos à base de PVDF. ....	90
<b>Figura 5.3</b> – Micrografia de MEV de :a) PVDF, b) PVDF/GF, c) PVDF/NF e d)PVDF/HB. ....	91
<b>Figura 5.4</b> – Condutividade AC dos compósitos à base de PVDF. ....	92
<b>Figura 5.5</b> – Propriedades de permissividade e permeabilidade real e complexa das monocamadas dos compósitos de PVDF na Banda-X. ....	93
<b>Figura 5.6</b> - Curva de Cole-Cole dos compósitos de PVDF. ....	94
<b>Figura 5.7</b> – Tangente de perda dielétrica das monocamadas dos compósitos de PVDF. ....	95
<b>Figura 5.8</b> – Impedância relativa dos compósitos de PVDF. ....	96
<b>Figura 5.9</b> – Refletividade das monocamadas dos compósitos a base de PVDF. ....	96
<b>Figura 5.10</b> - Resultados das simulações do RL variando a espessuras de 1 a 5 mm de : (a) PVDF/NF, (b)PVDF/GF e (c) PVDF/HB . (d) $t_m=\lambda/4$ em função da frequência. ....	98
<b>Figura 5.11</b> – Resultados de atenuação das estruturas multicamadas: (a) monocamada de PVDF, (b) PVDF/NF–Honeycomb–PVDF/GF, (c) PVDF/GF–Honeycomb–PVDF/NF e (d) PVDF/HB–Honeycomb–PVDF/HB. ....	99
<b>Figura 5.12</b> - Esquema de mecanismos de absorção: (a)polarização interfacial; (b)polarização dipolo; (c) eletrocondução no grafite ;e(d) eletrocondução no negro de fumo. ....	102

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1</b> - Utilização do espectro eletromagnético por faixas de frequências e seu uso geral (adaptado de NOHARA, 2003). .....	6
<b>Tabela 3.2</b> - Relação de refletividade e a percentagem de energia absorvida (adaptado de FOLGUERAS, 2005). .....	29
<b>Tabela 3.3</b> - Dimensões da seção transversal de um guia de onda retangular com as respectivas bandas de frequência (adaptado de MILIMETER WAVE PRODUCTS, 2018). .....	31
<b>Tabela 4.1</b> – Estequiometria dos Sais de sulfato utilizado nas sínteses do óxido de ferro. ....	61
<b>Tabela 4.2</b> – Descrição das monocamadas de ferrita/epóxi.....	62
<b>Tabela 4.3</b> -Relação da refletividade e percentagem de energia absorvida (adaptado de FOLGUERAS, 2005). .....	65
<b>Tabela 4.4</b> - Difração de Raios-X dos óxidos de ferro. ....	68
<b>Tabela 4.5</b> -Resultados dos valores médios das propriedades eletromagnéticas.....	71
<b>Tabela 4.6</b> - Denominação, configuração dos sistemas multicamadas e resultados de RL. ....	75
<b>Tabela 4.7</b> - Propriedades de estruturas absorvedoras encontradas na literatura de tripla camada. ....	78
<b>Tabela 5.1</b> – Relação entre refletividade e a percentagem de energia absorvida (adaptado de FOLGUERAS, 2005). .....	85
<b>Tabela 5.2</b> – Composição misturas envolvendo PVDF e diferentes cargas. ....	87
<b>Tabela 5.3</b> – Propriedades de permissividade e permeabilidade, média dos resultados.93	
<b>Tabela 5.4</b> - Propriedades de estruturas absorvedoras encontradas na literatura de tripla camada. ....	101

## Lista de Símbolos

$E$	Intensidade do Campo Elétrico
$D$	Densidade de Fluxo Elétrico
$H$	Intensidade do Campo Magnético
$B$	Densidade do Fluxo Magnético
$J$	Densidade de Corrente
$\rho_q$	Densidade de Cargas
$c$	Velocidade da Luz
$\lambda_0$	Comprimento de Onda do Ar
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\lambda_c$	Comprimento de Onda de Corte
$\varepsilon_0$	Permissividade no Vácuo
$\mu_0$	Permeabilidade no Vácuo
$Z_r$	Impedância
$\mu = \mu_r$	Permeabilidade Magnética
$\mu'$	Componente Real da Permeabilidade Magnética
$\mu''$	Componente Complexa da Permeabilidade Magnética
$\varepsilon = \varepsilon_r$	Permissividade Elétrica
$\varepsilon'$	Componente Real da Permissividade Elétrica
$\varepsilon''$	Componente Complexa da Permissividade Elétrica
$\sigma$	Condutividade Elétrica
$j$	Operador Complexo
$f$	Frequência da Onda Eletromagnética
$d$	Espessura
$P$	Vetor Polarização
$M$	Vetor Magnetização
$\chi_E$	Susceptibilidade Elétrica do Meio
$\chi_M$	Susceptibilidade Magnética do Meio
$tg \delta_\varepsilon$	Perda Dielétrica
$tg \delta_\mu$	Perda Magnética
$\tau$	Tempo de Relaxação
$\omega$	Frequência Angular

$\beta$	Constante de Propagação
$a_h$	Coefficiente de Histerese Magnética
$b_r$	Constante de Rayleigh
Bm	Fluxo Magnético Máximo
Br	Fluxo Remanescente
Hc	Campo Coercitivo
$e$	Coefficiente da Perda por Corrente de Foucault
$a_1$	Amplitude da Onda Incidente na Porta 1
$a_2$	Amplitude da Onda Incidente na Porta 2
$b_1$	Amplitude do Sinal Refletido na Porta 1
$b_2$	Amplitude do Sinal Refletido na Porta 2
$S_{11}$	Fração de $a_1$ Refletida na Porta 1
$S_{21}$	Fração de $a_1$ Transmitida da Porta 1
$E_i$	Energia da Onda Eletromagnética Incidente
$E_r$	Energia da Onda Eletromagnética Refletida
$E_t$	Energia da Onda Eletromagnética Transmitida
$P_i$	Potência Incidente
$P_r$	Potência Refletida
$P_t$	Potência Transmitida
$SE$	Eficiência de Blindagem
$SE_A$	Eficiência de Blindagem da Absorção
$SE_R$	Eficiência de Blindagem da Reflexão
RL	Refletividade
$\rho$	Coefficiente de Reflexão
$\Gamma$	Parâmetro Relacionado a Reflexão
$T$	Parâmetro Relacionado a Transmissão
$Z_n$	Impedância na monocamada n
$K_n$	Impedância da camada n
$\gamma_n$	Constante de Propagação na Camada n
$\mu_n$	Permeabilidade Magnética da Camada n
$\epsilon_n$	Permissividade Elétrica da Camada n
$d_n$	Espessura da Camada n
$RL_{calc}$	Refletividade Calculada

# CAPÍTULO I

## 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia atual depende intrinsecamente dos fenômenos da radiação eletromagnética, observados no uso da telefonia celular, na televisão, no rádio; nas antenas de transmissão e recepção; além dos sistemas de comunicação em aeronaves, navios e automóveis (HUO *et al.*, 2009). Entretanto, o crescente uso desses dispositivos tem ocasionado severos problemas de interferência eletromagnética, causando distúrbios em circuitos elétricos e proporcionando o mau funcionamento destes (SILVA *et al.*, 2013, LAKSHMI *et al.*, 2009). Em face disso, existe uma variedade de estudos utilizando diversos materiais atenuadores de radiação eletromagnética (MARE) para proteger esses dispositivos (blindar) da interferência nas mais variadas faixas de frequência (NOHARA, 2003, FOLGUERAS, 2005). Os MAREs apresentam aplicações tanto na indústria civil como militar.

Na indústria civil, os MAREs são utilizados para revestimento de câmara anecoica, antenas receptoras, revestimento de marca-passos e proteção contra a interferência de plataformas eletrônicas que adotem um sistema de comunicação, sendo classificados como materiais de blindagem contra interferência eletromagnética (ZIVKOVIC & MURK, 2012, HAMAT, 2014). Na indústria militar, esses materiais são empregados com o intuito de proteger ou blindar alvos aéreos, terrestres e marítimos da detecção de radar inimigo por meio da atenuação do sinal da reflexão da onda incidente. Utilizando-se MAREs pode-se reduzir a amplitude do sinal refletido, absorvendo parte da onda EM incidente dissipada na forma de calor, além de auxiliar na reflexão difusa do sinal (KNOTT *et al.*, 2004, PORT, 2011, HAMAT, 2014).

Para os fenômenos envolvidos com radiação eletromagnética, os MAREs apresentam a particularidade de eliminar ou blindar a onda eletromagnética (EM), realizando a troca da energia da onda incidente em energia térmica, por meio da dissipação da energia incidente em alterações na energia dos campos elétricos e/ou magnéticos (FOLGUERAS, 2005). Essa transformação de energia ocorre através de um centro absorvedor magnético e/ou dielétrico. A modificação da energia baseia-se nos mecanismos de interação onda e matéria (KOLEDINTSEVA *et al.*, 2000). As propriedades do material que definem essa interação entre o absorvedor e a onda EM são permissividade elétrica, permeabilidade magnética e impedância (HAMAT, 2014).

## CAPÍTULO I

No âmbito de pesquisa de MAREs, sabe-se que materiais inorgânicos tradicionais, como ferritas e pós-metálicos, produzem grande perda elétrica e/ou magnética, contudo, a aplicabilidade desses materiais é reduzida devido a limitações como densidade elevada, dificuldade de processamento, condutividade elétrica elevada e, além disso, o espectro de absorção dele é, geralmente, em baixas frequências. A alternativa reside na utilização de materiais poliméricos, pois alguns polímeros como a polianilina (PANI), o poliuretano (PU) ou a resina epóxi são conhecidos por sua baixa densidade, elevada processabilidade e excelentes propriedades eletromagnéticas, possuindo, entretanto, limitações para utilização em baixa frequência (HUO *et al.*, 2009).

Assim, um projeto de um MARE deve combinar as vantagens dos materiais orgânicos e inorgânicos. Idealmente, as seguintes propriedades devem estar presentes em um MARE: ser leve, absorver em uma ampla faixa de frequência, ser de fácil processamento e de baixo custo. Uma boa estratégia para projetar o MARE compreende a combinação das vantagens dos polímeros e dos nanomateriais, projetando um sistema multicamada constituído de nanocompósito polimérico com diferentes cargas capaz de integrar a elevadas perdas elétrica e magnética dos materiais inorgânicos e a baixa densidade e elevada processabilidade dos materiais poliméricos. Materiais nanoestruturados, por apresentarem elevada área superficial e maior perda dielétrica e/ou magnética, surgem como materiais promissores capazes de compensarem as desvantagens mencionadas e maximizar a capacidade de absorção de ondas EM (PINTO, 2014).

## **CAPÍTULO II**

### **2 OBJETIVOS**

#### **2.1 OBJETIVO**

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver uma estrutura multicamada para absorção da energia da onda eletromagnética a fim de promover a maior furtividade de Sistemas de Camuflagem de Plataformas Móveis de Combate.

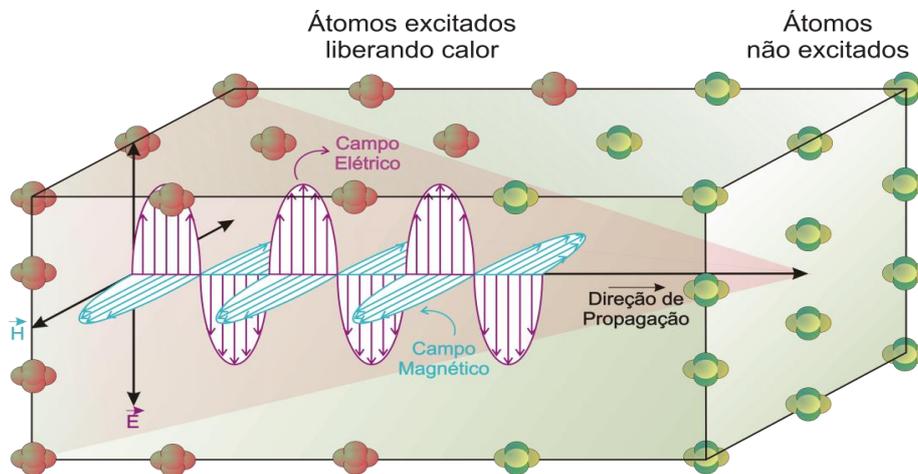
#### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar a influência de nanocompósitos de ferritas em estruturas absorvedoras de micro-ondas: por camadas interpostas e uma camada espaçadora entre dois compósitos com carga magnéticas;
- Avaliar o efeito sinérgico de compósitos de negro de fumo e grafite em estruturas absorvedoras de radiação eletromagnética.

## CAPÍTULO III

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

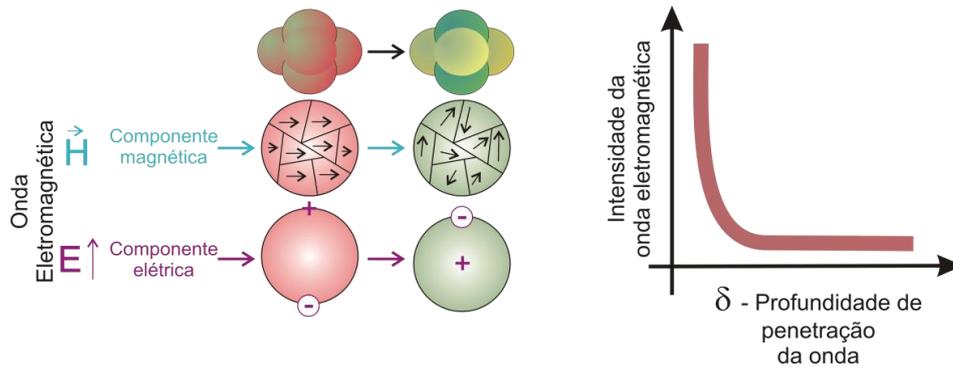
O estudo do MARE baseia-se nos fenômenos envolvidos com radiação eletromagnética, em que apresentam a particularidade de atenuar o sinal da onda na forma de calor, por meio da dissipação da energia incidente em alterações na energia dos campos elétricos e/ou magnéticos através da interação com os centros absorvedores (FOLGUERAS, 2005), conforme ilustrado na Figura 3.1. A onda EM formada por duas componentes: elétrica e magnética, ao incidir sobre o material, excitam os átomos, íons, elétrons e cargas presentes no MARE, provocando a atenuação da onda através dessa absorção na forma de calor (HUO *et al.*, 2009).



**Figura 3.1** – Esquema da interação onda/matéria.

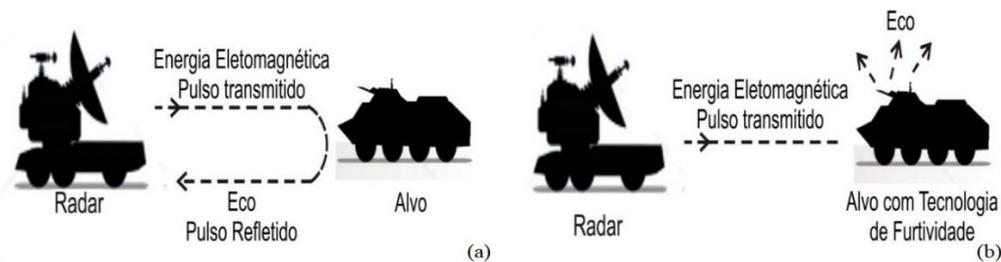
Além disso, a interação matéria e componente magnética ocasiona a rotação dos *spins* que se alinham ao campo magnético, promovendo a perda magnética por meio do momento magnético do material; já a interação matéria e componente elétrica gera cargas em movimento e o alinhamento dos dipolos elétricos, promovendo a perda elétrica, conforme ilustrado na Figura 3.2 (GUPTA *et al.*, 2013).

## CAPÍTULO III



**Figura 3.2** - Esquema interação Matéria/Onda.

Nesse contexto de uso de MARE utilizados como tecnologia furtiva, necessitam minimizar o sinal EM refletido em um objeto do sinal emitido por um radar. Para detectar um alvo, o radar o emite um pulso por uma antena emissora, parte da energia que incide no objeto é refletida e capturada por um receptor posicionado próximo a outra antena. Pelo sinal refletido, o radar consegue identificar, em um curto intervalo de tempo e certo ângulo de rastreamento, a direção, a velocidade e a posição do artefato analisado (HAMAT, 2014, FOLGUERAS, 2005). Para aumentar a furtividade e reduzir o sinal refletido, pode-se alterar a geometria do objeto, da forma que o sinal seja refletido em outras direções ou atenuar a energia refletida através do uso de MARE. Nesse caso, o objetivo consiste em reduzir a assinatura radar dos equipamentos estratégicos como aviões de caça, carros blindados, submarinos para garantir a proteção eletromagnética de materiais embarcados, revestindo-os com uma camada de MARE mais adequada para a aplicação, sendo classificados como materiais absorvedores de radar. Nesse caso, o objetivo consiste em reduzir a assinatura radar dos equipamentos estratégicos como aviões de caça, carros blindados, submarinos para garantir a proteção eletromagnética de materiais embarcados, revestindo-os com uma camada de MARE mais adequada para a aplicação, sendo classificados como materiais absorvedores de radar, Figura 3.3.



**Figura 3.3-** (a) alvo sem e (b) com material absorvedor.

## CAPÍTULO III

Utilizando-se MAREs pode-se reduzir a amplitude do sinal refletido, absorvendo parte da onda EM incidente dissipada na forma de calor, além de auxiliar na reflexão difusa do sinal (KNOTT *et al.*, 2004, PORT, 2011, HAMAT, 2014). A Tabela 3.1 demonstra a utilização da onda eletromagnética (EM) nas diversas faixas de frequências.

**Tabela 3.1** - Utilização do espectro eletromagnético por faixas de frequências e seu uso geral (adaptado de NOHARA, 2003).

<b>Designação da Banda</b>	<b>Faixa de Frequência (MHz)</b>	<b>Uso Geral</b>
<b>HF</b>	3-10	Sistemas de vigilância aérea de altíssimo alcance.
<b>VHF</b>	30 – 100	
<b>UHF</b>	300 – 1.000	
<b>L</b>	1.000 – 2.000	Sistemas de vigilância aérea de longo alcance, controle de rotas de tráfego aéreo.
<b>S</b>	2.000 – 4.000	Sistemas de vigilância aérea de médio alcance, controle de próximo de tráfego aéreo, radares meteorológicos de longo alcance.
<b>C</b>	4.000 – 8.000	Sistemas a longas distâncias, radares meteorológicos aero-embarcados.
<b>X</b>	8.000 – 12.000	Sistemas a curtas distâncias, sistema de guias de mísseis, radar marinho, sistema de interceptação de aeronaves.
<b>K<sub>u</sub></b>	12.000 – 18.000	Mapeamento de alta resolução, altimetria de satélites.
<b>K</b>	18.000 – 27.000	Pouco utilizado devido a interferência com o vapor de água.
<b>K<sub>a</sub></b>	27.000 – 40.000	Mapeamento de altatíssima resolução, sistema de vigilância de aeroportos.
<b>Milimétrica</b>	40.000-300.000	Experimental

## CAPÍTULO III

Para o entendimento desses fenômenos de absorção, necessita-se de um estudo sobre a onda eletromagnético e suas propriedades envolvidas para a obtenção de MARE com tecnologia furtiva

### 3.1 ONDAS ELETROMAGNÉTICAS

Através dos fenômenos da eletricidade e magnetismo, as Equações de Maxwell permitem tanto o entendimento quanto a exploração do comportamento da onda eletromagnética. As equações são expressões matemáticas das Leis de Gauss, Ampère e Faraday e são mostradas nas Equações de 3.1 a 3.4 (RESNICK *et al.*, 2009).

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_q \quad 3.1$$

$$\vec{B} = 0 \quad 3.2$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 3.3$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad 3.4$$

Onde E, D, H, B, J e  $\rho_q$  são, respectivamente: intensidade do campo elétrico, densidade de fluxo elétrico, intensidade do campo magnético, densidade do fluxo magnético, densidade de corrente e densidade de cargas.

A Lei de Gauss, indicada pela Equação 3.1, permite a existência separada de cargas negativas e positivas. A Lei de Gauss para o magnetismo estabelece, de acordo com a Equação 3.2, que o número de linhas do campo magnético que entra seja igual ao que sai, indicando que monopólos magnéticos não podem existir. A Lei de Indução de Faraday, Equação 3.3, mostra que um campo magnético variável cria um campo elétrico. A Lei de Ampère Generalizada, Equação 3.4, defende que uma corrente elétrica ou campo elétrico variável cria um campo magnético.

Essas equações permitem analisar a inter-relação entre o movimento de cargas e a decorrente criação de campos elétricos e magnéticos. Em virtude disso, Maxwell demonstrou que as ondas eletromagnéticas se propagam no vácuo com um valor muito

## CAPÍTULO III

próximo à velocidade da luz, deduzindo uma fórmula que relaciona as propriedades eletromagnéticas (SILVA, 2008), Equação 3.5:

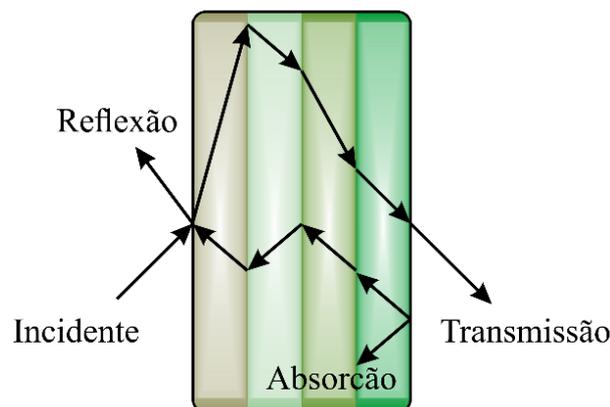
$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = \lambda f \quad 3.5$$

Onde  $\varepsilon_0$  e  $\mu_0$  são, respectivamente, a permissividade e a permeabilidade no vácuo.

Diante disso, obtêm-se as propriedades de permissividade e permeabilidade, as quais não só governam a propagação da onda, bem como possibilitam avaliar o processo de absorção da onda.

### 3.1.1 FUNDAMENTOS DA ABSORÇÃO DE ONDA ELETROMAGNÉTICA

O processo de absorção da onda EM fundamenta-se na transformação da energia, no qual a energia de onda incidente é absorvida e, em seguida, convertida em outras formas de energia, como, por exemplo, energia térmica, de modo que a onda não pode ser refletida ou permeada através dos materiais. Uma onda eletromagnética incidente através de um material é submetida a três fenômenos: reflexão, absorção e transmissão, conforme Figura 3.4.



**Figura 3.4-** Fenômenos de Absorção da Onda eletromagnética.

Um MARE ideal deve satisfazer duas condições prévias:

- (1) permitir o casamento de impedância (materiais com propriedades elétricas semelhantes) entre o espaço livre e a superfície do material que promove a penetração da

## CAPÍTULO III

onda para o seu interior, evitando a reflexão e, portanto, a absorção da radiação EM (FOLGUERAS, 2005). Para que isso ocorra são necessários valores semelhantes de permissividade e permeabilidade; e

(2) garantir a absorção do maior número de ondas incidentes, o que acarreta forte perda magnética e/ou dielétrica.

A impedância da onda incidente,  $Z_r$ , é determinada pela Equação 3.6:

$$Z_r = \sqrt{\frac{\mu' - j\mu''}{\varepsilon' - j\varepsilon'' - j\sigma/(2\pi f\varepsilon_0)}} \operatorname{tgh} \left( jd \frac{2\pi f \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\varepsilon' - j\varepsilon'' - j\sigma/(2\pi f\varepsilon_0))}}{c} \right) \quad 3.6$$

Sendo que  $Z_r$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\sigma$ ,  $f$ ,  $c$ , e  $d$  representam, respectivamente, a impedância da onda incidente, a componente real da permeabilidade, a componente complexa da permeabilidade, a componente real da permissividade, a componente complexa da permissividade, a permissividade no vácuo, a condutividade, a frequência da onda eletromagnética, a velocidade da luz e a espessura do material (HUO *et al.*, 2009).

Por meio da Equação 6, observa-se que os mecanismos de absorção da EM podem ser explicados pela permissividade elétrica,  $\varepsilon$ , e pela permeabilidade magnética,  $\mu$ . Desse modo,  $\varepsilon$ , componente elétrica, determina a habilidade de um material de se polarizar em resposta à onda incidente e, assim, cancelar parcialmente o campo elétrico (E) dentro do material. Por outro lado,  $\mu$ , a componente magnética, descreve como o grau de magnetização de um material é afetado em resposta à onda incidente, determinando o campo magnético (H) resultante em seu interior. Logo,  $Z_r$  é função do material absorvedor. O processo de absorção da onda incidente ocasiona perda de energia. A absorção da componente elétrica da onda acontece devido à condutividade do material e à corrente de deslocamento. Enquanto a absorção da componente magnética da onda ocorre graças ao alinhamento e à rotação do spin de magnetização dentro dos domínios do material. Que pode ser equacionado pelas equações de onda descritas de Helmholtz, Equação 3.7.

$$\nabla^2 E - \mu\varepsilon(2\pi f)^2 E = 0 \quad 3.7$$

## CAPÍTULO III

### 3.1.2 PERMISSIVIDADE ELÉTRICA E PERMEABILIDADE MAGNÉTICA

Define-se  $\epsilon$ , a componente elétrica, como uma constante física que descreve como uma onda EM é afetada por um meio.  $\epsilon$  determina as propriedades dielétricas do material e meio, como, por exemplo, o vetor de polarização e a densidade de fluxo elétrico. O vetor de polarização,  $P$ , se relaciona com o vetor do campo elétrico,  $E$ , por meio da Equação 3.8:

$$P = \chi_E * \epsilon_0 * E \quad 3.8$$

Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\chi_E$  é a susceptibilidade elétrica do meio (adimensional). A densidade de fluxo elétrico total,  $D$ , será calculada pela Equação 3.9:

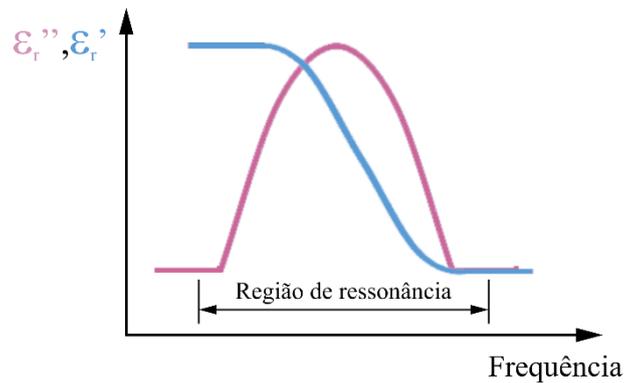
$$D = \epsilon_0 * E + P = \epsilon_0 * E + \chi_E * \epsilon_0 * E = \epsilon_0(1 + \chi_E)E \quad 3.9$$

Sabendo que  $D$  se relaciona com  $\epsilon$  pela expressão  $D = \epsilon * E$ , conclui-se que  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_E)E$ . Ao se avaliar essas equações, pode-se concluir que existem meios/materiais onde não há absorção da onda EM denominados meios sem perdas; e meios/materiais onde há absorção da onda EM meios com perdas. Nos meios sem perda, onde não há transformação da energia incidente, a permissividade  $\epsilon$  é um número real,  $\epsilon'$ , e os vetores  $E$  e  $P$  estão alinhados. Nos meios com perdas, no qual há troca de energia da radiação EM em energia vibracional,  $\epsilon$  é um número complexo,  $\epsilon''$ , nesses meios existe um desalinhamento entre os vetores  $D$ ,  $E$  e  $P$ . Como dificilmente o meio será constituído por um dielétrico sem perdas, as perdas e os amortecimentos necessários para o alinhamento dos vetores serão representados pela parte imaginária de  $\epsilon$  (COLLIER & SKINNER, 2007, COLLIN, 1992), Equação 3.10:

$$\epsilon = \epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad 3.10$$

Sabe-se que a componente imaginária indica a perda dielétrica relacionada com as perdas por aquecimento do material devido às cargas em movimento. Um dos gráficos típicos do termo complexo da permissividade em função da frequência, para um material absorvedor, apresenta o comportamento na Figura 3.5.

## CAPÍTULO III



**Figura 3.5** - Perfil típico dos valores complexos da permissividade em função da frequência para uma MARE do tipo dielétrico (adaptado de NOHARA, 2003).

Na região da frequência analisada, onde ocorre absorção da energia da onda EM, observa-se um pico do valor da componente imaginária da permissividade relacionado à perda da energia (NOHARA, 2003)

Analisando um material absorvedor, tem-se que, quanto maior a componente imaginária, maiores as perdas impostas pela onda incidente. O sinal negativo indica que o meio é dissipativo (PEREIRA, 2007). Nos MAREs, a permissividade complexa não é constante em toda a faixa de frequência, pode mudar com a frequência, pressão e estrutura molecular dos materiais.

Analogamente, a permeabilidade magnética, a componente magnética, descreve o comportamento do material com o campo aplicado, encontra-se relacionada com o vetor de magnetização  $M$  descrito pela Equação 3.11:

$$M = \chi_M * \mu_0 * H \quad 3.11$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo e  $\chi_M$  é a susceptibilidade magnética do meio (adimensional). A indução magnética,  $B$ , será calculada pela Equação 3.12:

$$B = \mu_0(H + M) \quad 3.12$$

Assim, sabendo que  $B$  relaciona-se com  $\epsilon$  pela expressão  $B = \mu * H$ , conclui-se que  $\mu = \mu_0(1 + \chi_M)H$  (COLLIER & SKINNER, 2007, COLLIN, 1992). Deduz-se, a partir dessa análise para a permissividade, que a permeabilidade magnética pode ser descrita pela Equação 3.13:

## CAPÍTULO III

$$\mu = \mu_r = \mu' - j\mu'' \quad 3.13$$

Onde  $\mu'$  representa o armazenamento da energia do campo magnético e a componente complexa  $\mu''$  está relacionada com a perda magnética, podendo ser causada pela histerese e perdas por correntes parasitas (GAMA, 2009). Os principais mecanismos de absorção de ondas eletromagnéticas incluem principalmente perda magnética e perda dielétrica.

### 3.2 ABSORÇÃO DA ONDA EM - PERDA ELETROMAGNÉTICA

A absorção da onda EM constitui-se de um processo em que parte da energia EM incidente pode ser transformada em energia térmica, não podendo ser refletida nem permear através do material. Essa transformação da energia é causada, principalmente, pela perda dielétrica e magnética. (HUO *et al.*, 2009).

#### 3.2.1 MECANISMO PERDA DIELÉTRICA

O mecanismo da perda dielétrica baseia-se em duas partes: a primeira parte consiste que o campo elétrico provoca polarização das cargas presentes no material, a qual, por sua vez, provoca o surgimento de corrente elétrica dissipando a energia na forma de calor (Efeito Joule) (SFALSIN, 2008). A perda dielétrica ( $\text{tg } \delta_\epsilon$ ), Equação 3.14, pode ser quantificada pela razão entre a constante dielétrica imaginária e a constante dielétrica real (HUO *et al.*, 2009, COLLIER & SKINNER, 2007).

$$\text{tg } \delta_\epsilon = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad 3.14$$

Para se compreender a perda dielétrica, deve-se conhecer os diversos tipos de polarização do material que também contribuem para a determinação da permissividade (KASAP, 2006) e os mecanismos de perda.

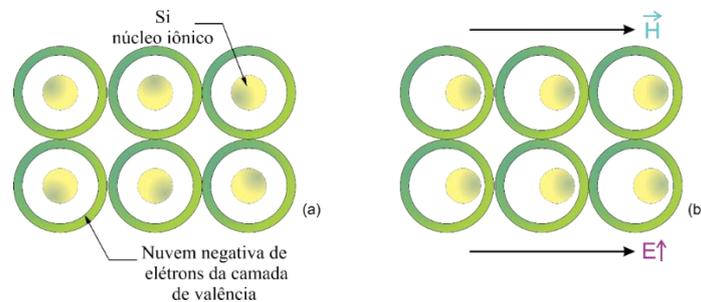
## CAPÍTULO III

### 3.2.1.1 Tipos de polarização

Os principais tipos de polarização são: polarização eletrônica, polarização iônica (ou atômica), polarização dipolar (ou orientacional) e polarização interfacial (KASAP, 2006).

#### A. Polarização eletrônica

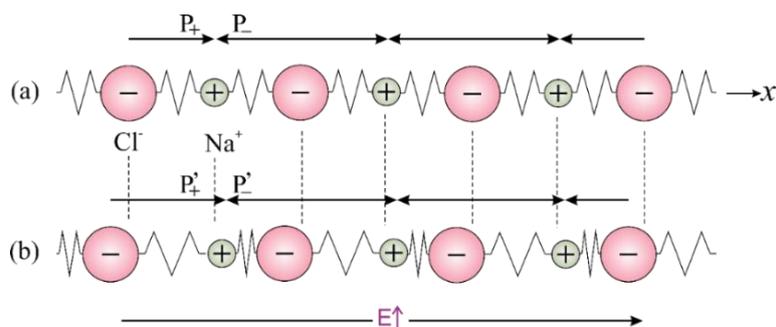
A polarização eletrônica ocorre quando um sólido é submetido a um campo elétrico, os átomos ou moléculas começam a se polarizar, conforme Figura 3.6.



**Figura 3.6** - (a) Sólido covalente sem a presença do campo elétrico; (b) sólido covalente com a presença de campo elétrico (adaptado de KASAP, 2006).

A nuvem de elétrons dentro de cada átomo muda com o campo aplicado. Na figura, a polarização iônica (ou atômica) ocorre normalmente em cristais como NaCl, KCl e LiBr. Os cristais iônicos apresentam íons localizados nos sítios vazios, em que cada par de íons de cargas opostas apresenta certo momento dipolo. A soma de todos os dipolos é nula no interior do cristal. Ao ser submetido a um campo elétrico em uma determinada direção, os íons começam a se alinhar de acordo com a direção desse campo, deslocando-se da posição de equilíbrio, conseqüentemente alterando o momento dipolo que se torna não nulo, ocasionando a polarização. Essa configuração é mostrada na Figura 3.7

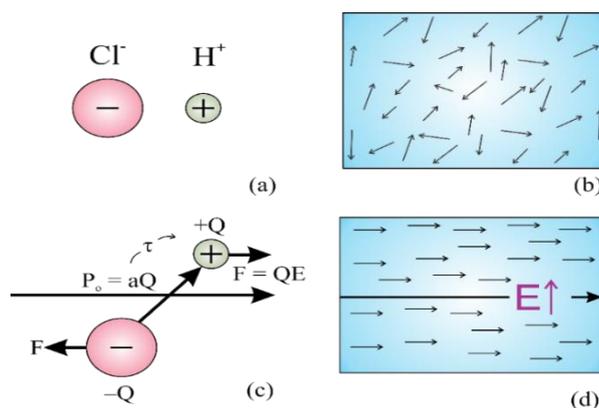
## CAPÍTULO III



**Figura 3.7** - (a) Cristais de NaCl sem a presença do campo elétrico (b) Cristais de NaCl com a presença do campo elétrico (adaptado de KASAP, 2006).

### B. Polarização dipolar

A polarização dipolar (ou orientacional), representada na Figura 3.8, sucede normalmente de certas moléculas que apresentam momento dipolo permanente, como HCl.



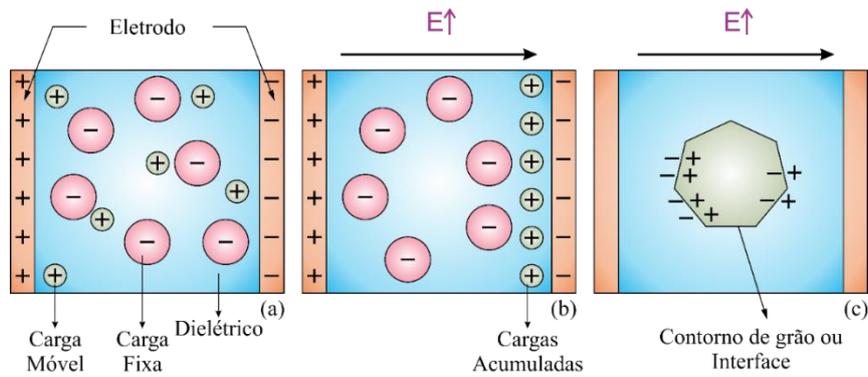
**Figura 3.8** - (a) Molécula de HCl possuindo dipolo permanente; (b) Na ausência de campo elétrico; (c) Molécula de HCl orientando seu dipolo em direção ao campo aplicado; (d) Com a presença de campo elétrico (adaptado de KASAP, 2006).

Essas moléculas sem a presença de campo apresentam os momentos dipolos orientados aleatoriamente, como mostrado na Figura 3.8 (a) e (b). Quando submetidos a um campo elétrico, esses dipolos começam a se alinhar em direção ao campo, apresentando um momento dipolo não nulo, gerando um torque como mostra a Figura 3.8(c) e (d). Esse torque tem de alinhar a molécula com o campo.

# CAPÍTULO III

## C. Polarização interfacial

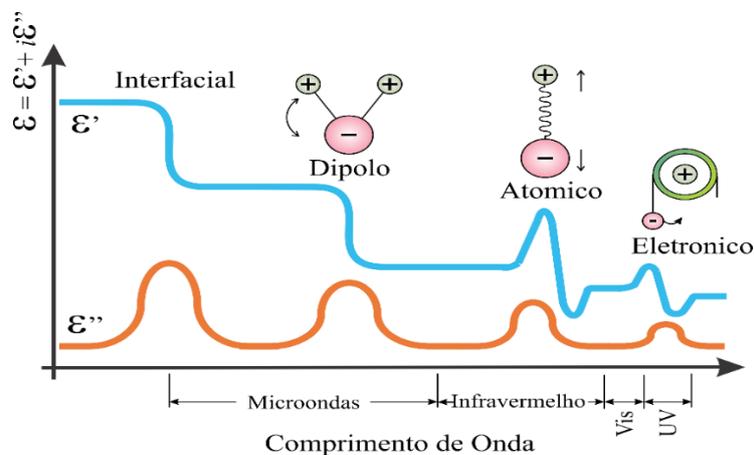
A polarização interfacial ocorre toda vez que há acúmulo de cargas na interface de dois materiais ou duas regiões no interior de um material, Figura 3.9.



**Figura 3.9** - (a) Um cristal na ausência de um campo (b) Na presença de campo (c) O contorno de grão ou interface de diferentes materiais (adaptado KASAP, 2006).

Um exemplo simples é o acúmulo de cargas em um dielétrico perto dos eletrodos quando aplicado o campo elétrico, como mostra a Figura 3.9(a), na ausência de campo elétrico, e Figura 3.9(b), na presença de campo elétrico. Nos materiais, esses acúmulos de cargas podem ocorrer nas impurezas, nos defeitos dos cristais, nos vazios e no contorno de grão ou de alguma interface, como pode ser visualizado na Figura 3.9(c).

Observa-se na Figura 3.10 a variação da permissividade ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) em função da frequência na presença dos mecanismos de polarização.



**Figura 3.10** - Variação de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  em função da frequência nos principais tipos de polarização (adaptado de ARJMAND, 2014).

## CAPÍTULO III

Diante do exposto, é possível associar esses quatro fenômenos de polarização com a conversão da energia EM em calor e, assim, compreender o comportamento físico de uma resposta dielétrica sob ação do campo elétrico e o processo de perda dielétrica

### 3.2.1.2 Mecanismos de perda dielétrica em função da polarização

O processo de perda dielétrica pode ser causada pelos seguintes mecanismos: condução elétrica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e ferroeletricidade (COLLIER & SKINNER, 2007).

#### A. Condução Elétrica

A perda por condução elétrica acontece quando os transportadores de cargas (elétrons, íons ou vazios) em um meio material são relativamente livres para se moverem fisicamente em um meio sob a influência de um campo elétrico. Essa facilidade de condução é quantificada pela condutividade ( $\sigma$ ) que depende da frequência, temperatura, concentração de cargas etc. Embora, em muitos materiais, a condutividade mude lentamente nas frequências de micro-ondas. Nos metais, a condutividade efetiva depende das propriedades físicas da superfície e a condutividade depende da frequência a ser utilizada devido ao *skin-depth* (o quanto o campo eletromagnético penetra no material)(COLLIER & SKINNER, 2007).

#### B. Relaxação Dielétrica

A relaxação dielétrica refere-se à resposta dos dipolos elétricos em um material quando aplicado a um campo elétrico alternado. Existem vários tipos de dipolos que podem ser apresentados em um dielétrico, baseando-se no tipo de polarização que o material pode mostrar (polarização iônica, polarização de rotação, polarização de deslocamento) (HUO *et al.*, 2009). Alguns materiais têm dipolo molecular permanente em seu interior e, por isso, são denominados de materiais polares e suas moléculas de moléculas polares. Outros materiais em que os dipolos apenas são induzidos quando um campo elétrico é aplicado, são denominados materiais não polares.

## CAPÍTULO III

As moléculas polares exibem processos diferentes de relaxação. Se estiverem na fase líquida, podem girar em torno do seu corpo para alinharem-se com o campo, dando origem à polarização rotacional. Outras partes de grandes moléculas podem se mover em relação as outras, dando origem ao processo de polarização orientacional, cada uma com seu comportamento de relaxação. Qualquer interface que impeça ou iniba a passagem dos portadores de carga terá camadas dipolares configuradas através delas quando o campo elétrico for aplicado, dando origem à polarização interfacial. Em um meio complexo, todos esses processos podem estar presentes, dando origem a um comportamento de relaxação mais elaborado. Cada processo apresenta sua energia ou força, parâmetro que mede a contribuição para o comportamento da  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  (COLLIER & SKINNER, 2007). Todos os processos de relaxação dão origem a um processo bem lento de mudança de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  com a frequência, sendo explicado pela teoria de Debye. De acordo com essa teoria, a permissividade de um dielétrico pode ser expressa em função do tempo de relaxação ( $\tau$ ) e frequência de operação ( $f$ ), Equação 3.15.

$$\epsilon_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty}}{1 + j 2\pi f \tau} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad 3.15$$

Em que  $\epsilon_{r0}$  e  $\epsilon_{s\infty}$  são respectivamente as permissividades estática e no limite da alta frequência.

A polarização do material dielétrico não acompanha de forma instantânea o campo elétrico, havendo a necessidade de um intervalo de tempo para que a polarização total atinja um valor de equilíbrio, denominado tempo de relaxação, relacionado com os picos de ressonância, conforme Figura 3.10. A parcela que responde a este efeito é a correspondente à polarização lenta quando se trata de mecanismos de polarização dipolar; e cargas espaciais ou interfaciais, nos dielétricos. Assim, segundo Debye relatou em 1912, se o campo variar muito rapidamente, em frequências óticas, a resposta dielétrica será dominada pela polarização instantânea, composta por respostas atômicas e eletrônicas, e a polarização lenta poderá ser negligenciada (KALMYKOV *et al.*, 2004). O pico na frequência indica o tempo necessário em que ele atingiu o equilíbrio, está relacionado com a absorção de energia. Esse tempo de relaxação é necessário para interpretar dados experimentais, como impedância, permissividade etc. Com isso, as relaxações são decorrências das polarizações geradas com a interação do campo EM. Esse processo pode

## CAPÍTULO III

ser explicado através da Relaxação de Debye (QUAN *et al.*, 2017). Esse modelo é descrito através dos semicírculos de Cole-Cole conforme Equação 3.16 (LIU *et al.*, 2016).

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad 3.16$$

De acordo com essa equação, a curva  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$  podem formar semicírculos, que são denotados como semicírculos de Cole-Cole. Cada semicírculo representa um processo de relaxação de Debye (YU *et al.*, 2012).

### C. Ressonância Dielétrica

A ressonância pode aparecer tanto em banda larga como banda estreita de frequência, enquanto a relaxação sempre exibe amplas características espectrais. A ressonância dá origem a dependência de  $\varepsilon''$  com a frequência em que  $\varepsilon'$  pode aumentar ou diminuir com a frequência, enquanto que na relaxação  $\varepsilon'(\mu')$  apenas diminui com a frequência. A ressonância pode acontecer em meso ou macroscópica partículas ou estruturas que fazem o material (COLLIER & SKINNER, 2007). Ela se origina no efeito induzido pela vibração dos átomos, íons ou elétrons do material absorvedor, produzido em frequência de infravermelho ou ultravioleta (HUO *et al.*, 2009).

### D. Ferroeletricidade

Materiais ferroelétricos são um subgrupo de materiais piezelétricos. Para os ferroelétricos, a resposta da polarização *versus* campo elétrico é não linear. Esses materiais apresentam um efeito de histerese em virtude da polarização quando o campo é aplicado. Essa histerese ocorre devido à existência permanente de dipolos elétricos no material. Quando o campo elétrico começa a ser aplicado, a polarização aumenta tanto quanto os dipolos estejam alinhados. Quando o campo é forte o suficiente, todos os dipolos estão alinhados com esse campo e o material se encontra no estado de saturação. Quando o campo elétrico aplicado diminui, a partir do ponto de saturação, a polarização também diminui. Entretanto, quando o campo aplicado for zero, a polarização não é nula. Essa é a chamada polarização remanescente. Quando inverte a direção do campo

## CAPÍTULO III

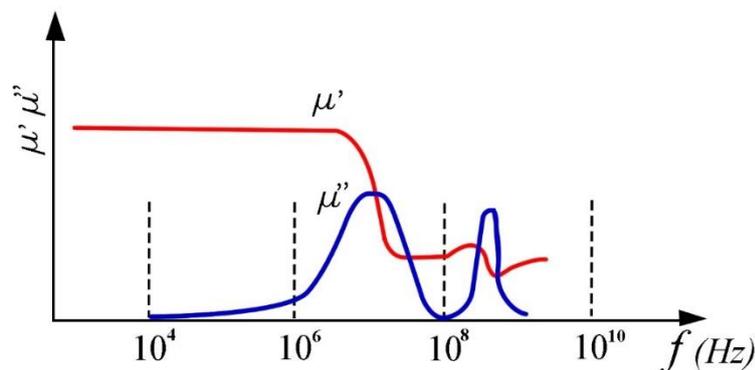
aplicado, a polarização diminui. Quando esse campo reverso atinge certo valor, chamado campo coercitivo, a polarização se torna zero. Aumentando esse campo reverso, a saturação reversa pode ser atingida (COLLIER & SKINNER, 2007).

### 3.2.2 Mecanismo perda magnética

A perda magnética ( $tg \delta_\mu$ ), Equação 3.17 pode ser quantificada pela razão entre a constante magnética imaginária e a constante magnética real (CHEN *et al.*, 2004, HUO *et al.*, 2009).

$$tg \delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} \quad 3.17$$

A dependência da permeabilidade magnética em função da frequência é mostrada na Figura 3.11.



**Figura 3.11** - Variação da permeabilidade em função da frequência (adaptado de CHEN *et al.*, 2004).

Observa-se, nessa figura, que ao variar a frequência, diferentes fenômenos físicos podem ocorrer no material, por exemplo, em baixas frequências,  $\mu'$  e  $\mu''$  permanecem quase constantes. Em frequências intermediárias, em alguns materiais  $\mu''$  atinge um valor máximo. Enquanto que em altas frequências  $\mu'$  decresce e  $\mu''$  aumenta rapidamente. Esses fenômenos da variação de  $\mu'$  e  $\mu''$  podem ser explicados através dos mecanismos de perda magnética: perdas induzidas por correntes parasitas (ressonância magnética), perda por histerese magnética e perda residual (*wall resonance*) (CHEN *et al.*, 2004).

## CAPÍTULO III

### A. Perda por Histerese Magnética

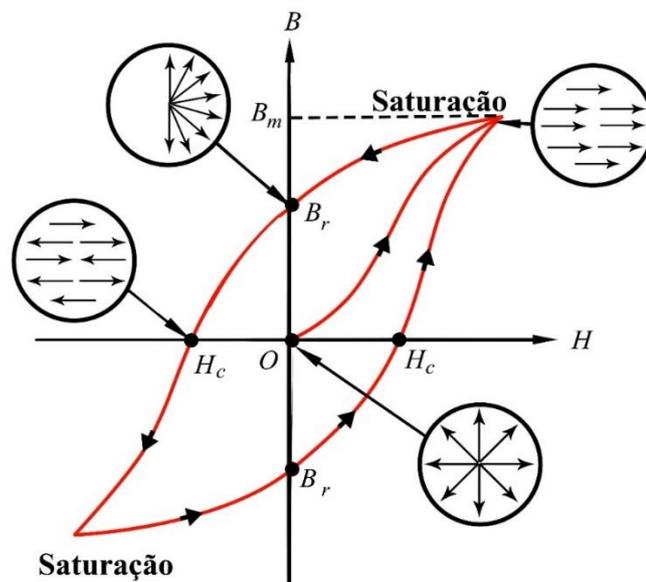
A perda por histerese magnética é induzida pelo movimento permanente dos domínios magnéticos e a rotação dos momentos magnéticos do material. O coeficiente de histerese magnética e a baixa densidade de fluxo magnético é descrita pela Equação 3.18.

$$a_h = \frac{8b_r}{3\mu_0\mu^3} \quad 3.18$$

onde  $b$ ,  $\mu_0$  e  $\mu$  representam a constante de Rayleigh, a permeabilidade do vácuo e a permeabilidade do material (HUO *et al.*, 2009).

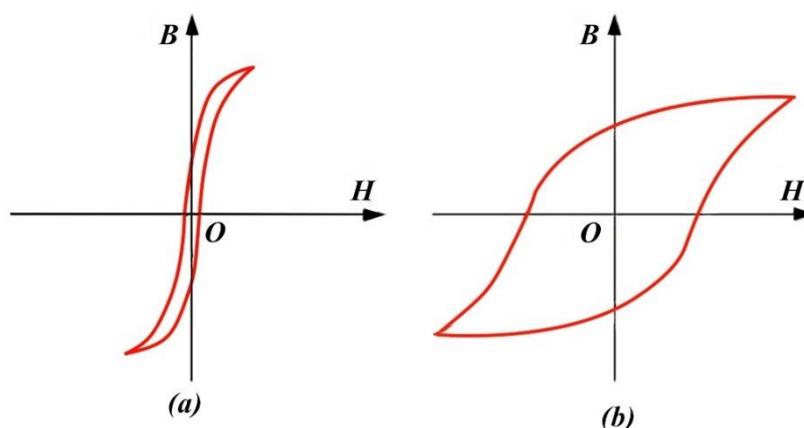
A Figura 3.12 mostra um comportamento típico de um material magnético em função da relação do fluxo magnético  $B$  e campo magnético  $H$ . Inicialmente, os domínios estão orientados aleatoriamente e o fluxo é nulo. Ao submeter esse material a um campo magnético, o fluxo começa a aumentar, orientando os domínios em direção do campo. Isso continuará até todos os domínios estarem alinhados com o campo e, nesse caso, o material atingirá a saturação, em que o fluxo terá o valor máximo,  $B_m$ . Quando começa a reduzir o campo até zero, os domínios retornam a sua posição de direção de fácil magnetização, em que o material permanece com uma densidade de fluxo remanescente,  $B_r$ . Se reverter a direção do campo aplicado, os domínios tendem a se alinhar com essa nova direção. Quando o número de domínios tanto na direção inicial como na direção oposta for igual, o fluxo magnético se tornará nulo e o campo aplicado nesse ponto será denominado campo coercitivo,  $H_c$ . Ao ir aumentando esse campo, novamente os domínios se alinham nessa direção e saturam na direção reversa. Ao diminuir o campo até zero, os domínios tendem à direção inicial. Esse fenômeno é denominado histerese magnética de um material magnético (CHEN *et al.*, 2004).

### CAPÍTULO III



**Figura 3.12** - Curva de histerese de um material magnético (adaptado de CHEN *et al.*, 2004).

Diante da presença dos campos coercitivos existente em cada material, eles podem ser classificados como material magnético mole e material magnético duro. Enquanto o primeiro apresenta um campo coercitivo baixo, com a aplicação de um campo magnético pequeno torna-se fácil desmagnetizar esse material. O material duro apresenta um elevado campo coercitivo e é de difícil desmagnetização. A Figura 3.13 ilustra a curva de histerese desses dois materiais (CHEN *et al.*, 2004).

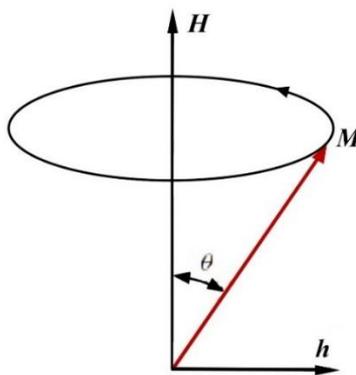


**Figura 3.13** - Curva de histerese: (a) material magnético mole; (b) material magnético duro (adaptado de CHEN *et al.*, 2004).

## CAPÍTULO III

### B. Ressonância Magnética e Corrente Parasita

A ressonância magnética representa o mais importante mecanismo de perda nos materiais magnéticos. Para a maioria dos materiais magnéticos, a energia dissipada na frequência de micro-ondas é relatada através da ressonância natural e ressonância de parede. Um material magnético quando submetido a um campo magnético  $H$  alternado gera um momento no átomo, o qual causa uma precessão em torno desse campo, como ilustra a Figura 3.14. Isso dará origem a ressonância ferromagnética, também denominada ressonância natural (CHEN *et al.*, 2004).



**Figura 3.14** - Momento magnético da precessão (adaptado de CHEN *et al.*, 2004).

A presença desse campo alternado produzirá uma corrente induzida no interior do material, dissipando a energia. Essa perda de energia é denominada como perda por correntes parasita ( $C_0$ ) ou *Eddy Current*. Para um filme de espessura  $d$  e condutividade elétrica  $\sigma$ , o coeficiente  $e$ , pode ser expresso pela Equação 3.19.

$$C_0 = \frac{4\pi\mu_0 d^2 \sigma}{3} = \mu'' (\mu')^{-2} f^{-1} \quad 3.19$$

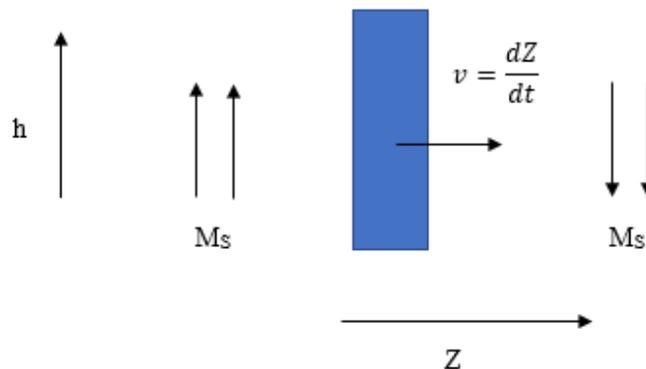
De acordo com a Equação 3.19, a perda por corrente parasita é controlada pela espessura e pela condutividade elétrica. Materiais com alta  $\sigma$  apresentam permeabilidade instável a alta frequência. Além disso, a perda por corrente parasita é influenciada por outros fatores, tais como: orientação, tamanho de grão, rugosidade superficial e morfologia do material (HUO *et al.*, 2009). Essa corrente pode ser expressa também em

## CAPÍTULO III

função das permeabilidades real e complexa do material de acordo como mostra na Equação 3.19. Quando  $C_0$  é constante em função da frequência, o mecanismo de perda por corrente parasita é o que domina a perda magnética.

### C. Perda Residual

Quando um campo magnético alternado é aplicado a um material magnético, os domínios próximos à direção desse campo tendem a crescer, enquanto os domínios na direção oposta tendem a encolher. O crescimento e o encolhimento dos domínios causam movimentos nas paredes, causando uma vibração em torno da posição de equilíbrio, como ilustrado na Figura 3.15.



**Figura 3.15** - Mecanismo de ressonância de parede (adaptado de CHEN *et al.*, 2004).

Quando a frequência do campo magnético é igual a frequência de vibração das paredes, uma ressonância ocorrerá, denominada ressonância de parede. Esse mecanismo é relacionado com a perda residual.

Em baixa frequência, a perda residual é causada principalmente por flutuação térmica e a histerese de alguns elétrons e íons movimentando-se para posição de equilíbrio em relação ao campo magnético aplicado. Este tipo de perda é determinado pela amplitude do campo alternado e tempo de relaxação de material magnético. A perda residual pode ser controlada pelo tamanho das partículas, pela anisotropia do material magnético e por outras propriedades magnéticas que podem produzir perda magnética satisfatória (HUO *et al.*, 2009).

## CAPÍTULO III

### 3.3 PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA DOS MARES

Antes de falar sobre as propriedades eletromagnéticas ou da metodologia de caracterização é necessário descrever os parâmetros de espalhamento.

#### 3.3.1 Parâmetros de espalhamento

A partir da Figura 3.16, observa-se um esquema de propagação do sinal da onda EM em duas portas.



**Figura 3.16** - Esquema de propagação do sinal em duas portas (adpatato de COLLIER; SKINNER, 2007).

Na Figura 3.16,  $a_1$  e  $a_2$  são, respectivamente, a amplitudes da onda incidente nas portas 1 e 2 enquanto que  $b_1$  e  $b_2$  são amplitude do sinal refletido nas portas 1 e 2. A fração de  $a_1$  refletida na porta 1 representa o  $S_{11}$ , Equação 3.20; a fração de  $a_1$  transmitida da porta 1 representa o  $S_{21}$ , Equação 3.21.

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \Big|_{a_2=0} \quad 3.20$$

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} \Big|_{a_2=0} \quad 3.21$$

Analogamente, a fração de  $a_2$  refletida na porta 2 indica  $S_{22}$ ; a fração de  $a_2$  transmitida na porta 2 é  $S_{12}$  (COLLIER & SKINNER, 2007). Os parâmetros  $S_{11}$  e  $S_{22}$  representam o sinal refletido, enquanto o  $S_{21}$  e  $S_{12}$ , o sinal transmitido. Medidos esses parâmetros, consegue-se calcular algumas propriedades do material: eficiência de blindagem, refletividade, permissividade e permeabilidade.

## CAPÍTULO III

### 3.3.2 Propriedades eletromagnéticas

Para avaliar as propriedades eletromagnéticas de um material, através dos fenômenos de transmissão, reflexão e absorção da onda EM, utiliza-se o cálculo das energias envolvidas, no qual a energia da onda eletromagnética incidente ( $E_i$ ) pode ser total ou parcialmente refletida ( $E_r$ ), absorvida ( $E_a$ ) ou transmitida ( $E_t$ ) (DIAS, 2000), conforme mostra a Equação 3.22.

$$E_i = E_r + E_a + E_t \quad 3.22$$

O cálculo dessas energias, baseia-se nos parâmetros de espalhamento (Parâmetros S) que quantificam as energias da onda eletromagnética refletida e transmitida pelo material. Esses parâmetros podem medidos por equipamentos que fazem análises de sinais eletromagnéticos como um Analisador de Redes Vetorial (VNA) em que se obtém os parâmetros  $S_{11}$  e  $S_{22}$ , representando a energia refletida, e  $S_{12}$  e  $S_{21}$ , a energia transmitida (HONG *et al.*, 2003, COLLIER & SKINNER, 2007).

#### 3.3.2.1 Eficiência de Blindagem

A blindagem eletromagnética pode ocorrer por meio da reflexão, da absorção ou das múltiplas reflexões da onda EM incidente por isso, a eficácia do sistema de blindagem eletromagnética é mensurado pela eficiência de blindagem (SE), a qual pode ser expressa pela soma da absorção ( $SE_A$ ), da reflexão ( $SE_R$ ) ou por múltiplas reflexões ( $M$ ) da onda incidente (GNIDAKOUONG *et al.*, 2013, BAYAT *et al.*, 2014, COLANERI & SCHAKLETTE, 1992), Equação 3.23:

$$SE = SE_A + SE_R + M \quad 3.23$$

Sabe-se que o SE depende de algumas propriedades como: condutividade, espessura, natureza da partícula aditiva, constante dielétrica e razão de aspecto (LIANG *et al.*, 2009) as quais controlam os mecanismos de mecanismos de perda eletromagnéticas discutidos no item 3.2.

### CAPÍTULO III

A eficiência de blindagem é expressa em decibéis (dB), sendo definida pelo logaritmo da potência transmitida ( $P_t$ ) e pela potência incidente ( $P_i$ ). SE também pode ser expressa pelas energias, já que a potência é proporcional à amplitude quadrática da energia (HUANG, 1995, KAYANAK, 1996), representada na Equação 3.24:

$$SE = -10 \log \left( \frac{P_t}{P_i} \right) = -20 \log \left( \frac{E_t}{E_i} \right) \quad 3.24$$

Para a reflexão da onda EM ocorre principalmente quando a onda EM incide um material condutor. Esse tipo de proteção por reflexão baseia-se em cargas em movimento (elétrons ou vazios) que interagem com a onda eletromagnética, podendo ser relacionada com a condutividade do material (CHUNG, 2001). Essas cargas geram uma impedância diferente da impedância do espaço livre e da intrínseca do material, pois a impedância das cargas gera o sinal refletido na superfície do material (JALALLI, 2013, SCHMITZ *et al.*, 2018). O  $SE_R$  é representado pela Equação 3.25.

$$SE_R = 168 + 10 \log \left( \frac{\sigma}{f \mu_r} \right) \quad 3.25$$

Em que  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $\mu_r$  é a permeabilidade relativa e  $f$  é a frequência. Convém ressaltar que o  $SE_R$  é proporcional à condutividade e inversamente proporcional à frequência e à permeabilidade, propriedades que auxiliam na escolha do material a ser utilizado na proteção contra a radiação EM.

Para absorção, a proteção ocorre principalmente através da interação dos dipolos elétricos e/ou magnéticos com a onda eletromagnética. Os dipolos elétricos apresentam uma elevada constante dielétrica. Já os magnéticos podem apresentar partículas contendo  $Fe_3O_4$  ou alto valor de permeabilidade, a qual pode ser melhorada reduzindo os números de domínios magnéticos (CHUNG, 2001). O  $SE_A$  é representado pela Equação 3.26.

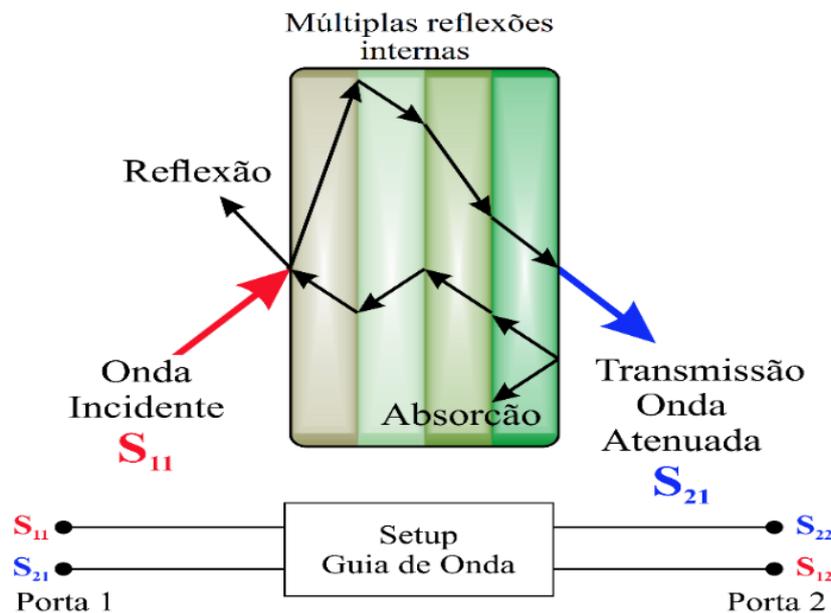
$$SE_A = 131d(f \mu_r \sigma)^{\frac{1}{2}} \quad 3.26$$

## CAPÍTULO III

Em que  $d$  é a espessura do material utilizado na absorção da onda EM. Destaca-se que o  $SE_A$  é diretamente proporcional à espessura, permeabilidade e frequência, propriedades que podem influenciar no resultado da eficiência de blindagem.

Finalmente, as múltiplas reflexões da onda EM ocorre por meio da interação da onda com várias superfícies ou interfaces (multicamadas) resultando na atuação conjunta e simultânea dos vários mecanismos discutidos no item 3.2. O sistema de blindagem eletromagnética multicamada é empregado para melhor ampliar a faixa de frequência. Nesse sistema busca-se a variação gradual de impedância à medida que a onda EM atravessa as camadas do material quando há um percentual de sinal atenuado e outro percentual refletido, diminuindo a intensidade do sinal até a última camada (FRANCHITTO, 2001). O sistema multicamada é discutido com maiores detalhes no item 3.5.

A Figura 3.17 ilustra os três mecanismos de blindagem eletromagnética. Quando a onda EM penetra no material, parte é refletida (onda refletida) devido à interação com as cargas na superfície, parte é transmitida (onda atenuada) e parte é absorvida através da dissipação da energia (ARJMAND, 2014).



**Figura 3.17** - Mecanismos de blindagem eletromagnética (adaptado de JALALLI, 2013).

## CAPÍTULO III

### 3.3.2.2 Permissividade e Permeabilidade

Como discutidos no item 3.1.2, a permissividade elétrica,  $\epsilon$ , e a permeabilidade magnética,  $\mu$  são propriedades intrínsecas que descreve como uma onda EM é afetada por um dado materiais ou no caso de um sistema multicamada como uma onda EM é afetada pelo conjunto de materiais.

Essas propriedades são determinadas no método NRW, discutido em 3.3.3.2. Além disso, a importância dessas propriedades foi discutida no item 3.1.2. Nesse caso, através de  $\epsilon_r$  é a medida do efeito da componente elétrica da onda EM, já  $\mu_r$  é a medida do efeito da componente magnética. Através da Equação 3.10 e Figura 3.10,  $\epsilon'$  representa a parte real da permissividade elétrica e varia significativamente com a frequência; enquanto  $\epsilon''$  é a parte imaginária e representa a medida da atenuação do campo elétrico, ocasionado pela perda dielétrica pela dissipação da energia na forma de calor, quantificada pela Equação 3.14. Analogamente para a permeabilidade magnética, pela Equação 3.13 e Figura 3.11, em que  $\mu'$  representa a parte real, sendo constante em frequência em torno de MHz, acima dessa começa a ter variação ao longo da banda e  $\mu''$  representa a parte imaginária, provocada pela perda magnética, quantificada pela Equação 3.17 (DUGGAL & AUL, 2014).

### 3.3.2.3 Refletividade

Uma outra forma de avaliar o desempenho de um material absorvedor reside no cálculo da atenuação da refletividade ou perda por reflexão. Define-se refletividade (RL) como a relação entre a energia eletromagnética refletida ( $E_r$ ) pelo material e a energia incidente no material ( $E_i$ ) (COLLIN, 1992, COLLIER & SKINNER, 2007, CHEN *et al.*, 2004), Equação 3.27.

$$RL(\text{dB}) = -20\log\left(\frac{E_r}{E_i}\right) \quad 3.27$$

A relação de atenuação e a porcentagem de radiação eletromagnética absorvida ( $E_a$ ) são apresentadas na Tabela 3.2.

## CAPÍTULO III

**Tabela 3.2** - Relação de refletividade e a percentagem de energia absorvida (adaptado de FOLGUERAS, 2005).

RL (dB)	$E_a$ (%)
-1	20,57
-2	36,90
-3	50,00
-5	68,38
-10	90,00
-15	96,84
-20	99,00
-30	99,90
-40	99,99

Pode-se calcular a refletividade de um material a partir da  $\epsilon_r$ ,  $\mu_r$  e modificando  $Z_r$ , Equação 3.6, para incluir as quantidades relativas (YONGBAO *et al.*, 2005), Equação 3.28:

$$Z_r = j \sqrt{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r}\right)} \tanh \left[ \left(\frac{2 \pi f d}{c}\right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad 3.28$$

Assim, por meio do coeficiente de reflexão,  $\rho$ , Equação 3.29:

$$\rho = \frac{Z_r - 1}{Z_r + 1} \quad 3.29$$

É obtido o RL, Equação 3.30.

$$\text{RL (dB)} = 20 \log |\rho| \quad 3.30$$

Esse parâmetro visa avaliar a capacidade dos materiais em reduzir a reflexão do metal. Desse modo, obtém-se o percentual de energia absorvida, conforme Equação 3.27 e Tabela 3.2

A refletividade de material absorvedor pode ser medida utilizando técnicas como: redução do RCS, método do arco NRL e o guia de ondas (DIAS *et al.*, 2012).

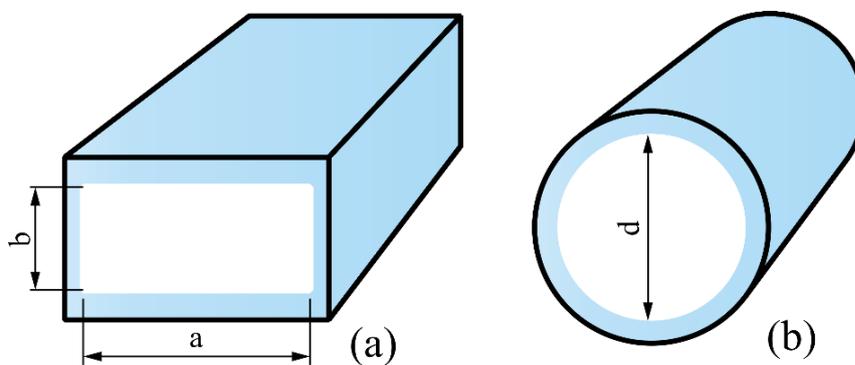
## CAPÍTULO III

### 3.3.3 Caracterizações das propriedades eletromagnética

A caracterização eletromagnética de MARE envolve, basicamente, a análise da distribuição da energia relacionada com a interação da onda EM com material. De acordo com a Equação 3.22 (NOHARA, 2003), em que há o princípio da conservação da energia, o sinal incidente atinge o material e, portanto, pode ser refletido, transmitido ou absorvido. As energias envolvidas no processo podem ser avaliadas por guias de onda e arco NRL acoplados a equipamentos que fazem análises de sinais eletromagnéticos.

#### 3.3.3.1 Guias de Onda

As guias de onda são estruturas guantes, longitudinais, utilizadas para o transporte de energia em aplicações que exigem transporte de alta potência. Nessas estruturas, os campos eletromagnéticos são propagados porque esses são considerados condutores perfeitos e um sistema fechado que permite reflexões interna nas paredes sem a perda de energia (CHEN *et al.*, 2004). As guias de onda são estruturas metálicas como representado na Figura 3.18.



**Figura 3.18** - Guias de onda: a) retangular; b) circular (adaptado de CHEN *et al.*, 2004).

Em aplicações de transporte de energia de potência mais baixa ou que exijam estruturas mais compactas, como em processadores ou em aplicações de satélite, são utilizadas linhas de fita ou microfita (COLLIER & SKINNER, 2007).

A seção transversal do guia de onda retangular (dimensões a e b) determina a faixa de frequência avaliada. A Tabela 3.3 mostra as principais bandas e as respectivas dimensões da seção transversal do guia de onda retangular. Observando que, quanto maior a frequência, menor a seção transversal do guia. Normalmente, pela facilidade de

## CAPÍTULO III

preparação das amostras e porque se aplica a sistemas de radares militar, utiliza-se a Banda X (8,2 – 12,4 GHz).

**Tabela 3.3** - Dimensões da seção transversal de um guia de onda retangular com as respectivas bandas de frequência (adaptado de MILIMETER WAVE PRODUCTS, 2018).

<b>Designação da Banda</b>	<b>Faixa de Frequência (GHz)</b>	<b>Dimensões (axb mm)</b>
<b>S</b>	2 – 4	72,2 x 34,1
<b>C</b>	4 – 8	34,9 x 18,8
<b>X</b>	8,2 – 12,4	22,9 x 10,0
<b>K<sub>u</sub></b>	12,4 – 18	15,8 x 7,9
<b>K</b>	18 – 27	10,7 x 6,5
<b>K<sub>a</sub></b>	27 – 40	7,2 x 3,6

O método de mediação em guia de onda consiste do acoplamento da estrutura descrita na Figura 3.18 entre um terminal gerador de sinais e um analisador de espectro. Caso o método de medida seja o método Transmissão/Reflexão, duas portas do analisador de espectro são empregadas e os parâmetros S ( $S_{11}$  e  $S_{21}$ ) são obtidos (Figura 3.17). Caso método de medida seja o método Reflexão, apenas uma porta é empregada e, nesse caso, o analisador de espectro mede o  $S_{11}$ . Antes da medição, a calibração do sistema deve ser feita conforme o método de medida, nas duas portas ou em apenas uma porta.

No método Transmissão/Reflexão, durante o ensaio propriamente dito, a amostra, com idênticas dimensões da seção transversal do guia, é posicionada em seu interior. O analisador de espectro, que emite o sinal incidente até amostra ( $a_1$  e  $a_2$ ) e o sinal refletido ( $b_1$  e  $b_2$ ) obtendo-se os parâmetros das energias envolvidas, Equação 3.20 e 3.21. Nessa configuração, consegue-se obter as seguintes propriedades: SE,  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ .

No método Reflexão, amostra em estudo é posicionada sobre uma placa de alumínio, sendo considerada um material 100% refletor, isto é, 0% de absorção de energia. utilizado especificamente para determinação do RL, a. Nesse método as ondas eletromagnéticas vão em direção às amostras e as propriedades obtidas são deduzidas a partir do coeficiente de reflexão e determinando assim o RL, Equação 3.29 (CHEN *et al.*, 2004).

## CAPÍTULO III

Utilizando-se as guias de onda, os parâmetros S obtidos são utilizados para calcular o SE e o RL representados pelas Equações 3.31 e 3.32:

$$SE = -20 \log (S_{21}) \quad 3.31$$

$$RL = -20 \log (S_{11}) \quad 3.32$$

Já  $\mu'$ ,  $\mu''$ ,  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$  são calculados baseando-se no algoritmo NRW.

### 3.3.3.2 Algoritmo NRW

Sabendo-se que os parâmetros  $S_{11}$  e  $S_{21}$  podem ser escritos em função do parâmetro relacionado a reflexão ( $\Gamma$ ) e parâmetro relacionado a transmissão ( $T$ ), como mostrado nas Equações 3.33 e 3.34:

$$S_{11} = \frac{(1 - T^2)\Gamma}{1 - T^2\Gamma^2} \quad 3.33$$

$$S_{21} = \frac{(1 - \Gamma^2)T}{1 - T^2\Gamma^2} \quad 3.34$$

Rearrajando as Equações 3.33 e 3.34:, definindo-se  $X$  pela Equação 3.35, obtém-se  $\Gamma$  de acordo com a Equação 3.36:

$$X = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad 3.35$$

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \quad 3.36$$

Com  $|\Gamma| \leq 1$ , uma vez que os parâmetros S apresentam-se da forma de número complexo, tem-se o coeficiente de transmissão, conforme Equação 3.37:

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad 3.37$$

## CAPÍTULO III

Definindo-se  $\Lambda$  pela Equação 3.38:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = -\left(\frac{1}{2\pi d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)\right)^2 \quad 3.38$$

Obtém-se a permissividade e a permeabilidade, conforme Equação 3.39 e 3.40:

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad 3.39$$

$$\varepsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left[ \frac{1}{\lambda_c^2} - \left(\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right)\right)^2 \right] \quad 3.40$$

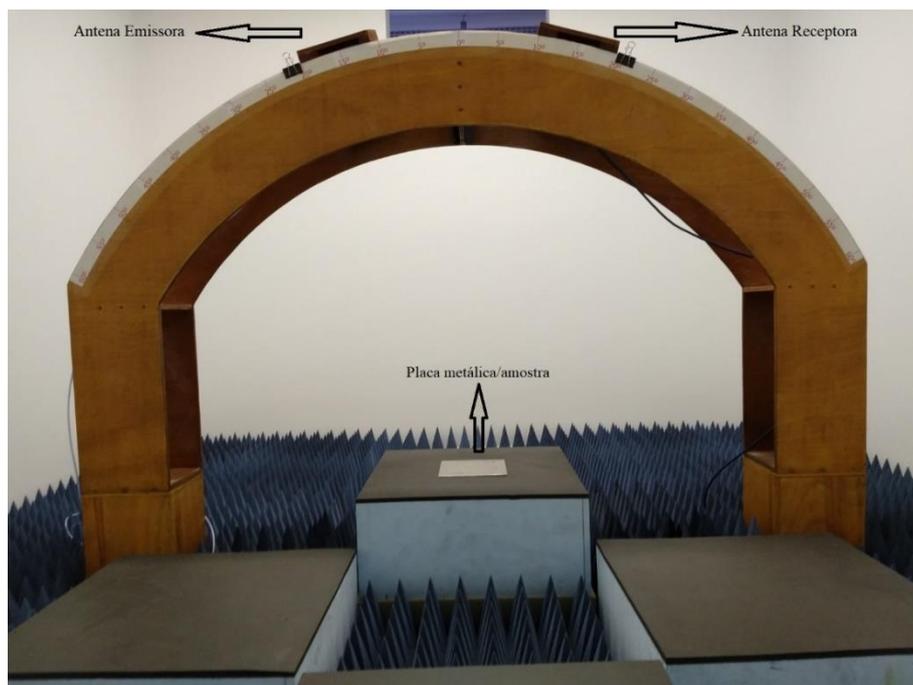
Onde  $d$ ,  $\lambda_0$  e  $\lambda_c$  são, respectivamente, comprimento da amostra, comprimento de onda do ar e comprimento de onda de corte. Vale ressaltar que esse algoritmo mostra a dependência  $\varepsilon_r$  e  $\mu_r$  do material em função da frequência de aplicação e espessura do material.

Essa técnica apresenta uma limitação quando a medida do  $S_{11}$  aproxima-se de zero (PAULA & REZENDE, 2011); com a espessura menor que a mínima dependendo da banda da frequência (PEREIRA, 2007) e o material não for isotrópico (KIM *et al.*, 2014) quando isso ocorre não consegue-se determinar a permissividade e a permeabilidade.

### 3.3.3.3 Arco NRL

A técnica do Arco NRL foi desenvolvida pelo laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos (*Naval Research Laboratory*), a partir de testes de materiais absorvedores em uma ampla faixa de frequência (VINOY & JHA, 1995, MICHELI *et al.*, 2011a, PEREIRA, 2007, FOLGUERAS, 2005). Essa técnica é baseada na medida da refletividade no espaço livre em grandes amostras, diferentemente das amostras pequenas utilizadas nas medidas de guia de onda (BENNETT *et al.*, 1992). O sistema consiste de um arco físico equipado com uma antena emissora e uma receptora colocada ao longo do arco a uma distância constante do material a ser medido, conforme mostra a Figura 3.19.

## CAPÍTULO III



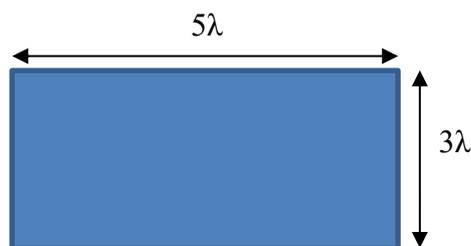
**Figura 3.19** - Método do Arco NRL.

A estrutura do arco é projetada de modo a manter as antenas apontadas para o centro do material em teste, não importando onde fiquem posicionadas. O ambiente de testes não pode sofrer interferência de reflexões provenientes do solo, das laterais ou do teto do ambiente onde estejam sendo realizadas as medidas. Por isso, usualmente colocam-se, ao redor do arco, materiais absorvedores de radiação eletromagnética de boa qualidade, que atenuam até 50 dB do sinal (NOHARA, 2003).

As antenas podem ser localizadas, a uma distância mínima entre a antena e o objeto em análise, em qualquer local no arco para permitir medições em diferentes ângulos de incidência. Um analisador vetorial de rede é conectado à antena emissora para fornecer o sinal gerador das frequências. Na antena receptora é conectado a um analisador de espectro. Antes de avaliar a amostra, realiza-se a calibração medindo-se a potência resultante refletida de uma placa de metálica de referência (material cem por cento refletor). O material em teste é, então, colocado na placa e o sinal refletido pela amostra é medido (MICHELI *et al.*, 2011a).

Para dimensionamento da amostra, deve-se considerar a forma esférica da frente de onda eletromagnética e que ela incida plana no material, por isso, é necessário que a dimensão mínima da amostra seja  $5\lambda \times 3\lambda$  da frequência em estudo, Figura 3.20 (NOHARA, 2003, DIAS, 2000).

## CAPÍTULO III



**Figura 3.20** - Dimensionamento da placa para teste do arco NRL.

Além disso, a dimensão da amostra varia com a faixa de frequência de teste. Para a banda de 2-18 GHz, utilizam-se, normalmente, placas de tamanho de 30 X 30 cm ou 60 X 60 cm e uma antena à distância da placa de 76 a 92cm. Frequências mais baixas exigirão amostra de tamanho maior e distância maior entre a placa e a antena (HIPPEL, 1954).

A Tabela 3.2 mostra a relação da RL obtida pelo teste do arco NRL e a eficiência do percentual da absorção da onda eletromagnética da amostra em estudo.

### 3.4 MARES BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS ABSORVEDORES

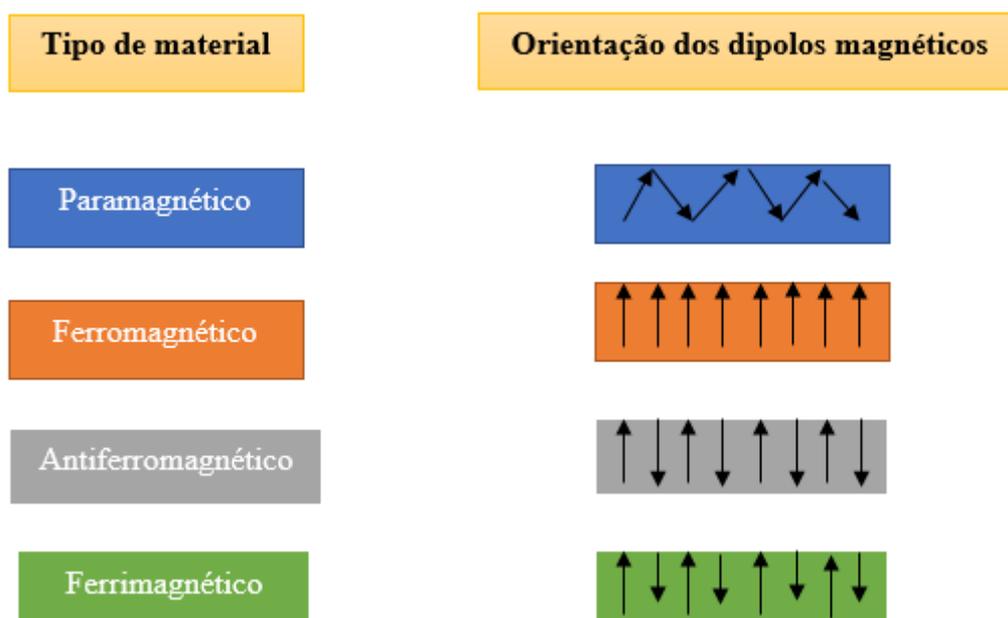
#### 3.4.1 Nanocargas absorvedoras

##### 3.4.1.1 Nanopartículas metálicas – Ferritas

As nanopartículas metálicas magnéticas têm sido estudadas amplamente para absorvedores de micro-ondas por causa de suas propriedades magnéticas. A órbita do elétron e o *spin* são elementos fundamentais para o estudo das propriedades do magnetismo. No caso de materiais magnéticos, há uma grande interação atômica dos momentos magnéticos. A diferença dos materiais magnéticos reside na maneira como respondem à aplicação do campo, são eles: diamagnético, paramagnético e ferromagnético (antiferromagnético e ferrimagnético), Figura 3.21 (JALALLI, 2013, NOHARA, 2003, DIAS, 2000). Nos materiais diamagnéticos, os átomos apresentam momento magnético nulo na ausência de campo magnético. Quando aplicado o campo, os momentos magnéticos se movimentam em direção e sentido opostos ao campo. Ao remover o campo, a magnetização negativa é formada. Já o paramagnético, os momentos magnéticos não agem junto e quando o campo é removido, a magnetização fica próxima a zero. Quando aplicado o campo, os momentos tendem a se alinhar em direção a este, obtendo a magnetização positiva.

## CAPÍTULO III

Para os ferromagnéticos, como Ni, Fe, Co, o alinhamento dos momentos magnéticos é observado já na ausência de campo. Permanecendo uma considerável magnetização quando o campo é removido. Para os antiferromagnéticos, um alinhamento antiparalelo dos dipolos é observado quando os momentos magnéticos se anulam uns aos outros, obtendo um momento resultante nulo. Com os ferrimagnéticos (óxidos de ferro), há o alinhamento dos momentos antiparalelos, mas eles não se anulam, já que apresentam magnitudes diferentes(JALALLI, 2013).



**Figura 3.21** - Tipos de materiais magnéticos de acordo com a orientação dos momentos magnéticos (adptado de NOHARA, 2003).

No caso de partículas magnéticas, as ferritas são um dos mais importantes materiais magnéticos, pois têm ampla aplicação na tecnologia eletrônica, como ressonância magnética de imagem, alta densidade magnética de informação armazenada, blindagem de interferência eletromagnética, entre outros (SHAKIRZIANOV *et al.*, 2009). As propriedades das ferritas, que destacam suas aplicações tecnológicas, estão relacionadas com a configuração das camadas incompletas dos metais de transição. Nesse caso, os números quânticos orbitais e *spin* dos elétrons estão desemparelhados quando combinados com outros momentos magnéticos resultando em um momento não nulo (DIAS, 2000). A fórmula geral da ferrita é  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (Me=Co, Ni, Mn, Zn etc.) com três possíveis estruturas cristalinas: cúbicas, hexagonais e espinélio. As ferritas hexagonais

## CAPÍTULO III

são, em geral, magneticamente duras, isto é, apresentam magnetização permanente, que não se desmagnetizam com facilidade, pois retêm uma magnetização residual. Já as ferritas cúbica e do tipo espinélio são classificadas como ferrita mole, isto é, magnetos não permanentes que se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade (GLOBUS, 1977, ÖZGÜR *et al.*, 2009). Ressaltando-se que a do tipo espinélio, devido a sua alta resistividade elétrica e à aplicação em altas frequências (entre 100MHz e 50GHz), apresentam excelente combinação com as propriedades magnéticas e dielétricas (COSTA *et al.*, 2007). Além disso, essas propriedades podem ser melhoradas ou modificadas com adição de íons divalentes (como Ni, Cu, Zn, Co, Mg e Mn), diminuindo a anisotropia magnetocristalina (tendência do material se magnetizar em direções preferenciais), proporcionando às ferritas novas propriedades, com valores de magnetização mais apropriados para uma determinada aplicação (PARDAVI-HORVATH, 2000, REZENDE, 2009, NOHARA, 2003).

A ferrita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , possui uma estrutura de espinélio inversa, de alto campo coercitivo e elevada magnetização de saturação, com magnetização espontânea, de difícil desmagnetização. Cabe salientar que a magnetização e desmagnetização fáceis estão relacionadas à perda de energia na forma de calor favorecendo o aumento da atenuação do material (SILVA, 2008). Quando há substituição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{Ni}^{2+}$ , a ferrita de níquel continua apresentando a mesma estrutura espinélio inverso, no entanto, passa a ser considerada como um material ferrimagnético mole, pois possui baixo campo coercitivo, moderada saturação de magnetização, fácil desmagnetização e alta permeabilidade. Quando há a substituição pelo Zinco, a ferrita de zinco passa a ter uma estrutura espinélio normal e não apresenta magnetização à temperatura ambiente. É considerada um material antiferromagnético em nível macroscópico. A introdução do íon  $\text{Zn}^{2+}$  à ferrita de níquel ajuda a melhorar as propriedades elétricas e magnéticas do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , modificando a magnetização espontânea tornando-se favoráveis à aplicação em altas frequências, exibindo alta permeabilidade magnética e alta resistência elétrica (CARDOSO, 2011).

O estudo desenvolvido por Tripathi e colaboradores (TRIPATHI *et al.*, 2015) investigou as propriedades de refletividade de nanocompósitos de 30% de ferritas de Ni-Zn na matriz de poliuretano variando a espessura, de 1,2mm e 3mm (TRIPATHI *et al.*, 2015). Os resultados obtidos foram de -7,25 a -12,95 na frequência de 12,27 GHz, observando que, quanto maior a espessura maior, maior a refletividade. Portanto, esse nanocompósito pode ser utilizado em aplicações de material absorvedor de banda estreita.

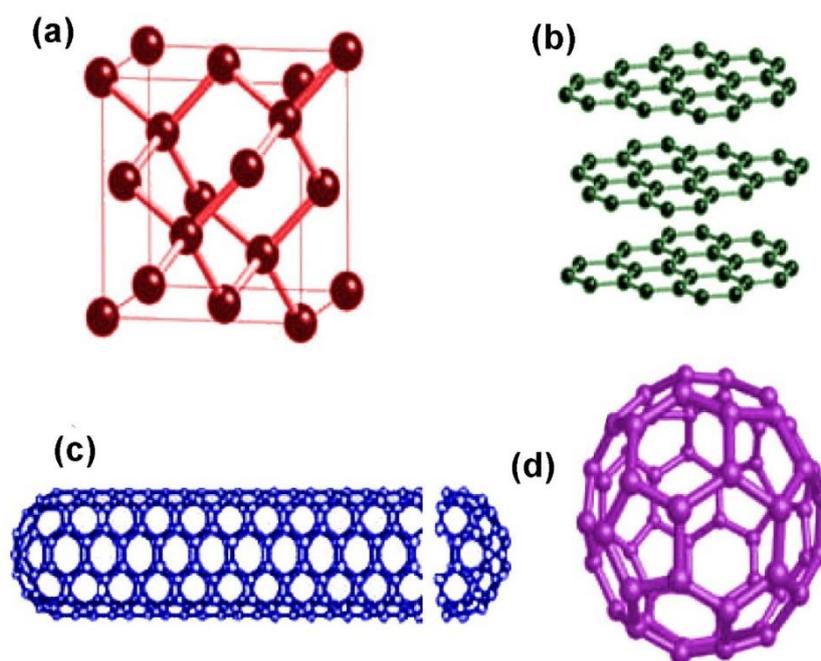
## CAPÍTULO III

Já Lima *et al.* estudaram o efeito das ferritas a diferentes temperaturas de calcinação nas propriedades de absorção EM e obtiveram resultados de absorção de 21% para ferrita calcinada as 350°C e 1.000°C, enquanto para ferrita calcinada a 1100°C, resultado de 96,6% de absorção (LIMA *et al.*, 2008). Esse resultado foi justificado pela intensa mobilidade das paredes do domínio magnético, logo, essa ferrita pode ser utilizada como material absorvedor. Diante disso, para a aplicação de material absorvedor de radiação eletromagnética, as ferritas quando incorporadas à matriz polimérica são consideradas centro absorvedores, pois o campo magnético interage com os momentos magnéticos da ferrita, ocasionando as perdas magnéticas. Para que se obtenha um material eficiente, deve-se apresentar valores de adequados de  $\epsilon$  e  $\mu$  a fim de minimizar as reflexões na superfície do material e, assim, haver a propagação da radiação para interior do material, promovendo a interação com as partículas (DIAS, 2000).

### 3.4.1.2 Materiais Carbonosos

Os materiais carbonosos proporcionam propriedades importantes e diferentes em relação a outros materiais, já que o átomo de carbono pode apresentar vários tipos de estruturas de ligação e configuração atômica. O átomo de carbono possui seis elétrons, que ocupam orbitais  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . Os elétrons de valência ocupados nos orbitais  $2s^2$  e  $2p^2$  permitem que várias ligações covalentes sejam facilmente formadas (HU, 2010, MICHELI *et al.*, 2009). O carbono apresenta formas alotrópicas, sendo as mais comuns são diamante, grafite, nanotubos ou fulerenos como mostra a Figura 3.22 o qual adquire essas formas em função da sua hibridização:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ .

## CAPÍTULO III



**Figura 3.22** - Formas alotrópicas do carbono: (a) diamante; (b) grafite; (c) nanotubo de carbono de parede simples; e (d) fulereno (adaptado de KÜÇÜKYILDIZ, 2013).

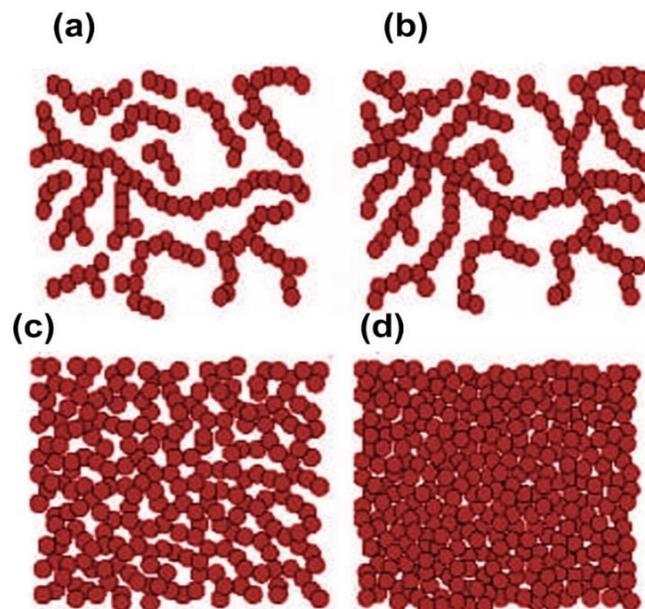
A estrutura híbrida  $sp^3$ , típica do diamante, possui uma geometria tetraédrica e é composta de três orbitais  $p$  e um orbital  $s$ , formando fortes ligações sigma covalentes ( $\sigma$ ). Os átomos hibridizados  $sp^2$ , característicos do grafite, possuem geometrias trigonais combinando o orbital  $s$  com dois dos orbitais  $p$  e formando ligações  $\sigma$ . Por sua vez, os orbitais restantes  $p$  formam ligações  $\pi$  que são mais fracas que as ligações  $\sigma$  (KÜÇÜKYILDIZ, 2013). Já a estrutura  $sp$  trata-se de uma combinação do orbital  $s$  e com o orbital  $p$ , cuja geometria é linear, tendo ligações  $\pi$  além de ligações  $\sigma$  (KÜÇÜKYILDIZ, 2013).

Esses materiais começaram a ser utilizados na fabricação de absorvedores devido à sua condutividade imperfeita. Com uma estrutura única, as excelentes propriedades das nanoestruturas de carbono levaram a um estudo intensivo para aplicações de absorção de radar. Os absorventes de carbono mais usados são grafite, negro de carbono, nanotubos de carbono de paredes simples e múltipla. Esses materiais apresentam perdas de microondas caracterizadas em termos da permissividade elétrica, que descreve a interação de um material com um campo elétrico sendo representada pela permissividade complexa (SERKAN KANGAL, 2013).

## CAPÍTULO III

Um dos mecanismos que ocasiona a perda dielétrica em materiais carbonosos é a condutividade. Essa propriedade pode ser afetada por tipo de carga, distribuição e tamanho de partícula, condutividade intrínseca da carga e percentual de partículas. Entretanto, os fatores que mais influenciam são: o formato da partícula, a concentração e os tipos de carga (MICHELI, 2011). A concentração está associada ao peso ou volume da carga no polímero. Isso está relacionado com o regime de percolação do compósito, ou seja, o limite no qual o material modifica-se de isolante para condutor (AL-SALEH & SUNDARARAJ, 2008, MAITI *et al.*, 2014). Se houver baixo percentual de carga, as partículas mantêm-se isoladas sem nenhum contato entre elas, pois o compósito permanece como isolante. Com o aumento da concentração, há proximidade e até contato entre as partículas condutoras, fazendo com que os elétrons percorram o espaço polimérico entre as cargas, permitindo que a corrente gerada flua no interior do material, criando, portanto, o caminho condutor, fenômeno denominado efeito de salto e tunelamento (MICHELI *et al.*, 2011b).

À medida que se adiciona carga ao polímero, as partículas entram em contatos umas com as outras até formar uma rede condutora. A Figura 3.23 ilustra essa formação da rede condutora.



**Figura 3.23** - Rede condutora: (a) na percolação; (b) um pouco acima da percolação; (c) acima da percolação; e (d) muito acima da percolação (adptado de RAHAMAN *et al.*, 2011).

## CAPÍTULO III

A Figura 3.23 mostra a relação entre a quantidade de carga na percolação e a percolação (RAHAMAN *et al.*, 2011). Dessa maneira, define-se o limiar de percolação elétrica como a fração mínima necessária de cargas para formar a rede condutora no compósito. Nesse limiar, as partículas estão em contato com, pelo menos, dois vizinhos mais próximos (CRESPO *et al.*, 2014a).

O limiar de percolação depende do tamanho e da forma das partículas, das propriedades da matriz polimérica, do método de processamento, da dispersão no interior da matriz e da interação carga-polímero, da superfície, da cristalinidade e da reologia do polímero. A forma das partículas desempenha um papel crítico, pois quanto mais estruturada, maior a probabilidade de aproximar dos vizinhos e formar uma rede. Já cargas esféricas, têm a forma menos estruturada e, para atingir o limite, pode exigir até 40% de carga, portanto, quanto maior a razão de aspecto, menor percentual de carga será necessário para atingir o limiar de percolação.

### 3.4.1.2.1 Nanotubo de Carbono

O nanotubo de carbono (NTC) é constituído por folhas de grafeno que formam longos cilíndricos concêntricos, sua hibridização típica é  $sp^2$  e as suas propriedades dependem da estrutura, da morfologia, do diâmetro e comprimento dos tubos (OLEK, 2006). A estrutura do nanotubo é determinada pela quiralidade, propriedade que apresenta um forte impacto nas propriedades eletrônicas. Existem dois tipos de NTC:

a) NTC de parede simples caracterizado por uma única folha de grafeno formando cilindros ocos com um diâmetro variando de 0,5 a 5 nm e por sua quiralidade. Pode ser classificado como metálico ou semicondutor;

b) NTC de paredes múltiplas consiste em grupos concêntricos de NTC de parede simples, as quais são limitadas pelas extremidades, com diâmetros até 200 nm. Esses NTCs são alinhados por meio de forças de van der Waals. Os nanotubos de carbono suscitam grande interesse de investigação em virtude de suas propriedades excepcionais como (SHARMA *et al.*, 2014a, BARKOULA *et al.*, 2008, HU, 2010, SOARES *et al.*, 2017):

- Propriedades mecânicas: as propriedades estruturais dos NTC com as fortes ligações  $\sigma$  entre os átomos de carbono fornecem elevado módulo de Young

## CAPÍTULO III

e resistência mecânica. A força de ligação carbono-carbono ao longo do eixo do cilindro mantém a estrutura extremamente forte, podendo resistir a qualquer falha.

Os NTCs também apresentam boas propriedades elastomecânicas;

- Propriedades elétricas: as propriedades elétricas são únicas, pois o diâmetro na faixa de nanômetro origina efeitos quânticos. A diferença nas propriedades de condução reside na estrutura molecular e dependendo da quiralidade podem ser condutores ou semicondutores;

- Propriedades químicas: a funcionalização dos NTC (modificação física ou química da superfície) é um importante item para alterar sua fraca solubilidade em solventes. A funcionalização permite interações químicas e ambientais para atrair certos grupos funcionais ou moléculas. Isso leva a uma ampla gama de aplicações, como sensores;

- Outras propriedades: apresentam elevada condutividade térmica e são termicamente estáveis até 2.800°C.

Estudos referentes de MAREs utilizando nanotubo de carbono em matriz de polipropileno, variando a concentração da carga de NTC (1; 2,5; 5 e 7,5%) e espessura da amostra (0,34; 1 e 2,8mm) (AL-SALEH & SUNDARARAJ, 2009), obtiveram o melhor resultado, SE = 35dB, para amostra de 7,5% de carga e 1 mm de espessura. Já Gupta e seus colaboradores avaliaram o efeito do NTC nas propriedades de absorção e atenuação da onda EM (GUPTA *et al.*, 2013). Verificaram que a incorporação do NTC a uma matriz de poliuretano causa um grande efeito nas propriedades EM, aonde a absorção chega até 40%, com uma permissividade média de 25 na banda X (8,2-12,4GHZ) e um RL de 5 a 10 dB.

### 3.4.1.2.2 Negro de Fumo

Os negros de fumo (NF) são obtidos normalmente por combustão parcial ou de composição térmica de compostos de hidrocarbonetos. Algumas propriedades físicas, como área de superfície e estrutura são importantes para o NF por desempenharem um papel significativo no reforço de um determinado polímero, por exemplo, um epóxi. Para o NF a área de superfície determina a quantidade de NF disponível para a interação com outros materiais presentes no compósito. Uma pequena partícula de NF irá ter uma elevada área de superfície para a interação com as moléculas por unidade de peso. Já a

## CAPÍTULO III

estrutura define a forma e a distribuição dos agregados do NF, referindo-se ao tamanho, à distribuição e ao grau de ramificação (SILVA, 2000, HU, 2010).

O NF é composto por camadas de anéis hexagonais de carbono, com uma estrutura cristalográfica basal similar ao grafite, sendo consideradas semicondutoras (DIAS, 2000). Essas estruturas tipos grafite apresentam domínios quasicristalinos cujos planos basais são paralelos, mas distorcidos angularmente com espaçamento entre as camadas diferentemente do grafite puro. A estrutura interna dos agregados do NF é demonstrada na Figura 3.24.



**Figura 3.24** - (a) Orientação aleatória dos cristais de negro de fumo; (b) cristalito típico de NF (adaptado de HU, 2010).

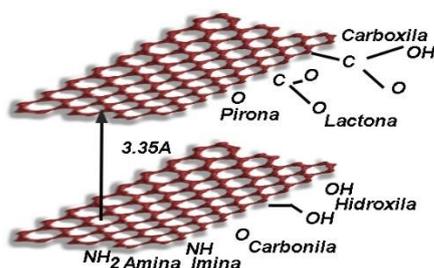
As propriedades do negro de fumo estão relacionadas com o cristal de grafite por causa da estrutura semelhante. Este último consiste de pilhas de multicamadas de átomos carbono separados por um espaçamento de 0,34 nm, os quais se encontram dentro da camada ligados entre si por fortes ligações covalentes, permitindo uma natureza extremamente rígida da estrutura do grafite no eixo planar. Entretanto, na direção do eixo c há fracas ligações de van der Waals entre as camadas gerando a baixa resistência ao cisalhamento (HU, 2010). Essas características do grafite afetam a propriedade elétrica do negro de fumo, uma vez que este é composto por camadas de grafite. Quando são formados aglomerados de NF, as partículas de NF permanecem em contato e, conseqüentemente, podem ser considerados material condutor. Essa aglomeração permite o fluxo de elétrons entre eles através da formação da rede condutiva no interior da matriz polimérica (SILVA, 2000).

## CAPÍTULO III

Das e seus colaboradores (DAS *et al.*, 2000) estudaram a eficiência de blindagem do compósito EVA e NR com cargas de negro de fumo e fibra de carbono. Observaram que o valor de SE é dependente da frequência e eleva-se com o aumento do percentual de carga adicionada a matriz. Para ser utilizada como MARE, deduziram ser necessário um elevado percentual de carga em torno de 50%. Rahaman e seus colaboradores (RAHAMAN *et al.*, 2011) ao investigarem o efeito da estrutura do NF na eficiência de blindagem em EVA, NBR e a mistura polimérica dessas matrizes, concluíram que a formação da rede condutora através dos agregados de NF é primordial para ter bons valores de SE e condutividade.

### 3.4.1.2.3 Grafite

O grafite é formado pelo empilhamento de folhas, como mostrado na Figura 3.24(b), apresentando a hibridização  $sp^2$ , além disso, possui boas condutividades térmica e mecânica, elevada condutividade elétrica, resistência à corrosão e baixa densidade (GOGOI *et al.*, 2014, CAI *et al.*, 2012). O grafite expandido caracteriza-se por maior espaçamento interlamelar e apresenta uma estrutura bidimensional de nanoestruturas de carbono empilhadas e, em sua cadeia, grupos funcionais permitem melhor interação com o polímero, auxiliando na dispersão da carga (SHAN *et al.*, 2015), como mostra a Figura 3.25.



**Figura 3.25** - Estrutura química do grafite expandido (adaptado de FERREIRA, 2008).

## CAPÍTULO III

Gogoi e seus colaboradores estudaram a monocamada absorvedora contendo grafite expandido como carga numa matriz de resina fenólica (GOGOI *et al.*, 2014). Os percentuais de carga utilizados no estudo foram de 5,7,8 e 10 wt%. Os resultados obtidos de RL, na frequência de banda larga de 8,2 a 12,4GHz, foram em torno de -10 dB, em que os picos de absorção alteram com o percentual de carga. Ao passo que Wu e seus colaboradores investigaram nanocamadas de polianilina e grafite com variações contendo Ag e Ni, verificaram que os compósitos exibiram tanto perdas dielétricas quanto magnéticas na Banda-X, em que o compósito contendo Ni teve melhor resultado de perda, sendo o compósito potencial para aplicação em materiais absorvedores de micro-ondas.

### 3.4.2 MATRIZ POLIMÉRICAS

#### 3.4.2.1 Resina Epóxi

A epóxi é um polímero termorrígido formado a partir da reação de uma resina epoxídica contendo grupos epóxi com um endurecedor de poliamina. As resinas são utilizadas amplamente na indústria como revestimentos e proteção estruturais, laminados e compósitos, fundição, adesivo e colagem (KIM & NAM, 1996, SILVA *et al.*, 2013). O anel característico da resina epóxi apresenta uma grande versatilidade ao reagir com uma variedade de substratos (HU, 2010). O tratamento de resinas epóxi com agentes de cura ou endurecedores produz a rede tridimensional, sendo um polímero termofixo insolúvel e infusível. Pode-se elencar como características relevantes das resinas epóxi: alta resistência química e à corrosão, boas propriedades mecânicas e térmicas, excelente aderência a diferentes substratos, boas propriedades de isolamento elétrico e capacidade de ser processada sob uma variedade de condições (LIU *et al.*, 2008, HUANG *et al.*, 2013).

As resinas epóxi são muito empregadas como matriz em compósito devido ao fato de possuírem boa aderência a uma variedade de cargas, servirem como agente de reforço e substratos. Além disso, uma gama de variedade de resinas epóxi e agentes de cura podem ser formulados para oferecerem uma ampla variedade de propriedades após a cura; a reação química entre resinas e o agente de cura não libera voláteis ou água; e as resinas epóxi curadas não são apenas resistentes a produtos químicos, como também fornecem boas propriedades mecânicas e excelente isolamento elétrico, conforme mencionado

## CAPÍTULO III

(BELAABED *et al.*, 2012, HU, 2010). Elas são compostas por mais de um grupo epoxídico, por molécula em média, contendo grupos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos. A resina epóxi comercial mais comum é produzida a partir de uma reação entre a epícloridrina e o bisfenol-A. Os agentes de cura mais utilizados são os catalíticos ou correativos, que funcionam como agente iniciador para abertura do anel do epóxi. Elas também podem ser curadas cataliticamente por aminas terciárias (ROMÃO *et al.*, 2006, HU, 2010).

Devido ao fato da resina epóxi ser eletricamente isolante e, portanto, transparente para a onda eletromagnética, tem sido bastante utilizada como matriz em estudos de compósitos usados em aplicações de materiais absorvedores de micro-ondas (OYHARÇABAL *et al.*, 2013, APHESTEGUY *et al.*, 2009, NANNI *et al.*, 2009, TYAGI *et al.*, 2011). Além disso, apresenta facilidade de processamento, resistência térmica e baixa constante dielétrica (SERKAN KANGAL, 2013). Em face dessas propriedades isolantes, as nanocargas, ao serem adicionadas, conseguem construir a rede elétrica no interior do material, promovendo a condutividade na matriz compósita (KWON *et al.*, 2014) ou as cargas adicionadas tornam-se o centro de absorção da onda EM (LIMA *et al.*, 2008, APHESTEGUY *et al.*, 2009).

### 3.4.2.2 Poliuretano

O poliuretano (PU) trata-se de um polímero versátil, com uma variedade de aplicações, pode ser utilizado como espuma flexível, espuma rígida, revestimentos, adesivos e selantes, e elastômeros; como base no uso final de móveis e interiores, construção, automotivo, eletrônicos e eletrodomésticos, calçados e embalagens (ACERO, 2014, HAWKINS, 2013, FOLGUERAS, 2005). O PU forma-se a partir da reação entre o poliol (álcool contendo grupos OH) e o isocianato (grupo funcional NCO). O resultado é um polímero com grupos de uretano (-NH-COO-). O princípio químico da reação do PU é a extensão de isocianatos di e polifuncionais e compostos hidroxila, acarretando a formação de polímeros lineares, ramificados ou reticulados. Além disso, o isocianato reage com a água, sendo responsável pela formação de espuma de polímeros de uretano (ACERO, 2014).

As propriedades do PU variam com tipo de aplicação (SAMBYAL *et al.*, 2014, FOLGUERAS *et al.*, 2014, ACERO, 2014):

## CAPÍTULO III

- Espuma de PU rígida: utilizada em isolamentos de telhados e paredes, janelas isoladas, portas e vedantes de barreira de ar, mantendo a temperatura interna uniforme e diminuindo os ruídos em residências e salas comerciais;
- Espuma de PU flexível: utilizada como amortecedor para uma variedade de produtos de consumo e comerciais, tais como: roupas de cama, móveis, interiores automotivos, carpetes e embalagens;
- Revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros: são utilizados em uma variedade de aplicações, os revestimentos podem melhorar a aparência de um produto e prolongar a sua vida útil; já os adesivos fornecem melhores vantagens de adesão, enquanto os vedantes permitem vedações mais firmes. Os elastômeros são moldados em qualquer formato, sendo mais leve que o metal e mais resistente a fatores ambientais;
- Poliuretano termoplástico (TPU): oferece uma infinidade de combinações de propriedades físicas e aplicações de processamento. É altamente elástico, flexível e resistente à abrasão, impacto e fatores ambientais. O TPU é elástico e processável por fusão. Além disso, pode ser processado em equipamentos de moldagem por extrusão, injeção, sopro e compressão.

O PU também é utilizado como MARE, pois, além de permitir a transparência para onda eletromagnética (MEENAKSHI VERMA, 2017), melhora não só as propriedades do compósito polimérico, bem como o contato entre cargas adicionadas ao polímero favorecendo, assim, a formação do caminho condutor gerado por essas partículas e, por conseguinte, aprimoram as propriedades de absorção da onda EM (FOLGUERAS, 2005). Lakshmi e seus colaboradores estudaram as propriedades eletromagnéticas de absorção, eficiência de blindagem e perda da reflexão do compósito de polianilina (PANI) e poliuretano (LAKSHMI *et al.*, 2009). Ressaltaram que a PANI apresenta boas propriedades de eficiência de blindagem, entretanto, as propriedades mecânicas são pobres. Os referidos pesquisadores realizaram uma mistura de PANI e de PU a fim de melhorar e obter as propriedades desejadas como boa condutividade elétrica e mecânica. Observaram que a eficiência de blindagem do compósito melhorou com o aumento da espessura do material e que a perda da reflexão depende da frequência em análise.

## CAPÍTULO III

### 3.4.2.3 Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)

O Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) é um polímero termoplástico linear com excelentes propriedades térmicas, mecânicas e óticas. Além de ser facilmente processado, leve, possui resistência a ataque químico e elevada constante dielétrica (ABDELSAYED, 2006, HOLLOWAY, 1997, SHARMA et al., 2014b). O PVDF é um polímero semicristalino, que apresenta uma fase polar cristalina distribuída no interior de uma região amorfa. A cristalinidade do PVDF varia de 40 a 60% dependendo do tratamento térmico realizado em seu processamento, já que apresenta uma ampla faixa de utilização entre -110°C a 150°C. Apresenta quatro fases cristalinas estruturais distintas: alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ) (MOHAMMADI et al., 2007, MANI, 2007). As fases  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são fases com dipolos permanentes, já a fase  $\alpha$  é não polar. A fase  $\alpha$  é obtida diretamente a partir do fundido. A fase  $\beta$  apresenta a propriedade de piezoelectricidade, sendo obtida do estiramento da fase  $\alpha$  (ABDELSAYED, 2006, MOHAMMADI et al., 2007).

O PVDF é formado por meio da polimerização via radical livre do monômero fluoreto de vinidileno ( $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ), em que a cadeia polimérica se forma por dois átomos de flúor no átomo de carbono cabeç, (ALMASRI, 2006).

O PVDF é normalmente utilizado como matriz polimérica como material absorvedor devido as suas propriedades piezoelétricas (JOSEPH et al., 2013, TIAN et al., 2017). Zhang e seus colaboradores observaram a melhoras das propriedades absorvedoras em nanocompósitos de PVDF com óxidos de grafeno (ZHANG et al., 2014b). Verificaram que graças a sua estrutura molecular, ele permite um efeito sinérgico entre os nanomateriais de óxido de grafeno e a cadeia do PVDF. Enfatizaram que o efeito sinérgico melhora as propriedades de absorção em função dos elevados valores de permissividade e permeabilidade complexa, além das tangentes de perdas magnética e dielétrica. Ademais, atribuíram o mecanismo de absorção ao efeito da corrente de Foucault.

## 3.5 SISTEMA DE BLINDAGEM MULTICAMADA

Os materiais absorvedores utilizados como monocamadas podem, por vezes, ter limitação da absorção da onda em uma banda estreita da faixa de frequência tanto devido a sua morfologia, composição química como propriedades eletromagnéticas, o que pode ser insuficiente na sua aplicação (YUZCELIK, 2003). Acrescente-se que, esses materiais

## CAPÍTULO III

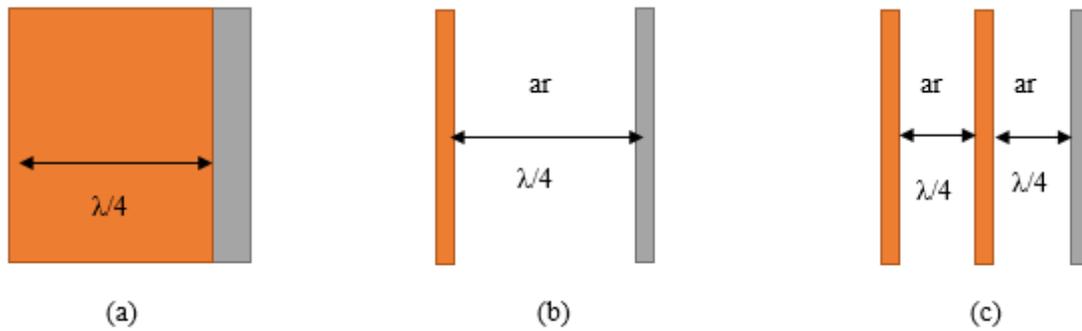
podem possuir baixas propriedades mecânicas e resistência química, ademais requerem constantemente manutenção e reparo (LEE *et al.*, 2006). Um dos objetivos de uma estrutura multicamada reside em ampliar a absorção em uma ampla faixa de frequência e minimizar a reflexão da onda EM (FOLGUERAS & REZENDE, 2008, LEE *et al.*, 2006).

Para a obtenção de um material absorvedor que atenda requisitos operacionais para aplicação militar, deve-se obter uma atenuação mínima de 50% (-3dB) na banda de operação; atenuação de 99% (-20dB) na faixa específica de operação; espessura e peso reduzidos; deve existir um balanço entre uma boa condutividade e baixa constante dielétrica (DANLÉE *et al.*, 2014). Para corresponder à demanda, a técnica de utilizar multicamada vem chamando atenção para o desenvolvimento de MAREs. Essa técnica se baseia na variação da impedância ao longo das diferentes camadas/materiais (FRANCHITTO, 2001). Cada camada/material é definida pela sua relação da permeabilidade e permissividade. As propriedades das camadas devem ser combinadas de tal forma que haja o casamento de impedância entre estas, o qual previne que o sinal incidente entre as camadas seja refletido e consiga atenuar o maior percentual do sinal refletido pelo alvo (SAINI & CHOUDHARY, 2013, PANWAR *et al.*, 2015a, MICHELI, 2011, PORT, 2011). Para isso, busca-se a combinação de matrizes poliméricas com aditivos dielétricos e magnéticos, além de facilitar o processamento da estrutura multicamada. Os dielétricos proporcionam a condutividade adequada e a absorção, enquanto os magnéticos aumentam o percentual de energia absorvida (GUPTA *et al.*, 2016, HAMAT, 2014).

A capacidade de absorção dessa estrutura depende não só da permeabilidade e permissividade de cada camada, como também da espessura, frequência, geometria, topografia da superfície, do tamanho e percentual das partículas aditivas e da interação entre elas. Além disso, a estrutura deve ser leve, ter consideráveis resistências térmica, química e mecânica (LEE *et al.*, 2006, YUZCELIK, 2003b). Assim, esses fatores também devem ser considerados quando for realizada a montagem do sistema multicamadas absorvedoras de radiação eletromagnética.

O estudo de multicamadas iniciou-se nas teorias dos tipos de absorvedores ressonantes: *Salisbury Screen*, *Jaumann e Dallenbach* (HAMAT, 2014, PORT, 2011, CHEN *et al.*, 2004), conforme é ilustrado na Figura 3.26.

## CAPÍTULO III



**Figura 3.26** - Tipos de absorvedores: (a) *Dallenbach*; (b) *Salisbury Screen*; e (c) *Jaumann* (adaptado de PORT, 2011).

O *Dallenbach*, Figura 3.26(a), é formado por uma camada homogênea colocada à frente da placa metálica. A espessura dessa camada,  $\epsilon_r$  e  $\mu_r$  são combinadas de uma maneira que  $Z_r$  seja igual à  $Z_0$  e, conseqüentemente, o coeficiente de reflexão seja minimizado, Equação 3.29 (YUZCELIK, 2003a, PORT, 2011).

O primeiro absorvedor a ser desenvolvido foi o *Salisbury Screen*, ilustrado na Figura 3.26(b). Nesse tipo de material, uma fina camada de material resistivo é colocada à distância de um quarto de comprimento de onda ( $\lambda/4$ ) do suporte metálico e entre eles o ar. De acordo com a teoria da linha de transmissão, a chapa metálica cria um circuito aberto sobre o material resistivo e, desse modo, a onda incidente se comporta como no espaço livre e a reflexão não ocorre. Quando a distância é menor que  $\lambda/4$ , a onda incidente encontra uma impedância diferente do espaço livre. Assim, o absorvedor funciona somente numa faixa muito estreita de frequência, não sendo útil atualmente para ser utilizado como MARE (HAMAT, 2014, CHEN *et al.*, 2004).

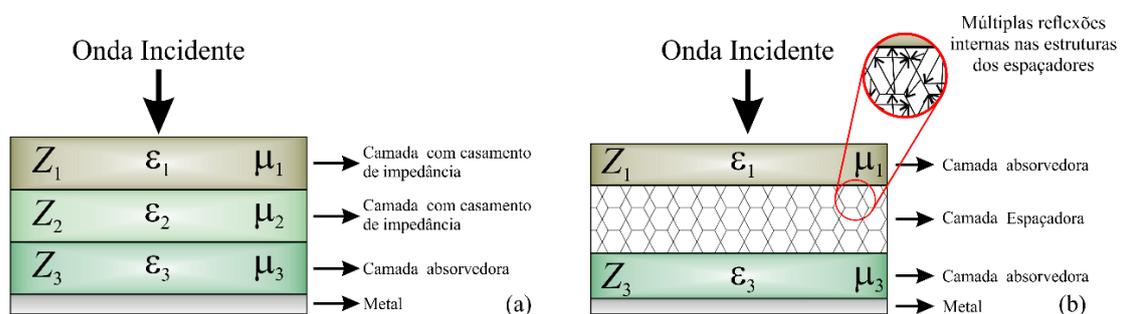
O absorvedor de *Jaumann*, Figura 3.26(c), é composto por várias camadas de *Salisbury Screen*. Nesse sistema, a resistência de cada material diminui gradualmente à proporção que se aproxima da placa metálica. Dessa maneira, eleva-se a faixa de frequência, entretanto, também aumenta a espessura, fato que dificulta o processamento e se revela como um item pouco preferido na prática para um absorvedor multicamada (SERKAN KANGAL, 2013, VINOY & JHA, 1995).

O efeito de minimizar o coeficiente de reflexão tem sido estudado tanto para estrutura monocamada quanto para estrutura multicamada (TAMBURRANO *et al.*, 2016, SERKAN KANGAL, 2013, JALALLI, 2013, HAMAT, 2014, PORT, 2011). Para a estrutura multicamada, em relação as demais, a que apresenta maior percentual de

## CAPÍTULO III

absorção é a camada em contato com placa metálica. As subsequentes devem ser dispostas de forma que haja casamento de impedância entre elas, ou seja, minimizando o coeficiente de reflexão (PERINI & COHEN, 1993, WU *et al.*, 2012, PORT, 2011). Diante disso, a finalidade do uso da multicamada pretende minimizar o coeficiente de reflexão da estrutura.

Assim, a estrutura absorvedora de radiação EM apresenta dois tipos de configuração: a multicamada é constituída de monocamadas compósitas faceadas entre si, ou a utilização de espaçadores de baixa constante dielétrica entre duas camadas absorvedoras Figura 3.27.



**Figura 3.27** - Configurações da estrutura absorvedoras: (a) Multicamada e (b) Espaçador entre as camadas.

Na opção demonstrada na Figura 3.27(a), para melhor desempenho, o sistema de multicamada deve ser montado de maneira que a camada/material que apresenta maior percentual de absorção seja colocada em contato com placa metálica ou área que se deseja blindar. As subsequentes camadas/materiais devem ser dispostos de forma que haja casamento de impedância entre eles para evitar que o sinal seja refletido nas interfaces, assim, minimizando o coeficiente de reflexão (PORT, 2011, PERINI & COHEN, 1993, WU *et al.*, 2012). Essa estrutura fornece múltiplos picos de ressonância a cada frequência, equivalente ao número de camadas (CHOI & JUNG, 2015).

Na opção descrita na Figura 3.27(b), a disposição do espaçador entre duas camadas absorvedoras ocasiona o cancelamento de fases da onda refletida, causando interferência destrutiva e casamento de impedância, mecanismos que auxiliam na atenuação da onda incidente (CHOI *et al.*, 2012). Esse espaçador é inspirado na estrutura de *Salisbury Screen*, Figura 3.26(b), (TIAN *et al.*, 2014, ZHOU *et al.*, 2017). Por ser mais efetivo que o ar, o material utilizado no espaçador é, usualmente, uma espuma de baixa constante

## CAPÍTULO III

dielétrica. Assim, a efetividade do sistema de blindagem é assegurada, bem como, o baixo peso. Estudos tem utilizados espumas de poliuretano (PARK *et al.*, 2006, PENG *et al.*, 2018), PVC (KIM & LEE, 2009), PMI (CHOI *et al.*, 2012) e mais recentemente espuma de *Honeycomb* (WANG *et al.*, 2018b, XIE *et al.*, 2016, CHOI & KIM, 2015) demonstraram grande eficiência na blindagem eletromagnética. Essa estrutura com *Honeycomb* tem sido utilizada devido a topologia hexagonal celular, a qual faz com que a onda EM incidente fique confinada em seu interior devido as múltiplas reflexões internas (BOLLEN *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2018b).

Em 2004, Meshram e seus colaboradores avaliaram as propriedades absorvedoras de mono e dupla camadas de ferrita de bário hexagonal em uma matriz de resina epóxi (MESHRAM *et al.*, 2004). Realizaram as medidas de atenuação na Banda X em que as amostras estavam sobre uma placa metálica de alumínio com espessuras de 1 mm a mono e a dupla camada. A monocamada apresentou uma atenuação de 6 dB em 9GHz, enquanto que a dupla obteve 12dB. Verificaram, assim, que a *performance* do material absorvedor depende da espessura da camada.

Em 2008, Folgueras e seus colaboradores processaram multicamadas absorvedoras de radar utilizando uma mistura de polímero condutor de polianilina e poliuretano e substratos de não tecido de poliacrilonitrilo(PAN) e politereftalato de etileno (PET) (FOLGUERAS & REZENDE, 2008). As estruturas foram montadas em diversas combinações, com um ou dois volumes e diferentes faces impregnadas e avaliadas a refletividade na frequência de 8 a 12GHz. Observaram que o comportamento do material muda quando a estrutura altera de uma face para duas faces impregnada em um ou dois volumes. A estrutura II, com duas faces de PAN impregnadas no polímero condutor, foi a que obteve melhor resultado de RL de -23 dB em torno de 9 GHz, representando 99,7% de absorção da energia. Explicam esses resultados através da melhor interação do centro absorvedor com substrato e, conseqüentemente, maiores valores de condutividade elétrica e múltiplas reflexões internas.

Outra avaliação de estruturas absorvedoras de radar foi elaborada por Lee e seus colaboradores que estudaram as estruturas absorvedoras de radar de compósitos de epóxi com nanotubo de carbono, as quais apresentaram uma considerável resistência mecânica (LEE *et al.*, 2006). Para isso, utilizaram um algoritmo genérico baseado no modelo matemático descrito anteriormente para o cálculo do RL dessas estruturas e compararam os resultados com o medido na técnica do espaço livre na Banda X. Observaram que o

## CAPÍTULO III

formato da curva do RL é o mesmo, embora haja uma discrepância entre o simulado e o medido. Afirmaram que essa diferença pode estar relacionada com a irregular distribuição de partículas na camada, a transferência não uniforme de energia entre as cargas de NTC na interface e com a variação da espessura das amostras analisadas em torno de 0,03 mm. Concluíram que há uma boa concordância entre o RL simulado e o medido, onde o processo utilizando o algoritmo pode ser aplicado para a fabricação de estruturas multicamadas.

Já Chen e seus colaboradores realizaram um gradiente de estruturas de camadas de silicone contendo CNT ou óxido de silício com a finalidade de melhorar as propriedades absorvedoras (CHEN *et al.*, 2011). Fizeram medidas de RL de uma monocamada contendo 5wt% de CNT e óxido de silício e multicamadas de cada partícula, verificando um significativo aumento de 3dB para 9,5dB em 9,2 GHz, além de alargar os picos em algumas regiões da banda.

Mais recentemente, Kou e seus colaboradores examinaram as propriedades térmicas e absorvedoras de micro-ondas de multicamadas de compósitos de sílica reforçados com NTC e fibra de carbono (KOU *et al.*, 2013). A estabilidade térmica foi em torno de 800°C, sendo obtida em um ensaio de termogravimetria. O RL, medido na Banda X, foi conseguido em dois patamares de tratamento térmico de 25°C e 300°C, em que houve um pequeno aumento no valor de RL após o tratamento térmico. Esse aumento é denotado tanto pela melhora no casamento de impedância na superfície do material com o espaço livre como pela estabilidade das partículas de carbono na matriz de silicone. Desse modo, inferiram que esse material apresenta uma excelente estabilidade térmica e boas propriedades absorvedoras, podendo ser utilizado em aplicações de estruturas absorvedoras de micro-ondas em altas temperaturas.

Em 2017, Wang e seus colaboradores investigaram as propriedades mecânicas e de furtividade de estruturas absorvedoras de radar de compósitos de fibra de vidro e epóxi com uma camada de filme impresso (WANG *et al.*, 2017). Realizaram ensaios termomecânicos em que observaram que a estabilidade termoelástica foi melhorada do compósito, mostrando resistência suficiente para as aplicações práticas. A análise da furtividade foi feita através da medida e simulação da refletividade, que se baseou no modelo matemático da determinação das impedâncias e a medida empregou a técnica do espaço livre, afirmaram que os ensaios realizados estão de acordo e a diferença entre eles está atribuída ao erro no processamento. Relataram ainda comparações da refletividade

## CAPÍTULO III

medida em diferentes tipos de estruturas, descrevendo que, em todos os resultados, apareceram diversos picos, sendo importantes para a ampliação da banda de absorção.

Em 2018, Wang e Zhu tiveram como objetivo projetar um sistema multicamada com boas propriedades mecânicas e características absorvedoras de radiação EM, utilizando o NF como o absorvente e compósito de carvão de silício com silicone como matriz (WANG & ZHU, 2018). O estudo do RL ocorreu modificando a espessura e o percentual de NF para monocamadas. Com o aumento da espessura, observou-se uma queda no RL, enquanto o acréscimo das cargas até 7,5wt% aumenta o RL e a partir de 10wt% diminui. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que, a partir de 10wt% de NF, a distância entre as cargas diminui, aumentando o contato entre elas, formando a rede condutora e, conseqüentemente, elevando a condutividade do compósito, a qual, por sua vez, pode prejudicar a absorção e auxiliar na reflexão. No intuito de ampliar a largura da banda, medidas de RL de dupla camadas absorvedoras foram realizadas e simuladas. Nessa análise, as curvas do RL do compósito testado apresentam a mesma tendência de formato, existindo uma pequena diferença entre elas justificada pela variação na espessura durante o processamento; e a permissividade pode variar no interior da camada devido à dispersão do NF.

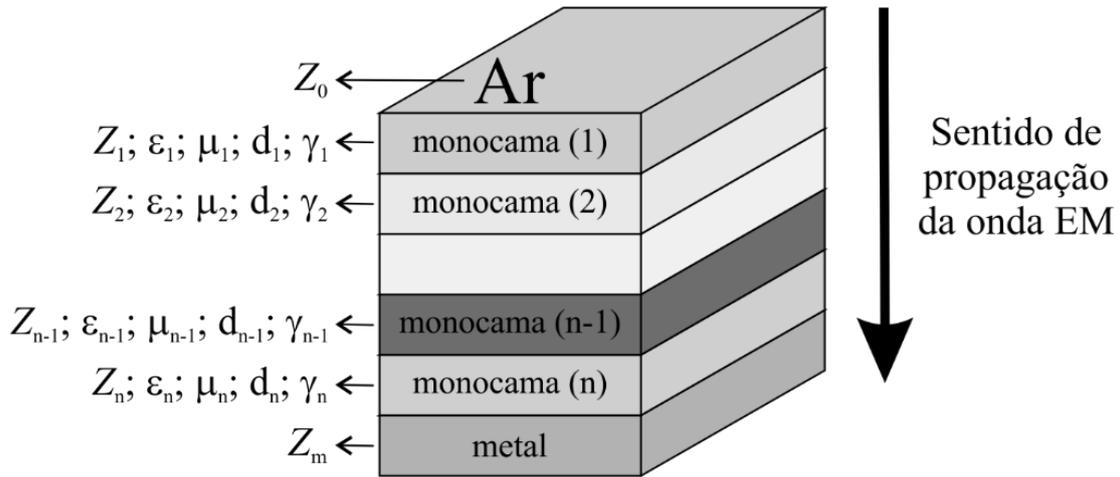
Diante das pesquisas investigadas, para o desenvolvimento de estruturas de camadas absorvedoras deve-se considerar a permissividade, permeabilidade, espessura, distribuição de cargas e matriz polimérica, inclusive quando for realizada a montagem do sistema multicamadas absorvedoras de radiação eletromagnética. Assim, a finalidade deste estudo é a obtenção de um sistema constituído por três camadas que minimize o coeficiente de reflexão a partir de uma base de dados com os melhores resultados do RL medido.

### 3.5.1 Modelo matemático para simulação do sistema multicamada

O modelo matemático utilizado para obter o RL de uma estrutura multicamada é analisado a partir das Equações de Maxwell. Como reportado anteriormente, com essas equações obtém-se a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio.

Seja uma onda que incide normalmente em uma estrutura de camadas sobrepostas, conforme Figura 3.28.

## CAPÍTULO III



**Figura 3.28** - Modelo de estrutura de multicamadas.

Por convenção, designa-se a camada-1 a primeira interface em contato com o espaço livre e a camada-n a placa metálica. Cada uma dessas monocamadas possui espessura específica ( $d_n$ ) e propriedades eletromagnéticas próprias: permissividade complexa ( $\epsilon_n = \epsilon'_n - j\epsilon''_n$ ), permeabilidade complexa ( $\mu_n = \mu'_n - j\mu''_n$ ) e

Assumindo que a condutividade é muito baixa, a impedância da n-ésima camada é dada por (MESHARAM *et al.*, 2004, KIM *et al.*, 1996, FISCHER, 2008, PORT, 2011, KUMAR *et al.*, 2017, FRANCHITTO, 2001), Equações 3.41 a 3.43:

$$Z_{n-1} = K_{n-1} \cdot \frac{Z_n + K_{n-1} \cdot \tanh(\gamma_{n-1} d_{n-1})}{K_{n-1} + Z_n \cdot \tanh(\gamma_{n-1} d_{n-1})} \quad 3.41$$

$$\gamma_{n-1} = \frac{j2\pi f}{c} \cdot \sqrt{\mu_{n-1} \epsilon_{n-1}} \quad 3.42$$

$$K_{n-1} = \sqrt{\frac{\mu_{n-1}}{\epsilon_{n-1}}} \quad 3.43$$

Onde  $Z_{n-1}$  é a impedância na monocamada n-1,  $K_{n-1}$  é a impedância da camada n-1;  $\gamma_{n-1}$  é a constante de propagação;  $f$  é a frequência;  $c$  é a velocidade da luz;  $\mu_{n-1}$  é a permeabilidade magnética da camada n-1 e  $\epsilon_{n-1}$  é a permissividade elétrica da camada n-1. Para uma estrutura com três camadas/materiais e a última camada é o metal, considerado um condutor perfeito, a impedância  $Z_m$  é igual a zero, ou seja, a impedância

### CAPÍTULO III

$Z_4$  é igual a zero. Consequentemente, consegue-se obter as demais impedâncias  $Z_3$ ,  $Z_2$  e  $Z_1$ . Assim, calcula-se o coeficiente de reflexão ( $\rho$ ) e o  $RL_{calc}$  da estrutura multicamada, Equações 3.44 a 3.45.

$$\rho = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} = \frac{Z_r - 1}{Z_r + 1} \quad 3.44$$

$$RL_{calc}(dB) = 20 \cdot \log(|\rho|) \quad 3.45$$

Com valor de  $RL_{calc}$ , estima-se o percentual de energia EM absorvida, de acordo com a Tabela 3.2.

## CAPÍTULO IV

### 4 SISTEMAS MULTICAMADAS DE COMPÓSITOS DE FERRITAS

#### ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE NANOCOMPÓSITO DE FERRITAS EM ESTRUTURAS ABSORVEDORAS DE MICROONDAS

Tamara Indrusiak<sup>a,c\*</sup>, Iaci Miranda Pereira<sup>a</sup>, Ângelo M. L. Denadai<sup>b</sup>, Bluma G. Soares<sup>c</sup>

1. Centro Tecnológico do Exército (CTEx), Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
2. Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Departamento de Farmácia, Governador Valadares - MG, Brazil.
3. Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM-COPPE(UFRJ), Rio de Janeiro, RJ-Brasil

#### RESUMO

No presente estudo nanopartículas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram preparadas através de uma reação hidrotérmica altamente alcalina e incorporadas numa resina epóxi a fim de obter nanocompósitos de 1 mm de espessura. Com esses compósitos, obteve-se estruturas absorvedoras multicamadas de ferritas de dois tipos: (i) monocamadas empilhadas e (ii) monocamadas separadas por com espaçador (ar, *honeycomb* e espuma). A nanomorfologia das monocamadas foi investigada utilizando SAXS e MET, ilustrando uma morfologia de estrutura fractal com superfície rugosa e formato de bastões. Além disso, as propriedades EM das monocamadas foram avaliadas pelo método de linha de transmissão e medidas na Banda X(8,2-12,4GHz), em que a sequência de montagem foi baseada na simulação da Refletividade. Em seguida os melhores sistemas, projetados por simulação matemática, foram produzidos e caracterizados. O arranjo ER/NiZn(20) – Espuma – ER/NiZn(40), em 9,12 GHz apresentou  $RL \approx -24,15 \text{ dB}$ , e o arranjo ER/NiZn(40) – Honeycomb – ER/NiZn(20), em 8,75 GHz, obteve um de  $RL \approx -39,83 \text{ dB}$ . Esses arranjos não ultrapassaram 6 mm de espessura, mostrando como estruturas multicamadas de ferrita apresentam com potencial material absorvedor superior a outros disponíveis em literatura.

## CAPÍTULO IV

### 4.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) têm despertado grande interesse devido ao aumento de aplicações civis e militares no campo da blindagem e absorção da onda eletromagnética (EM) na faixa de giga-hertz (GHz) (IDRIS *et al.*, 2016, CHOI & JUNG, 2015, HUANG *et al.*, 2015, ASHRAF *et al.*, 2014). Na área civil, existe elevada demanda nas aplicações em sistemas de celulares, computadores e antenas (SHAH *et al.*, 2015, LIN *et al.*, 2016). Já na área militar, a demanda principal é para tecnologia furtiva ou tecnologia de baixa observação, cujo objetivo é blindar ou tornar menos detectável ao radar carros blindados, navios, aeronaves, helicópteros, mísseis e outros equipamentos militares (TIAN *et al.*, 2014, CHOI *et al.*, 2015).

Para minimizar as reflexões do alvo, a tecnologia furtiva utiliza-se de duas estratégias: otimizar o formato do alvo de modo que as ondas incidentes sejam dispersas e utilizar estruturas absorvedoras de radar que minimizam a energia eletromagnética incidente dissipando-a na forma de calor (TIAN *et al.*, 2014). Usualmente, essas estruturas são confeccionadas em compósitos poliméricos contendo cargas dielétricas (nanotubo de carbono, negro de fumo, grafeno, etc.) e/ou magnéticas (ferritas, pós metálicos, etc.) (TEBER *et al.*, 2016) as quais atenuam o sinal incidente por meio dos mecanismos de perda dielétrica (polarização e condução elétrica) e/ou perda magnética (histerese magnética, ressonância magnética e perda residual) (CHEN *et al.*, 2004, HUO *et al.*, 2009, LIU *et al.*, 2017). Contudo, quando esses materiais são utilizados como monocamadas podem apresentar algumas limitações como: atenuação em uma banda estreita da faixa de frequência, baixa propriedade mecânica e resistência química (YUZCELIK, 2003a, LEE *et al.*, 2006). Com o objetivo de melhorar essas propriedades, estudos em estruturas absorvedoras tem sido realizados no intuito de aumentar a absorção em uma ampla faixa de frequência, minimizar a refletividade (RL) e ser um material de baixo peso (LI *et al.*, 2017, LIN *et al.*, 2016). Essas estruturas tem chamado atenção devido a constante modernização de sistemas de detecção e de equipamentos eletrônicos (ZHOU *et al.*, 2017). Esses sistemas absorvedores podem apresentar dois tipos de configuração: sistema constituído de monocamadas empilhadas e coladas ou sistema em que as monocamadas são separadas por espaçadores com baixa constante dielétrica ou o ar (CHOI & JUNG, 2015).

## CAPÍTULO IV

A utilização de espaçadores baseia-se na estrutura de *Salisbury Screen* (TIAN *et al.*, 2014, ZHOU *et al.*, 2017). Contudo, por serem mais efetivos que o ar, normalmente, utiliza-se como espaçadores, espumas de baixa constante dielétrica que garantem baixo peso específico e grande atenuação. Estudos recentes têm utilizados espumas de poliuretano (PARK *et al.*, 2006, PENG *et al.*, 2018), policloreto de vinila (KIM & LEE, 2009), polimetacrilimida (CHOI *et al.*, 2012), ou, mais recentemente, as espumas estão sendo substituídas por estruturas multifacetadas do tipo *honeycomb* (WANG *et al.*, 2018b, XIE *et al.*, 2016, CHOI & KIM, 2015) que permitem, devido a sua topologia, o confinamento da onda EM no seu interior (BOLLEN *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2018b).

Para as monocamadas, a utilização de ferritas como uma segunda fase dispersa em uma matriz têm sido amplamente estudadas na absorção da onda EM. Essas melhoram a capacidade de absorção da onda EM porque suas propriedades EM combinam satisfatoriamente a permissividade e a permeabilidade o que permite, simultaneamente, perda dielétrica, adequada condutividade e elevada perda magnética. Ademais, as ferritas podem ser utilizadas em aplicações de altas frequências (GHz) (JIANG *et al.*, 2016, APHESTEGUY *et al.*, 2009, PARDAVI-HORVATH, 2000, WU *et al.*, 2008a); tem custo reduzido; possuem grande estabilidade química (LIU *et al.*, 2017, SHAH *et al.*, 2015), e são facilmente incorporadas em matrizes poliméricas (LIU *et al.*, 2008, HUANG *et al.*, 2013, BELAABED *et al.*, 2012). Apesar das ferritas terem sido vastamente estudadas para monocamadas de MARE (AÇIKALIN *et al.*, 2013), poucos são os estudos de sistemas de estruturas absorvedoras multicamadas.

Zhou e seus colaboradores (ZHOU *et al.*, 2013) projetaram uma estrutura cuja montagem consiste de uma primeira camada formada por partículas magnética dispersas em uma matriz polimérica e uma segunda camada constituída de um material de baixa perda dielétrica. Os pesquisadores apresentaram resultados simulados e experimentais e alcançaram, com um sistema de 3,3 mm de espessura, RL em torno de -15 dB. Wei e seus colaboradores (WEI *et al.*, 2012) estudaram duas fibras de ferrita de NiZn empilhadas. Obteve-se uma estrutura com 2 mm de espessura e  $RL \approx -40$  dB em 14 GHz. Nesse estudo, apenas a monocamada apresentou  $RL = -10$  dB. Já Wu e seus colaboradores (WU *et al.*, 2008b) montaram um estrutura do tipo *core-shell* constituindo de carvão de bambu e compósito de epóxi com ferrita de NiZn. Em 7 GHz, o RL obtido da estrutura foi de -14dB, enquanto que para somente o bambu ou somente o compósito, o RL foi,

## CAPÍTULO IV

respectivamente, -2 dB e - 4 dB, verificando, assim, a grande melhora na absorção para a estrutura de dupla camada.

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar a RL de estruturas multicamadas formadas por três monocamadas. As monocamadas foram constituídas de resina epóxi modificada com nanoferritas (nanoferritas de ferro, de níquel e de níquel-zinco) ou foram interpostas por uma camada de espaçador (ar, espuma comercial de poliuretano, e uma estrutura *honeycomb* comercialmente disponível). As propriedades EM das monocamadas foram avaliadas pelo método de linha de transmissão. Além disso, a nanomorfologia das monocamadas foi investigada utilizando SAXS e MET. Utilizando as propriedades EM mensuradas, a sequência de empilhamento das monocamadas com melhor RL foi estimada utilizando a simulação matemática. Finalmente, os sistemas projetados por simulação foram produzidos e caracterizados.

### 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.2.1 Materiais

Para os óxidos de ferro, os sulfatos metálicos ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e outros reagentes ( $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  10% v/v) foram obtidos do Laboratório da Merck e VETEC, respectivamente. Todos os reagentes foram usados sem purificação. Para o polímero, a resina epóxi utilizada foi Epo-Thin a base de bisfenol-A da Buehler®. Para a camada dielétrica foram utilizados o *honeycomb* comercial Hexalite-394T da Hexcel e o poliuretano comercial da Tek Bond.

#### 4.2.2 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro foram preparados através de uma reação hidrotérmica com os seus respectivos sulfatos a 120° C, em um ambiente altamente alcalino e oxidativa. Para o controle das condições da síntese, as reações foram realizadas em um reator isotérmico automatizado de aço inoxidável de 1,2L, acoplado a um coletor de tempo real (RTD) de temperatura (em °C), *pH* e pressão ( em  $\text{kgf/cm}^2$ ), cujo o procedimento está descrito em (DE OLIVEIRA *et al.*, 2017)

Para a síntese, os sais de sulfato foram dissolvidos em 600mL de água a temperatura ambiente e transferidos para um vaso metálico para produzir a solução e seus respectivos

## CAPÍTULO IV

cátions. As soluções foram agitadas a 250 rpm a 80°C por 5 minutos enquanto o reator estava aberto. Quando o sistema atingiu a temperatura de 80° C, 50 mL de uma solução 20 mol/L de NaOH foi adicionada ao recipiente. Em seguida, foi adicionada 50 mL de uma solução de 10% v/v H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em que foi imediatamente fechado e aquecido até uma temperatura de 120 °C. A reação foi realizada isotermicamente por 2 horas. A descrição de cada sal utilizado na síntese está descrita na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Estequiometria dos Sais de sulfato utilizado nas sínteses do óxido de ferro.

Sulfato	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	30.00 g	20.00 g	20.00 g
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	---	---	4.96 g
NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	---	9.46 g	4.73 g

### 4.2.3 Caracterização dos óxidos de ferro

#### 4.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos no modo ATR usando o espectômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum Two<sup>TM</sup> FTIR. Os espectros foram medidos na faixa 4000 a 700 cm<sup>-1</sup>, com 64 varreduras e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3.2 Difração de raios-x

A difração de Raio-X (DRX) dos pós magnéticos foram coletadas usando o difratômetro modelo D8 DaVinci, da Bruker, equipado com radiação CuK $\alpha$ , detector linear de posição LynxEye, filtro de Ni e geometria Bragg-Brentano. As informações foram coletadas entre 10-100° para o 2 $\theta$ , com tempo de exposição de 1 s. A voltagem das medidas utilizada para todas amostras foi de 40kV e corrente de 40mA, a temperatura ambiente.

## CAPÍTULO IV

### 4.3 PROCESSAMENTO DAS MONOCAMADAS

As monocamadas dos compósitos poliméricos a base de ferrita foram processadas através de uma dispersão das ferritas previamente preparadas na resina epóxi da Buehler®, em que foram curadas com catalisador EPO-THIN®. Essas monocamadas quando usadas com as camadas dielétricas utilizadas, elas foram adesivamente coladas ao *honeycomb* comercial Hexalite-394 T da Hexcel e espuma de poliuretano da Tek Bond.

As ferritas foram incorporadas na proporção de 20 e 40% m/m. A nomenclatura das amostras estão de acordo com Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Descrição das monocamadas de ferrita/epóxi

<b>Ferritas %m/m</b>	<b>20%</b>	<b>40%</b>
Epóxi/nome da ferrita	ER/NiZn(20)	ER/NiZn(20)
	ER/Ni(20)	–
	ER/Fe(20)	ER/Fe(40)

Após a polimerização, cada compósito descrito na Tabela 4.2 foram aplicados a uma placa de alumínio com dimensões de 50 x 50 x 1 mm curadas durante 24 horas. A resina epóxi pura também foi preparada no mesmo processo sendo utilizada como referência. Para montagem das multicamadas, todas estruturas foram coladas adesivamente entre si.

#### 4.3.1 Caracterização morfológica das monocamadas

##### 4.3.1.1 Espalhamento de Raios-X de pequeno ângulo (SAXS)

Os ensaios de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). Utilizou um monocromatizador de comprimento de onda do de 1,54 Å. Os dados foram corrigidos para a intensidade de espalhamento parasita produzida pelas fendas de colimação, a sensibilidade não constante da posição do detector de raios-X, a intensidade variável no tempo do feixe síncrotron e as diferenças na espessura da amostra. Para investigar a nanoestrutura de filmes poliméricos, utilizou-se o porta amostra para filmes. As medições do SAXS foram realizadas usando o detector

## CAPÍTULO IV

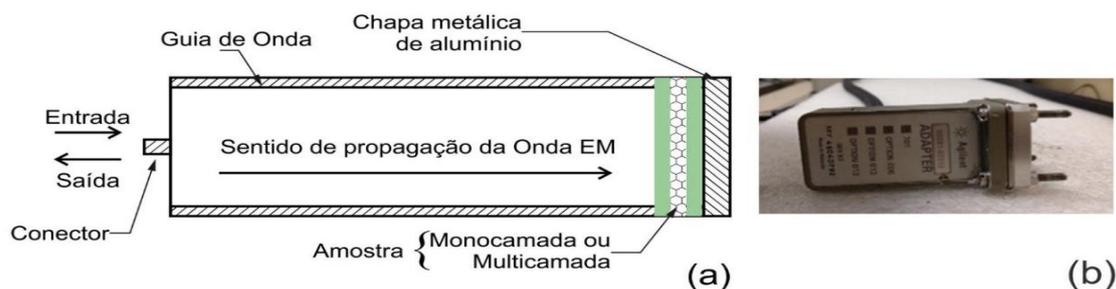
Pilatus 300K (Dectris). Durante as medições, foram utilizadas duas distâncias diferentes do detector a amostra: a Distância A que foi de 3075 mm e a distância B de 878,45 mm.

### 4.3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras também foram investigadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-12 - SpiritBiotwin FEI - 120 kV (contínuo em passos de 10V, de 20V a 120kV), porta-amostras single tilt, software de tomografia, câmara CCD, com resolução de linha: 0,34nm, resolução de ponto: 0,49 nm, aumento: 22x a 300.000X, Cs: 6,3 (aberração esférica) implicando em alto contraste.

### 4.3.2 Caracterização eletromagnética - permissividade ( $\epsilon_r$ ), permeabilidade ( $\mu_r$ ) e refletividade (RL)

A permissividade real ( $\epsilon'$ ), a permissividade imaginária ( $\epsilon''$ ), a permeabilidade real ( $\mu'$ ), e a permeabilidade imaginária ( $\mu''$ ) das monocamadas de ferrita foram mensuradas utilizando-se um analisador de rede vetorial (VNA) modelo PNA-N5230C, 10 MHz – 20 GHz, da Agilent Technologies, banda-X (8,2 a 12,4 GHz) com guia de onda de secção transversal de 23 x 10 mm e o software Agilent 85071 para o cálculo do algoritmo de Nicolson-Ross-Weir (NRW). Além disso, para as monocamadas e para as estruturas multicamadas, a RL foi obtida, conforme configuração da Figura 4.1.



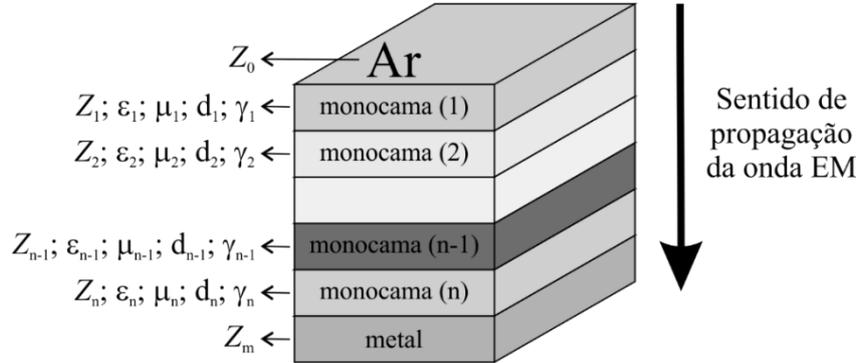
**Figura 4.1** – (a) Esquema Configuração da Medida da Refletividade, (b)

Conector/adaptador.

Para determinar o melhor arranjo das monocamadas, com a maior atenuação e menor RL, as combinações das diferentes estruturas foram calculadas, a partir da medição dos  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$ , de modo a obter-se a refletividade simulada ( $RL_{calc}$ ). Nesse caso, o

## CAPÍTULO IV

modelo matemático baseia-se nas Equações de Maxwell e assume que a onda EM incide normalmente em uma estrutura de monocamadas sobrepostas, conforme Figura 4.2



**Figura 4.2** – Modelo de estrutura de multicamadas.

Por convenção, designa-se a monocamada-1 a primeira interface em contato com o espaço livre e a monocamada-m a placa metálica. Cada uma dessas monocamadas possui espessura específica ( $d$ ) e propriedades eletromagnéticas próprias: permissividade complexa ( $\epsilon_n = \epsilon'_n - j\epsilon''_n$ ), permeabilidade complexa ( $\mu_n = \mu'_n - j\mu''_n$ ). Assumindo que a condutividade é muito baixa, a impedância da  $n$ -ésima camada é dada por (MESHRAM *et al.*, 2004, KIM *et al.*, 1996, FISCHER, 2008, PORT, 2011, KUMAR *et al.*, 2017, FRANCHITTO, 2001), Equações 4.1 a 3.43:

$$Z_{n-1} = K_{n-1} \cdot \frac{Z_n + K_{n-1} \cdot \tanh(\gamma_{n-1} d_{n-1})}{K_{n-1} + Z_n \cdot \tanh(\gamma_{n-1} d_{n-1})} \quad 4.1$$

$$\gamma_{n-1} = \frac{j2\pi f}{c} \cdot \sqrt{\mu_{n-1} \epsilon_{n-1}} \quad 4.2$$

$$K_{n-1} = \sqrt{\frac{\mu_{n-1}}{\epsilon_{n-1}}} \quad 4.3$$

Onde  $Z_{n-1}$  é a impedância na monocamada  $n-1$ ,  $K_{n-1}$  é a impedância da camada  $n-1$ ;  $\gamma_{n-1}$  é a constante de propagação;  $f$  é a frequência;  $c$  é a velocidade da luz;  $\mu_{n-1}$  é a permeabilidade magnética da camada  $n-1$  e  $\epsilon_{n-1}$  é a permissividade elétrica da camada  $n-1$ . Como a última camada é o metal, considerado um condutor perfeito, a impedância  $Z_m$  é igual a zero. Nesse estudo, concentrou-se nos sistemas multicamadas formadas por 3 monocamadas.

## CAPÍTULO IV

A impedâncias das demais monocamadas,  $Z_3$ ,  $Z_2$  e  $Z_1$ , formada pelas resinas epóxi nanomodificadas é determinada a partir das respectivas medidas de  $\epsilon_r$  e de  $\mu_r$  e calculado segundo as Equações 4.1 a 4.3

Finalmente, a partir da impedância da monocamada-1 e o espaço livre calcula-se o coeficiente de reflexão ( $\rho$ ) e o  $RL_{calc}$  da estrutura multicamada, Equações 3.44e 3.45.

$$\rho = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} = \frac{Z_r - 1}{Z_r + 1} \quad 4.4$$

$$RL_{calc}(dB) = 20. \log (|\rho|) \quad 4.5$$

Com valor de  $RL_{calc}$ , estima-se o percentual de EM absorvida ( $E_a$ ), de acordo com a Tabela 4.3.

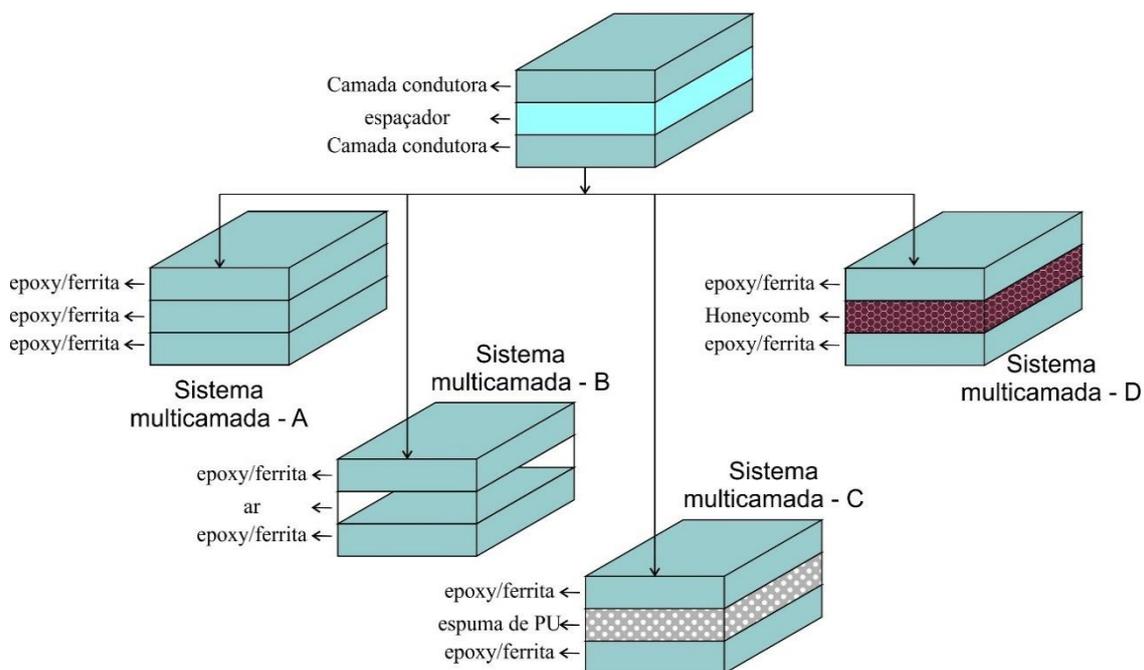
**Tabela 4.3** - Relação da refletividade e percentagem de energia absorvida (adaptado de FOLGUERAS, 2005).

<b>RL (dB)</b>	<b><math>E_a</math> (%)</b>
<b>0</b>	0
<b>-3</b>	50
<b>-10</b>	90
<b>-40</b>	99,99

### 4.3.3 Preparação do sistema de blindagem magnética

As monocamadas foram empilhadas conforme quatro diferentes sistemas multicamadas, Figura 4.3.

## CAPÍTULO IV



**Figura 4.3** – Sistemas multicamadas estudados.

Para efeito de comparação, o Sistema multicamada A é composto, apenas, por monocamadas do compósito de ferrita empilhadas. Já os sistemas multicamadas B, C e D, são formados por duas camadas absorvedoras, separadas pelo espaçador, sendo respectivamente ar, espuma de PU e *honeycomb*.

Após a caracterização das monocamadas, os arranjos dos sistemas de A a D foram simulados conforme Equações 4.1 a 4.5. Para cada sistema, os arranjos com melhor desempenho simulado foram medidos utilizando o método da placa metálica para determinação da  $RL$ , como na Figura 4.1.

### 4.4 RESULTADOS

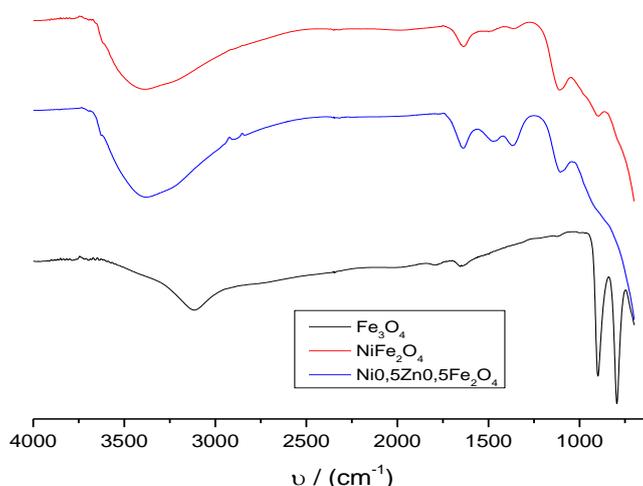
#### 4.4.1 Caracterizações dos óxidos de ferro

A Figura 4.4 ilustra o espectro de FTIR dos óxidos de ferro na faixa de 4000 a 700  $\text{cm}^{-1}$  no modo ATR. As bandas identificadas para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  são em aproximadamente em 3210, 895 e 796  $\text{cm}^{-1}$ , em que estão associado aos estiramentos das ligações O-H do  $\alpha\text{-FeOOH}$  (OU *et al.*, 2008). Os espectros do óxido  $\text{Ni}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  estão aproximadamente em 1464  $\text{cm}^{-1}$ , sendo atribuídos aos modos de vibração de O-H a

## CAPÍTULO IV

estrutura do OH. A água residual adsorvida nas amostras é confirmada pela ligação das moléculas da água ( $\nu$ H-O-H) entre.  $1630-1650\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro do FTIR também mostra a presença de um pico largo em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos estiramentos dos grupamentos da hidroxilas coordenadas nas partículas. A baixa intensidade do pico de M-OH para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sugere que há baixa concentração de M-OH nessa composição. A presença do M-OH resultante da síntese hidrotérmica no ambiente com alto é vantajoso devido a associação a resina epóxi, através dos grupamentos covalentes entre a epóxi e o M-OH (DE OLIVEIRA et al., 2017).



**Figura 4.4** – Espectro de FTIR de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , e  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Os resultados da Difração de Raio-x são apresentados na Tabela 4.4. Observa-se que todos os picos de Bragg no DRX indica baixa cristalinidade. Esse comportamento é comum para óxidos de ferro produzidos em ambientes úmido rico em grupamentos de O-H e sem tratamento térmico (DEY & GHOSE, 2003) A presença desses grupos hidroxilas diminui a mudança de ordenamento dos íons no arranjo do cristal e também podem formar pontes de hidrogênio com a água que contribuem para a diminuição da cristalinidade. Todas as ferritas apresentaram fase espinélio cúbica com os respectivos picos de DRX em aproximadamente  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $57^\circ$  e  $63^\circ$  seus planos atribuídos em (220), (311), (400), (422), (511) e (440).

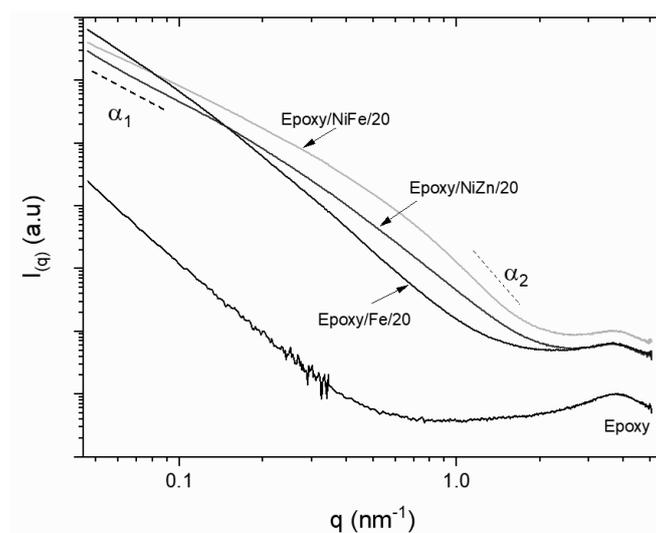
## CAPÍTULO IV

**Tabela 4.4** - Difração de Raios-X dos óxidos de ferro.

Amostra	Fases	Identificação
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	2	Fase 1: Maghemita, tetragonal, $a = 8,33 \text{ \AA}$ , $c = 24,99 \text{ \AA}$
		Fase 2: Ghoetita, ortorrômbica, $a = 9,91 \text{ \AA}$ , $b = 3,01 \text{ \AA}$ e $c = 5,58 \text{ \AA}$
$\text{FeNi-B}$	2	Fase 1: ferridrita hexagonal, $a = 2,96 \text{ \AA}$ e $c = 9,37 \text{ \AA}$
		Fase 2: ghoetita, ortorrômbica, $a = 4,62 \text{ \AA}$ , $b = 9,96 \text{ \AA}$ e $c = 3,02 \text{ \AA}$
$\text{FeNiZn}$	1	Fase 1: Magnetita, cúbica, $a = 8,42 \text{ \AA}$

### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A Figura 4.5 mostra os gráficos de intensidade de espalhamento do SAXs ( $I(q)$ ) em função do vetor de espalhamento ( $q$ ), sendo  $q$  igual a  $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ , onde  $\theta$  é a metade do ângulo do espalhamento.



**Figura 4.5** – Curvas típicas de SAXS para os compósitos de Epóxi/Ferrita para concentração de 20%.

A Figura 4.5 mostra um pico largo em  $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ , o qual está associado com regiões onde a densidade eletrônica difere do bulk, provavelmente, regiões com maior densidade eletrônica, por exemplo, os pontos de ligações cruzadas. Na Figura 4.5 se observa que a intensidade do pico diminui com a introdução das partículas de ferrita, indicando que flutuação da densidade de elétrons no volume passa a ser mais uniformemente distribuída

## CAPÍTULO IV

no bulk, ou seja, apesar de estarem bem distribuídas ao longo da matriz, as partículas interferem na distribuição de carga pré-existent.

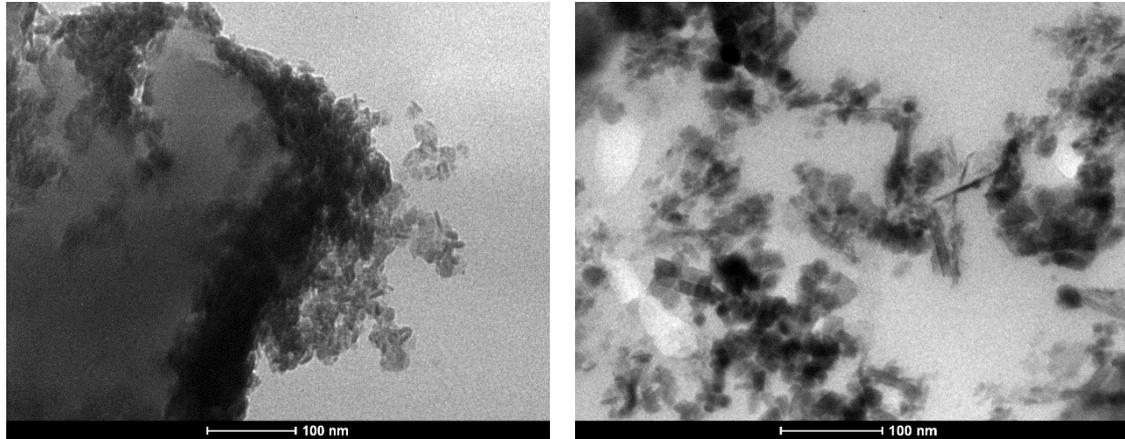
Para a resina pura, o pico largo está associado a distância entre os pontos de maior densidade eletrônica como, por exemplo, os pontos ligação cruzada (SILVA *et al.*, 2011), aproximadamente de 1,56 nm. Para os materiais modificados, não foi observado diferenças relevantes nas posições dos picos, sugerindo que a distância entre os pontos de ligação cruzada preexistentes permanece o mesmo apesar da presença da partícula e indicando a ausência de outro de novos pontos de maior densidade eletrônica surge, ou seja, não existe formação de ligações secundárias entre a cadeia polimérica e a ferrita.

Ademais, na Figura 4.5, duas regiões lineares são observadas. No gráfico log-log a intensidade de espalhamento pode ser descrita pela lei  $I(q) \propto q^\alpha$ . Nesse caso,  $\alpha$  descreve a natureza fractal da partícula e/ou aglomerado. A primeira região, é descrita por  $\alpha_1$ , quando  $q \leq 1 \text{ nm}^{-1}$ , já a segunda região é descrita por  $\alpha_2$ , quando  $q > 1$  com valores altos. No regime  $\alpha_1$ , o espalhamento é dominado pela difração de grandes aglomerados com massa fractal,  $1 \leq \alpha_1 < 3$ , o que revela que os aglomerados de ferrita são formados por uma ramificação, com baixa densidade, de partículas primárias que formam uma rede 3D, aproximadamente um caminho de percolação. Os valores de  $\alpha_1$  para os compósitos de ER/NiZn, ER/Ni e ER/Fe são, respectivamente,  $2,4 \pm 0,2$ ,  $2,3 \pm 0,4$  e  $2,7 \pm 0,1$ . Como aos valores de  $\alpha_1$  para os compostos Epoxy/Fe são mais altos, deve-se assumir que os aglomerados são mais compactos. No segundo regime,  $\alpha_2$ , para qualquer composição, o valor de  $\alpha_2$  é 3,7, nesse caso, a arquitetura fractal observada é a superfície fractal, indicando que a superfície das partículas primárias de ferrita é rugosa. Uma boa aproximação para o tamanho dos objetos pode ser obtida no ponto de intercessão dos dois regimes. Por meio dessa aproximação, o raio de giro das partículas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são estimados em, respectivamente,  $1,4 \pm 0,065 \text{ nm}$ ,  $2,0 \pm 0,237 \text{ nm}$  e  $1,2 \pm 0,001 \text{ nm}$ . Essa diferença de volume pode ser explicada pela força de atração imposta pelo átomo de Zn na estrutura da ferrita, partícula com raio de giro maior que a ferrita de Fe, mas menor que o da ferrita de Ni que experimenta forças de repulsão imposta pelos átomos de Ni na estrutura.

A morfologia também foi investigada por MET. A Figura 4.6 mostra as micrografias das amostras de ER/Ni(20), Figura 4.6 (a), e ER/NiZn(20), Figura 4.6 (b). Observa-se que na Figura 4.6 (a), as nanopartículas estão mais aglomeradas em relação as partículas de NiZn. Já o formato das cargas apresenta-se em forma de bastão, embora

## CAPÍTULO IV

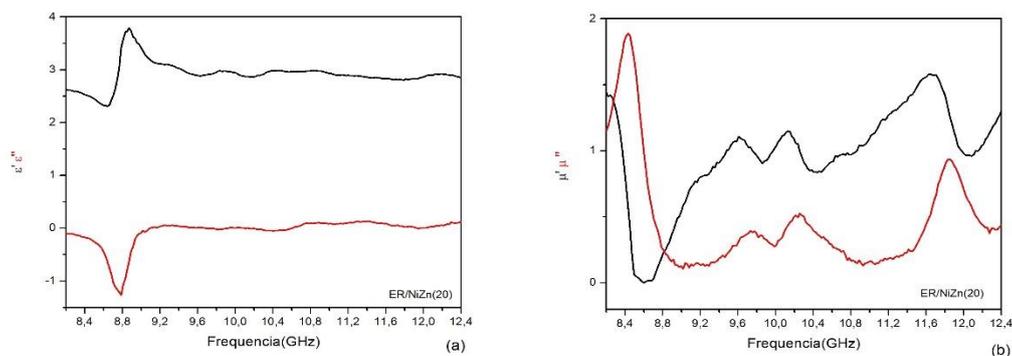
pelos resultados do SAXS não tenha identificado esse formato, uma vez que essa análise realiza o cálculo através da média da região. Verifica-se também pela Figura 4.6 que a estrutura apresentada é a fractal, conforme mostrado nos resultados de SAXS.



**Figura 4.6** - Microscopia Eletrônica de Transmissão: (a)ER/Ni(20) e (b)ER/NiZn(20).

### 4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A Figura 4.7 apresenta os resultados típicos de permissividade complexa ( $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ ), Figura 4.7(a), da permeabilidade complexa ( $\mu = \mu' - j\mu''$ ), Figura 4.7(b), obtido para as amostras modificadas. Sabe-se que a parte real dessas propriedades está relacionada com armazenamento da energia e a componente complexa com a capacidade de dissipação da energia dos absorvedores. Normalmente, os mecanismos de absorção são relatados através dessas propriedades eletromagnética, além das tangentes de perda dielétrica ( $tg\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ) e magnética ( $tg\delta_\mu = \mu''/\mu'$ )(HUANG *et al.*, 2015, HOU *et al.*, 2018).



**Figura 4.7** - Resultados de ER/NiZn(20): (a) Permissividade e (b) Permeabilidade.

## CAPÍTULO IV

Na Figura 4.7(a), os valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  permanecem constante com pequenas flutuações ao longo da banda da frequência estudada, exceto em torno de 8,5GHz que corresponde a um erro de cálculo utilizado no algoritmo de Nicolson-Ross-Weir (NRW) em que há limitação para espessura usada (PEREIRA, 2007). Essas pequenas flutuações estão relacionadas com a habilidade de materiais magnéticos promoverem uma pequena perda dielétrica, conforme observado nos valores de  $tg\delta_\epsilon$  dos materiais mostrados na Tabela 4.5 mostra os resultados dos valores médios das propriedades eletromagnéticas das monocamadas caracterizadas.

**Tabela 4.5** - Resultados dos valores médios das propriedades eletromagnéticas.

Amostra	$d$ (mm)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$tg\delta_\epsilon$	$\mu'$	$\mu''$	$tg\delta_\mu$	$Z_r = \frac{Z_1}{Z_0}$
ER/Fe(20)	0,90	2,82	0,08	0,03	1,12	0,20	0,17	0,17
ER/Fe(40)	1,08	2,57	0,05	0,02	1,34	0,31	0,23	0,14
ER/Ni(20)	1,21	2,89	0,07	0,02	1,27	0,25	0,19	0,21
ER/NiZn(20)	1,03	2,94	0,04	0,01	1,14	0,37	0,32	0,14
ER/NiZn(40)	1,07	3,21	0,11	0,03	1,37	0,32	0,24	0,19

Os valores baixos da  $tg\delta_\epsilon$  podem justificados através dos mecanismos de polarização interfacial devido a existência da interface cargas/matriz; polarização dipolo provocada pela migração dos íons  $Fe^{3+}$  para os sítios A da ferrita que empurra os íons  $Ni^{2+}$  para os sítios B (HUANG *et al.*, 2015).

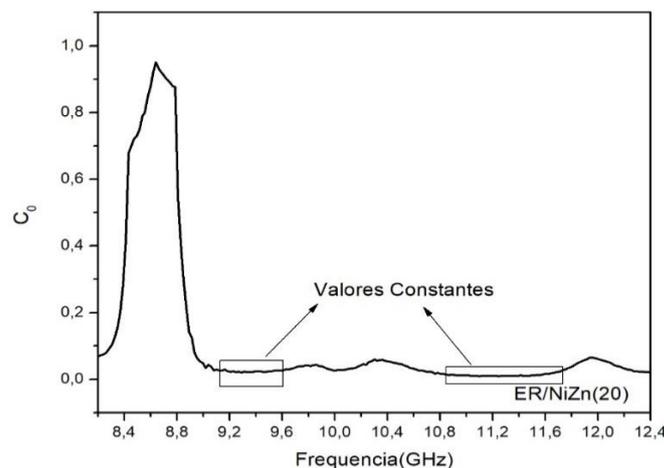
Na Figura 4.7(b), verifica-se que a curva de  $\mu''$  das resinas epóxi modificadas é caracterizada por quatro picos de ressonância. Na região dos picos, a presença das partículas altera a resposta do campo magnético da onda EM quando interage com a resina epóxi e, por isso, os mecanismos de perda magnética são mais perceptíveis nessas regiões. Tal fenômeno desses picos podem ser explicados pelo mecanismo ressonância magnética provocada pela interação das cargas com campo magnético (CHEN *et al.*, 2004, TRIPATHI *et al.*, 2015, LIU *et al.*, 2017). Outro mecanismo que pode provocar a perda magnética é o efeito da corrente *Eddy Current* (PEYMANFAR & RAHMANISAGHIEH, 2018, LUO *et al.*, 2017) em que a energia é dissipada através da corrente induzida gerada pelo campo magnético (PHAN *et al.*, 2016), sendo expressada pelo coeficiente de perda *Eddy Current*,  $C_0$ , Equação 4.6.

## CAPÍTULO IV

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2}f^{-1} = \frac{2\pi\mu_0\sigma d}{3} \quad 4.6$$

Onde  $\mu_0$ ,  $\sigma$  e  $d$  são respectivamente permeabilidade no vácuo, condutividade e espessura da amostra.

Quando  $C_0$  é constante em função da frequência, esse mecanismo da corrente é o que domina a perda magnética. A Figura 4.8 mostra o  $C_0$  em função da frequência da amostra ER/NiZn(20). Observa-se que há quatro de ressonância em 8,8, 9,8,10,4 e 12 GHz e duas regiões em que  $C_0$  é constante, entre 9-9,6 GHz e 10,8-11,6 GHz. Assim, pode-se afirmar que nas regiões onde ocorres os picos de ressonância o mecanismo que predomina a perda magnética é a ressonância magnética e nas regiões em que  $C_0$  é constante, a perda é causada pela *Eddy Current*.

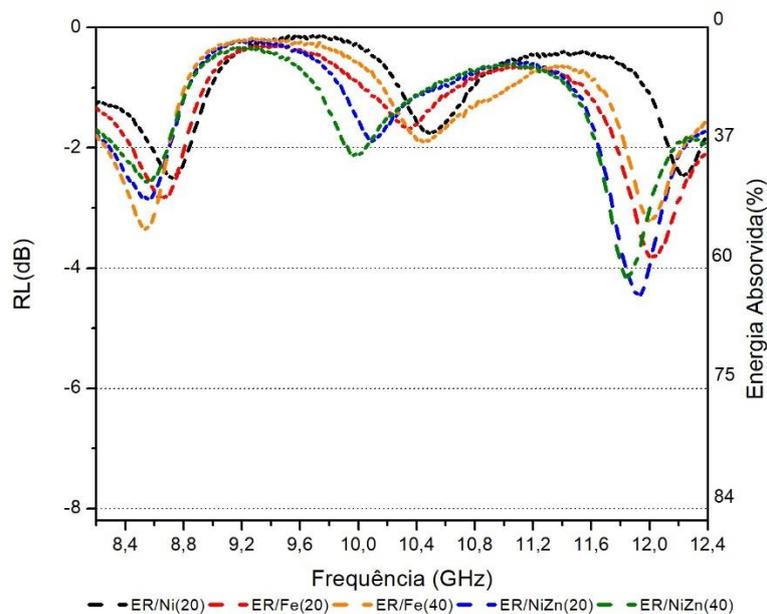


**Figura 4.8** - Valores de  $C_0$  em função da frequência do composto de ER/NiZn(20).

Como as cargas introduzidas são partículas magnéticas, a permeabilidade complexa é a propriedade que melhor expressa a perda magnética e maior parte da absorção da onda EM é provocada por essa propriedade, conforme os valores de  $tg\delta_\mu$  na Tabela 4.5. Assim, no presente trabalho para o design dos sistemas de blindagem eletromagnética, as propriedades de  $\mu''$  e  $tg\delta_\mu$  são as mais relevantes.

Os resultados de RL das monocamadas são apresentados na Figura 4.9.

## CAPÍTULO IV



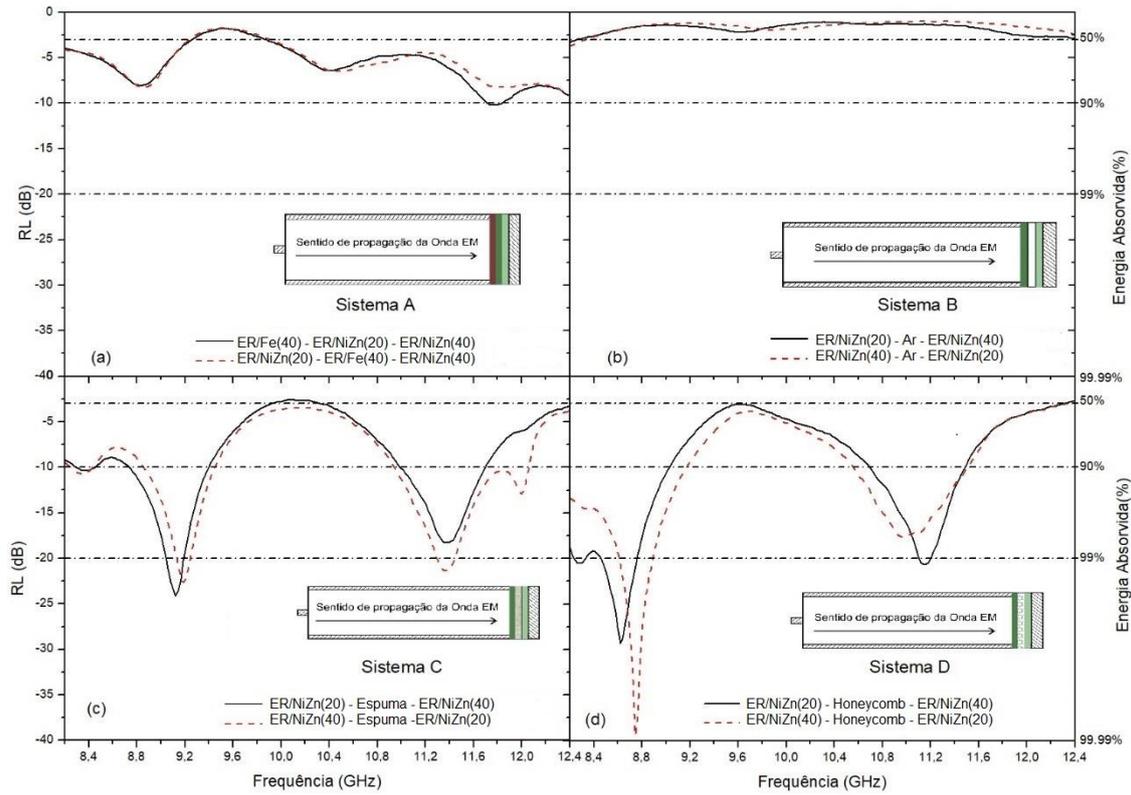
**Figura 4.9** - Resultados de  $RL$  das monocamadas.

A Figura 4.9 apresenta três picos de ressonância em, aproximadamente, 8,5, 10 e 12 GHz para cada monocamada apresentada, observando que na média os resultados são semelhantes. Dessas amostras, a monocamada de ferrita que apresentou o maior percentual de absorção foi a ER/NiZn(20), com  $RL$  de - 4,4 dB em 12 GHz, correspondendo  $E_a = 65\%$ . Verifica-se que a introdução do íon  $Zn^{2+}$  à ferrita de níquel, melhora as propriedades elétricas e magnéticas do composto, conforme pode ser visualizado Figura 4.6, pois apresentou melhor dispersão de carga na matriz, uma vez que modifica a magnetização espontânea, tornando-as favoráveis para aplicações em altas frequências, exibindo alta permeabilidade magnética e alta resistência elétrica (CARDOSO, 2011).

### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS ABSORVEDORAS

Na Figura 4.10 as curvas são caracterizadas por três picos de ressonância,  $f_1$  a  $f_3$ . Na Tabela 4.6 estão descritas as propriedades eletromagnéticas dos diferentes sistemas multicamadas estudadas, A a D. Nessa tabela, são apresentados os valores experimentais dos arranjos que, a partir da simulação, apresentaram os menores  $RL_{calc}$ , Equação 4.5, indicando maior absorção da onda EM.

## CAPÍTULO IV



**Figura 4.10** – Resultados medidos de RL: (a) Sistema A, (b) Sistema B, (c) Sistema C e (d) Sistema D.

## CAPÍTULO IV

**Tabela 4.6** - Denominação, configuração dos sistemas multicamadas e resultados de RL.

Sistema	Configuração	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
		$f_1$ (GHz)	RL (dB)	$f_2$ (GHz)	RL (dB)	$f_3$ (GHz)	RL (dB)
A	ER/Fe(40) – ER/NiZn(20) – ER/NiZn(40)	8,83	-8,05	10,40	-6,42	11,79	-10,20
	ER/NiZn(20) – ER/Fe(40) – ER/NiZn(40)	8,55	-8,27	10,44	-6,49	12,4	-9,15
B	ER/NiZn(20) – Ar – Er/NiZn(40)	8,20	-3,31	9,58	-2,16	12,40	-2,91
	ER/NiZn(40) – Ar – ER/NiZn(20)	8,20	-3,74	9,88	-1,96	12,40	-2,40
C	ER/NiZn(20) – Espuma – ER/NiZn(40)	9,12	-24,15	-	-	11,39	-18,29
	ER/NiZn(40) – Espuma – ER/NiZn(20)	9,18	-22,62	-	-	11,37	-21,39
D	ER/NiZn(20) – Honeycomb – ER/NiZn(40)	8,62	-29,66	-	-	11,14	-20,68
	ER/NiZn(40) – Honeycomb – ER/NiZn(20)	8,74	-39,40	-	-	10,97	-17,66

## CAPÍTULO IV

A configuração das camadas dos sistemas A a D se baseia da esquerda para a direita: a camada descrita mais esquerda é a que está em contato com ar, a monocamada 1, conforme Figura 3.28, e a última camada mais à direita é a monocamada n, que está em contato com o metal. Por exemplo, para o Sistema A, a ER/Fe (40) é a monocamada 1 e a ER/NiZn(40) é a monocamada n., e assim para as demais camadas.

Na Figura 4.10, para o Sistema A na Figura 4.10(a), confeccionados apenas com as camadas de ferrita, observa-se valor médio de  $RL \approx -5$  dB. Para esses sistemas, os três picos de ressonância ocorrem em 8,4 GHz, 10,4 GHz e 12,2 GHz. A posição e os valores dos picos encontram-se descritos na Tabela 4.6. Comparando-se os resultados multicamadas com os descritos na Figura 4.9, verifica-se que o  $RL$  aumentou, em relação às monocamadas, correspondendo a um aumento considerável na absorção da energia da onda EM. Na Figura 4.10(a), ainda para o Sistema A, os dois arranjos apresentados apresentam pico em  $\sim 12$  GHz com  $RL$  de  $-10,20$  dB ( $E_a = 90,49\%$ ) e  $-8,20$  dB ( $E_a = 84,97\%$ ), indicando que sequência de montagem é importante, mesmo quando o sistema é confeccionado apenas com as monocamadas de ferrita.

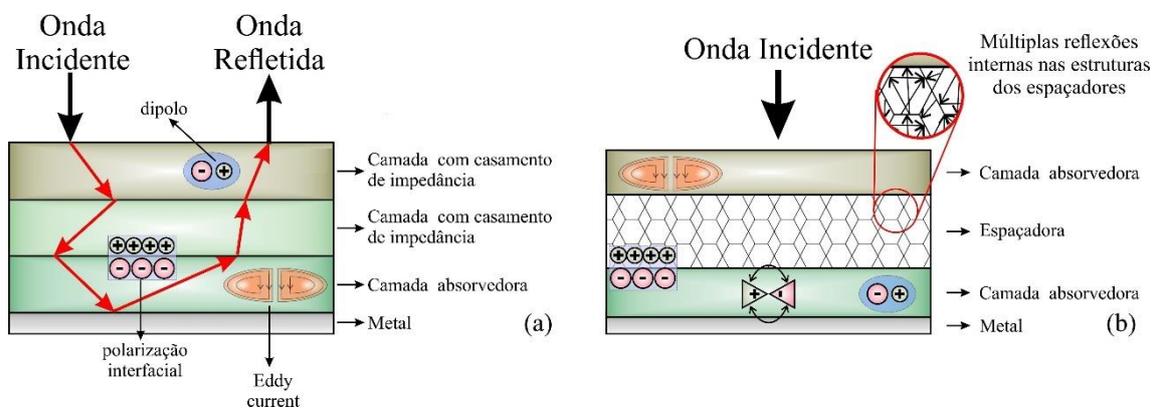
Para o Sistema-B, Figura 4.10(b), o ar entre as duas monocamadas de ferrita, não houve ganho em relação as monocamadas e verifica-se que o sistema proporcionou resultado semelhante aos da Figura 4.9, sem significativa alteração da  $RL$ . No pico  $\sim 12$ GHz, a monocamada de ER/NiZn(20),  $RL \approx -4,4$  dB apresenta atenuação superior aos arranjo descrito na Figura 4.10 com com  $RL \approx -2,91$ dB. Indicando que esse sistema de montagem não é vantajoso.

Na Figura 4.10(c), Sistema-C, cujo o espaçador é a espuma de PU, o arranjo ER/NiZn(20) – Espuma – ER/NiZn(40), apresenta em 9,12 GHz  $RL \approx -24,15$  dB, representando  $E_a > 99,6\%$ . Enquanto, na Figura 4.10(d), Sistema-D, cujo espaçador é o *honeycomb*, o arranjo ER/NiZn(40)– Honeycomb – ER/NiZn(20), em 8,75 GHz, obteve um de  $RL \approx -39,83$  dB,  $E_a \approx 99,99\%$ . Entretanto, observa-se que esse mesmo arranjo, na região de 11 GHz, apresentou um  $RL \approx -17,89$  dB, correspondendo a  $E_a \approx 98\%$ , ou seja, o melhor desempenho médio de todos os arranjos nessa região da frequência. Esse resultado pode ser justificado através da teoria do casamento de impedância que minimiza a reflexão na interface e permite a penetração do sinal EM no interior do material, assim o valor de  $Z_r$  de ER/NiZn(40) é maior que ER/NiZn(20), como mostra na Tabela 4.5, fazendo com que o resultado de ER/NiZn(40)– Honeycomb – ER/NiZn(20), ter sido o melhor. Com isso, consegue-se verificar não só a importância do espaçador

## CAPÍTULO IV

entre as camadas, mas também região de frequência de atenuação, e a sequência de montagem das multicamadas.

Esses resultados obtidos para o sistema com espaçador podem ser justificados pelos mecanismos de polarização interfacial e dipolo, ressonância magnética e *Eddy Current* provocadas pela ferritas e a dispersão das cargas na matriz conforme Figura 4.6. Ademais, outro mecanismo gerado pela espuma e *honeycomb* que promovem multireflexões internas da onda EM geradas no interior células desses materiais. Essas cavidades conseguem confinar a onda em seu interior e conseqüentemente provocam ainda atenuação do sinal (FENG *et al.*, 2016b), Figura 4.11.



**Figura 4.11** – Mecanismos de absorção da onda eletromagnética incidente nos sistemas multicamadas.

A Tabela 4.7 lista resultados de estruturas absorvedoras com três camadas. A tabela compara os resultados obtidos no presente trabalho e três sistemas adicionais reportadas na literatura. Os sistemas são comparados em termos de composição, da espessura das monocamadas,  $d$ , da espessura total,  $d_T$ , e do  $RL$ , em uma pico de frequência específico,  $f$ . Na tabela MWNT, NF, PU e CFRP referem respectivamente a: nanotubo de carbono de parede múltiplas, negro de fumo, poliuretano e epóxi impregnado com carbono.

## CAPÍTULO IV

**Tabela 4.7-** Propriedades de estruturas absorvedoras encontradas na literatura de tripla camada.

<b>Amostra</b>	<b><math>d</math>(mm)</b>	<b><math>d_T</math>(mm)</b>	<b><math>RL</math>(dB)</b>	<b><math>f</math>(GHz)</b>	<b>Ref</b>
<b>Sistema A</b>	1/1/1	3	-10	12	trab
<b>Sistema C</b>	1/4/1	6	-24,15	9,12	trab
<b>Sistema D</b>	1/4/1	6	-39,83	8,75	trab
<b>0,15wt%MWNT/6,6wt% MWNT/0,5wt% MWNT</b>	3/0,2/2,5	5,7	-22,5	12	(CHOI & JUNG, 2015)
<b>0,9%wt MWCNT/Honeycomb/ 0,9%wt MWCNT</b>	0,3/3/2,2	5,51	-27	14	(KHURRAM <i>et al.</i> , 2016)
<b>5wt%NF/PU/CFRP</b>	0,7/11,5/0,7	12,5	-30	10,5	(PARK <i>et al.</i> , 2006)

## CAPÍTULO IV

Comparando com os resultados encontrados na literatura de estruturas absorvedoras contendo três camadas, o presente trabalho desenvolveu um potencial material absorvedor, com ampliação da banda de absorção em uma espessura muito menor que a descrita na literatura.

### 4.8 CONCLUSÃO PARCIAL

Diferentes nanocompósitos de ferrita em uma matriz de epóxi foram projetados para utilização em estruturas absorvedoras multicamadas. Nanopartículas foram sintetizadas por reação hidrotérmica, essas, caracterizadas por DRX, revelaram estruturas contendo fases da ferrita Magnetita e Goetita( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ferridita e goetita ortorrômbica ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), magnetita ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). As nanopartículas foram incorporadas na resina epóxi comercial da Buehler obtendo-se monocamadas de 1mm de espessura. As monocamadas, caracterizadas por SAXS, são formadas por aglomerados de ferrita ramificado com uma estrutura fractal com uma superfície rugosa. Nos aglomerados, os tamanhos aproximados de cada partícula de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram estimados em, respectivamente,  $1,4 \pm 0,065$  nm,  $2,0 \pm 0,237$  nm e  $1,2 \pm 0,001$  nm. Já a nanomorfologia por MET mostra que as ferritas contendo somente Ni estão mais aglomeradas em relação as de NiZn. A caracterização eletromagnética de cada monocamada auxiliou a justificar os mecanismos de perda provocada pelas cargas. Os valores de  $tg\delta_e$  podem ser justificados através dos mecanismos de polarização interfacial devido a existência da interface cargas/matriz; polarização dipolo provocada pela migração os sítios A e B da ferrita. Já os de  $\mu''$  mostram três picos que representa o mecanismo de ressonância magnética. Além disso, o mecanismo *Eddy current* também provocou a perda magnética através das regiões constantes representada no gráfico da constante de perda em função da frequência. O RL das monocamadas foi medido em guia de onda da Banda-X. A monocamada com melhor desempenho foi a ER/NiZn(20). Dois sistemas de estruturas multicamadas (monocamadas empilhadas e com espaçador) foram estudados O empilhamento foi estimado na simulação matemática da refletividade através do princípio do casamento de impedância das monocamadas. O sistema de monocamadas empilhadas obteve o melhor resultado em 12 GHz com 90% de energia absorvida. O sistema contendo ar não foi eficiente sem apresentar ganho em relação as monocamadas. Os sistemas contendo os espaçadores com PU e *Honeycomb* apresentaram os melhores resultados. O arranjo ER/NiZn(20) – Espuma – ERi/NiZn(40) apresentou em 9,12 GHz  $RL \approx$

## CAPÍTULO IV

$-24,15 \text{ dB}$  , representando  $E_a > 99,6\%$  e o arranjo ER/NiZn(40) – Honeycomb – ER/NiZn(20), em 8,75 GHz, obteve um de  $RL \approx -39,83 \text{ dB}$  ,  $E_a \approx 99,99\%$ . Assim, o presente trabalho desenvolveu um potencial material absorvedor, com ampliação da banda de absorção em uma espessura muito menor que a descrita na literatura.

### 4.9 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e Financiadora de Estudos e Pesquisas (FINEP) pelo suporte financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS, Campinas, Brasil) pelas medidas de Raios-X a baixo ângulo (SAXS).

## CAPÍTULO V

### 5 SISTEMAS MULTICAMADAS DE COMPÓSITOS A BASE DE CARGAS CARBONOSAS

#### ANÁLISE SINÉRGICA DOS COMPÓSITOS DE NF E GF EM ESTRUTURAS MULTICAMADAS ABSORVEDORAS DE RADAR

Tamara Indrusiak<sup>1,2\*</sup>, Iaci M. Pereira<sup>1</sup>, Ketly Pontes<sup>2</sup>, Elaine P. Lopes<sup>3</sup>, Antônio C. C. Migliano<sup>4</sup>,  
Bluma G. Soares<sup>2,3</sup>

- 1- Centro Tecnológico do Exército, Av. Das Américas, 28705, Guaratiba, Rio de Janeiro, RJ
- 2- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ
- 3- Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ
- 4- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos, SP

#### RESUMO

Este trabalho avaliou influência de um híbrido (HB) de poli (Fluoreto de Vinilideno) (PVDF), modificado com negro de fumo (NF) e grafite (GF), 3% m/m nas propriedades absorvedoras eletromagnéticas em estruturas sanduíches. Os materiais foram processados e prensados a uma temperatura de 220°C, obtendo placas de 20x20 cm e 1 mm de espessura. Análise de infravermelho mostram a presença das fases do PVDF  $\alpha$  e  $\beta$  (piezoelétrica). A morfologia foi estudada por MEV, ilustrando uma morfologia do PVDF/HB com as cargas mais dispersas, enquanto PVDF/NF foi a mais aglomerada. A permissividade e permeabilidade das monocamadas foram medidas na Banda X (8,2-12,4GHz), exibindo valores próximos para todos os compósitos. A partir desses parâmetros, estudou os mecanismos de absorção (polarização, condutividade, impedância, espessura e tangente de perda) e calculou-se a refletividade (RL), com composição híbrida com melhor desempenho, com RL= -11 dB ( $E_a = 92\%$ ) em 8,5 GHz. Em seguida, o RL de duas estruturas multicamada de 20x20 cm (PVDF/GF-Honeycomb-PVDF/NF e PVDF/HB-Honeycomb-PVDF/HB) foram medidas no arco NRL. A estrutura PVDF/HB-Honeycomb-PVDF/HB teve o melhor RL= -12 dB ( $E_a = 94\%$ ) em banda larga. Acredita-se que o efeito sinérgico do negro de fumo e do grafite proporcionam uma melhor absorção da onda eletromagnética.

## CAPÍTULO V

### 5.1 INTRODUÇÃO

Desenvolvimento de dispositivos eletrônicos operando em alta frequência contribuem para o aumento de interferência eletromagnética, que pode causar danos ambientais e humanos. Além disso, as milhares de aplicações de materiais absorvedores de radiação de microondas nestes aparatos, tanto para fins militares quanto civis, corroboram para estudos na melhora do desempenho desses (PEYMANFAR & RAHMANISAGHIEH, 2018). Na área militar, os materiais absorvedores, dispositivos eletrônicos, encontram emprego em tecnologia furtiva a qual permite que plataformas de combates fiquem invisível em uma batalha em campo. Equipamentos militares podem ser um objeto de fácil detecção por Sistemas Radares quando o metal é a sua base de construção. Como o progresso nesses sistemas de vigilância tem ocorrido velozmente por meio de transmissores de ampla faixa de potência o desenvolvimento da tecnologia furtiva torna-se componente essencial para a sobrevivência de sistema de armas, como aeronaves, navios de guerra, mísseis e carros blindados (KIM & LEE, 2009) (KOLANOWSKA *et al.*, 2018).

Para atender as propriedades necessárias a fim de promover a melhora na absorção da onda eletromagnética (EM), na última década, diversos tipos de compósitos usando materiais carbonosos (nanotubo de carbono (CHOI & JUNG, 2015), negro de fumo (XIE *et al.*, 2016) e grafite expandido (ZHANG *et al.*, 2016)), materiais magnéticos (ferritas de NiZn e magnetita (IDRIS *et al.*, 2016)), ou sistemas híbridos (ZHANG *et al.*, 2014b, CRESPO *et al.*, 2014b, FENG *et al.*, 2016a) têm sido desenvolvidos por vários métodos. Entretanto, devido aos desafios enfrentados na tecnologia furtiva, esses compósitos têm apresentado diversas restrições: estreita faixa de absorção, grande espessura, baixas propriedades mecânica e até mesmo corrosão (PANWAR *et al.*, 2015b). Para superar essas limitações, pesquisas recentes têm-se concentrado em estruturas absorvedoras sanduíches, para promover não só a maior absorção da onda EM e amplificação da faixa de atenuação, mas também a melhoria nas propriedades mecânica e resistência à corrosão (PEYMANFAR & RAHMANISAGHIEH, 2018). Além disso, essas estruturas multicamadas devem ser leves, de baixo custo, finas e facilidade de processamento (WANG *et al.*, 2018a).

Essas estruturas são baseadas nos absorvedores de *Salisbury Screen* (SINGH *et al.*, 2018a), as quais são formadas por um espaçador dielétrico como, por exemplo, um estrutura tipo *honeycomb* entre duas monocamadas absorvedoras (SANTONI *et al.*,

## CAPÍTULO V

2016). A vantagem dessa arquitetura é que células hexagonais do *honeycomb* tem a capacidade de confinar a onda EM em seu interior promovendo o cancelamento de fases da onda EM e permitindo a absorção dessa energia (FENG *et al.*, 2016b). Khurram e seus colaboradores (KHURRAM *et al.*, 2016) estudaram estruturas multicamadas formadas por monocamadas de resina epóxi modificada com fibra de vidro e nanotubo de carbono (NTC) intercaladas por *honeycomb*. Os pesquisadores avaliaram a refletividade de 2 a 18 GHz pelo método do espaço livre. Na pesquisa variou-se a concentração do NTC (0,3; 0,6; 0,9; 1,2 e 1,5%) e a espessura da primeira monocamada (0,3; 0,4 e 0,5 mm) camada em contato com o ar, obtiveram uma estrutura com -10dB com 0,9NTC e espessura de 0,3mm da primeira camada.

Xie et al (XIE *et al.*, 2016) também analisaram a propriedades absorvedores de estruturas multicamadas e *honeycomb*. No estudo, um *honeycomb* de gesso, preenchidos com negro de fumo (NF) 0,3; 0,6 e 0,9% e faceado com papel de *honeycomb* impregnado de NF com espessura total de 7mm. A refletividade foi investigada pelo método do Arco NRL com RL em 4,5GHz de -24 dB para 0,9% de NF, promovendo assim, uma forte absorção da onda EM devido as múltiplas reflexões que ocorrem no interior das células recobertas com NF. Com isso, observa-se que estruturas sanduíches tem sido estudadas, mas poucos estudos sobre o efeito sinérgico de compósitos de com cargas de negro de fumo e grafite nessas multicamadas absorvedoras de Radar

O presente estudo tem por objetivo estudar o efeito sinérgico dos compósitos contendo cargas carbonosas em estruturas multicamadas absorvedoras de radiação eletromagnética. As monocamadas foram produzidas com fluoreto de polivinilideno (PVDF) modificadas com negro de fumo (NF), grafite expandido (GF) e híbridos destes dois materiais. As monocamadas foram interpostas por uma estrutura *honeycomb* comercialmente disponível. Nesse trabalho, as cargas carbonosas foram escolhidas entre materiais comercialmente disponíveis e pela facilidade de processamento e afinidade com a matriz. Além disso, em trabalhos anteriores, do grupo de pesquisa identificou no PVDF, por suas propriedades absorvedoras, um material com potencial para aplicação em tecnologia furtiva. A morfologia das monocamadas teve objetivo de avaliar a dispersão e interação das cargas na matriz foram investigadas por espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) A permissividade e a permeabilidade complexa foram obtidas pelo método de linha de transmissão, de modo a avaliar a influência de cada propriedade obtida na absorção da onda EM. Os resultados

## CAPÍTULO V

foram utilizados para calcular a impedância ( $Z_{in}$ ), a refletividade ( $RL$ ), tangente de perdas ( $tg\delta_\epsilon$ ) de cada monocamada e a simulação do RL variando a espessura. Além disso, a fim de verificar a efetividade do polímero condutor, a condutividade foi mensurada. Finalmente, estruturas sanduíches foram montadas e o  $RL$  medido através do método do Arco NRL.

### 5.2 TEORIA DA REFLETIVIDADE

Para o entendimento de um material absorvedor, é necessário o conhecimento das propriedades absorvedoras. Quando a energia da onda EM ( $E_{EM}$ ) incide sobre um material, ela pode ser refletida ( $E_r$ ), absorvida ( $E_a$ ) ou transmitida ( $E_t$ ) (PHANG *et al.*, 2004), Equação 5.1.

$$E_{EM} = E_r + E_a + E_t \quad 5.1$$

A  $E_r$  consiste na energia refletida na superfície do material e nas múltiplas reflexões da onda no interior do material; a  $E_a$  está ligada ao calor gerado no interior do material por meio da interação da onda EM com a estrutura molecular e eletrônica do material, gerando a dissipação da energia incidente em calor. A  $E_t$  é a energia transmitida através do material.

A absorção da onda EM pode ser maximizada por dois métodos. O primeiro método é ajustando a matriz polimérica. Modificando sua microestrutura, como a presença de cargas, interferindo na espessura da camada, na concentração e distribuição dos poros, no design de estruturas em forma de multicamadas, (GAO *et al.*, 2016, PANWAR *et al.*, 2015b). Enquanto o segundo é modificando os parâmetros EM de permissividade complexa ( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ) e permeabilidade complexa ( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ), uma vez que a partir desses parâmetros consegue-se modificar a performance do material absorvedor (MENG *et al.*, 2018, PEYMANFAR & RAHMANISAGHIEH, 2018). Os valores reais da permissividade e da permeabilidade estão associados ao armazenamento das energias elétrica e magnéticas, respectivamente, já as componentes complexas estão com a dissipação da energia provocado pelos mecanismos de perda, quantificado pelas tangentes dielétrica ( $tg\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$ ) e magnética ( $tg\delta_\mu = \mu''/\mu'$ ) (HUANG *et al.*, 2015).

## CAPÍTULO V

A partir de  $\epsilon_r$  e  $\mu_r$ , calcula-se a impedância ( $Z_{in}$ ) e a refletividade ( $RL$ ) do material, Equações 5.2 e 5.3:

$$Z_{in} = j \sqrt{\left(\frac{\mu_r}{\epsilon_r}\right)} \tanh \left[ \left(\frac{2 \pi f d}{c}\right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad 5.2$$

$$RL \text{ (dB)} = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad 5.3$$

sendo  $f$ ,  $d$ ,  $c$  e  $Z_0$ , respectivamente, a frequência, a espessura, a velocidade da luz e a impedância no espaço livre ( $Z_0 = 377 \Omega$ ).

A Tabela 5.1 correlaciona a refletividade e o percentual de  $E_a$ , eficiência de absorção. A eficiência de absorção avalia a capacidade do material em absorver a energia da onda EM. Idealmente, um material absorvedor possui  $RL < -10\text{dB}$  ( $E_a > 90\%$ ) (DAS *et al.*, 2015).

**Tabela 5.1** – Relação entre refletividade e a percentagem de energia absorvida (adaptado de FOLGUERAS, 2005).

<b><math>RL</math> (dB)</b>	<b><math>E_a</math>(%)</b>
<b>-1</b>	20,57
<b>-3</b>	50,00
<b>-5</b>	68,38
<b>-10</b>	90,00
<b>-20</b>	99,00
<b>-40</b>	99,99

Para obtenção de um material absorvedor efetivo deve-se objetivar: minimizar o  $RL$ , promover o casamento de impedância ( $Z_{in}/Z_0 \approx 1$ ) por meio de valores baixos e próximos de  $\epsilon_r$  e  $\mu_r$ , impedindo, assim, que a onda EM seja refletida na interface (PANWAR *et al.*, 2015b); e maximizar as perdas dielétricas e magnéticas (ZHANG *et al.*, 2016).

A perda dielétrica é promovida por meio dos mecanismos condutividade, pela polarização e pela relaxação (HUO *et al.*, 2009). A condutividade ocorre pela movimentação dos elétrons livres no interior do material; e a polarização pode ser a

## CAPÍTULO V

interfacial e/ou dipolo. A polarização por dipolo ocorre normalmente devido a existência de defeitos e grupos residuais, que na presença do campo elétrico, formam um dipolo. Já a polarização interfacial, associada a relaxação, ocorre quando existe uma interface. Em um nanocompósito, por exemplo, a polarização pode ocorrer na interface entre a matriz polimérica e a carga, ou em uma estrutura multicamada a polarização interfacial ocorre na interface entre as monocamadas (HOU *et al.*, 2018).

A perda magnética, por sua vez, é promovida pela presença de cargas magnéticas. Ela ocorre devido a ressonância magnética e a perda por *Eddy current* (LIU *et al.*, 2017). A ressonância é devido a ressonância natural das cargas magnéticas e o efeito *Eddy current* ocorre devido a presença do campo magnético que geram corrente induzida (LUO *et al.*, 2017).

### 5.3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 5.3.1 Materiais

O PVDF (Solef 6010) foi adquirido da Solvay; já o NF (Vulcan XC 72) com uma área superficial de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  foi fornecido pela Cabot; e GF com uma área superficial de  $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e densidade de  $1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  foi fornecida pela Nacional de Grafite S. Por último, um *honeycomb* (Hexalite-394T) foi adquirido da Hexcel.

#### 5.3.2 Preparação das misturas

As misturas foram preparadas em um reômetro de torque (Brabender) equipado com rotores de roller, trabalhando a  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  e 60 rpm. Primeiramente, o PVDF foi introduzido na câmara do reômetro e processado durante 2 minutos. Em seguida, as cargas foram adicionadas e a mistura foi processada por outros 8 minutos. As proporções e a nomenclatura utilizadas nesse artigo estão descritas na Tabela 5.2.

## CAPÍTULO V

**Tabela 5.2** – Composição misturas envolvendo PVDF e diferentes cargas.

<b>PVDF</b> (% m/m)	<b>Cargas</b> <b>Condutoras</b>	<b>Concentração</b> (% m/m)	<b>Nomeação</b>
<b>100</b>	-	0	PVDF
<b>97</b>	Negro de Fumo	3	PVDF/NF
<b>97</b>	Grafite Expandido	3	PVDF/GF
<b>97</b>	Híbrido	3	PVDF/HB

Após o processamento as misturas foram moídas em um moinho de facas. Posteriormente, secadas à 60°C durante 48 h. Para obtenção das monocamadas, placas com 20 cm de lado e 1 mm de espessura foram prensadas na prensa da marca M. S. Mistura a 200°C utilizando dois ciclos de pressão o primeiro com 5 T, o segundo com 3 T. A consolidação ocorreu sob pressão, sem aquecimento, durante 6 min. Para a montagem das multicamadas, foram coladas adesivamente entre si.

### 5.3.3 Caracterização dos compósitos

#### 5.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises dos espectros de infravermelho de amostras dos filmes foram obtidas no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo iS50 FT-IR, fabricado pela Thermo Scientific. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando um cristal ATR de diamante e 32 varreduras.

#### 5.3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia foi analisada através do microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3, com uma aceleração de voltagem de 20 KV. As amostras foram criogenicamente fraturadas e recobertas com uma fina camada de ouro para evitar o acúmulo de carga elétrica gerada durante a irradiação e para melhorar o contraste.

## CAPÍTULO V

### 5.3.3.3 Condutividade de corrente alternada (AC)

As propriedades dielétricas e a condutividade de corrente alternada (AC), foram obtidas com o auxílio de um analisador de impedância e ganho de fase de da Solartron, modelo 1260, acoplado à interface dielétrica de modelo 1296 e porta amostra de seção circular. As amostras foram preparadas em forma de disco e analisadas na faixa de frequência de  $10^{-1}$  Hz a  $10^6$  Hz, com voltagem de 5V.

### 5.3.3.4 Propriedade Eletromagnéticas

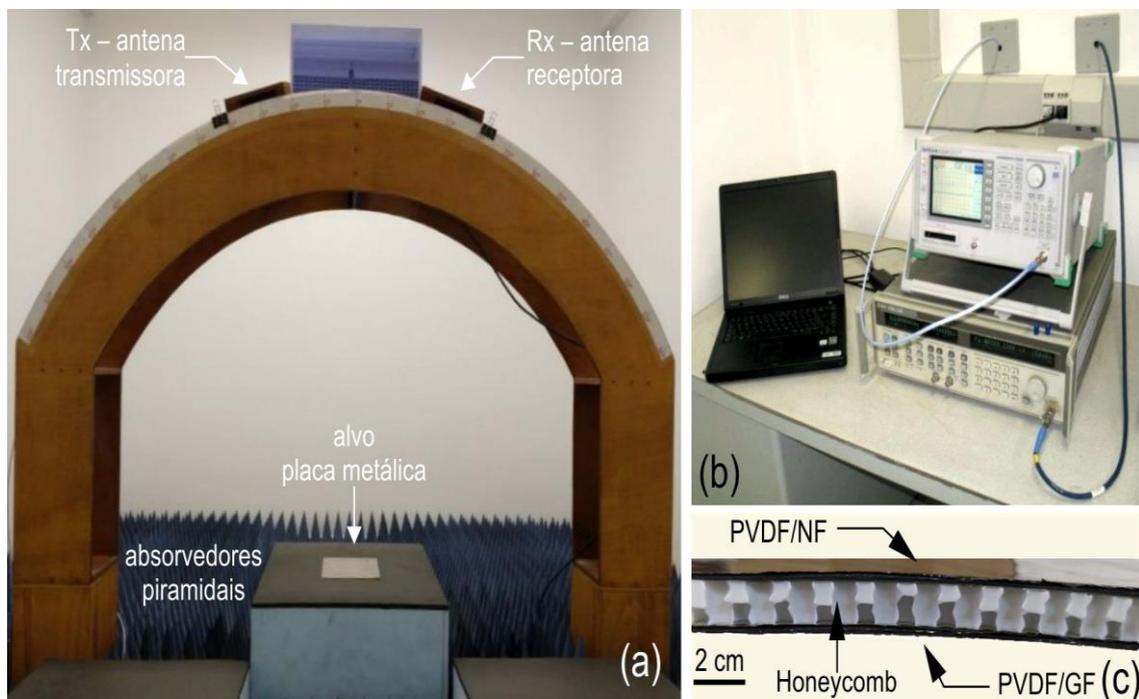
As propriedades eletromagnéticas foram medidas utilizando-se um analisador de rede vetorial (VNA) modelo PNA-L modelo N5231A, 300 kHz – 13,5 GHz, da Agilent Technologies. No estudo utilizou-se a configuração para guia de onda na faixa de frequência da Banda-X (8,2 a 12,4 GHz) com secção transversal de 23 mm x 10 mm. De modo a reduzir ou remover erros das as medições, o sistema foi calibrado, utilizando-se o kit de calibração, X11644A - WR90 da Agilent Technologies, de duas portas para Banda-X (8,2 GHz -12,4 GHz). Com o software Agilent 85071 foram calculadas a permissividade real ( $\epsilon'$ ), a permissividade imaginaria ( $\epsilon''$ ), a permeabilidade real ( $\mu'$ ), e a permeabilidade imaginaria ( $\mu''$ ). As medidas são baseadas em modelos de precisão, utilizando-se o algoritmo de Nicolson-Ross-Weir (NRW). A partir desses parâmetros obteve-se a impedância, refletividade calculadas e simuladas variando a espessura de cada monocamada conforme Equações 5.2 e 5.3.

### 5.3.3.5 Refletividade

A refletividade foi medida no Arco NRL, Figura 5.1(a), na Banda-X. Os equipamentos utilizados foram: gerador de sinais Agilent, modelo 83752A (0,01 GHz a 20 GHz), potência até 30 dBm; analisador de espectro Anritsu, modelo MS 2668C Spectrum Analyzer (9 kHz a 40 GHz) com interface GPIB e Centronics; 2 antenas tipo corneta *double rigid*, 2 GHz a 18 GHz, uma transmissora (Tx) e outra receptora (Rx); absorvedores piramidais para evitar que reflexões não sejam da amostra sob teste interfiram na medida; 2 cabos coaxiais Huber-Suhner com frequência de operação até 26,5 GHz; microcomputador portátil marca DELL, modelo Latitude 110L com software

## CAPÍTULO V

de aquisição de dados *Spectre* (Anritsu); conversor GPIB-USB-HS da National Instruments, GPIB Controller USB 2.0, Figura 5.1(b). Uma das estruturas multicamadas estudadas, PVDF/NF–Honeycomb–PVDF/GF é apresentada na Figura 5.1(c).



**Figura 5.1** – (a) Arco NRL: antenas e placa metálica (b) Gerador de sinais Agilent (83752A), analisador de espectro Anritsu e (c) Estrutura multicamada montada.

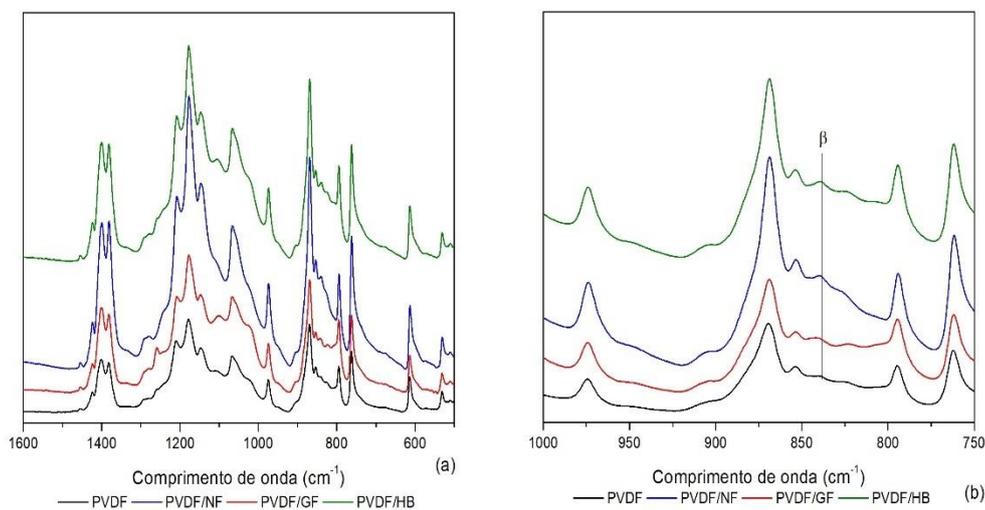
A técnica do arco NRL é baseada na medida da refletividade efetiva no espaço livre em grandes amostras de 20 X 20 cm. O sistema consiste de um arco de madeira equipado com duas antenas, Tx e Rx, colocadas a uma angulação e distância da amostra conforme Figura 5.1(a). Na antena Tx, conecta-se um gerador de sinais de microondas e na Rx um analisador de espectro. Inicialmente, realiza-se a medida sobre uma placa metálica em que antena Tx emite um sinal na direção dessa e parte dele é refletido e capturado pela antena Rx. Em seguida, as medidas do material a ser ensaio são feitas. A eficiência de absorção ou atenuação que o material apresenta é obtido pela diferença do sinal medido pela placa metálica e do material ensaiado.

## CAPÍTULO V

### 5.4 RESULTADOS

#### 5.4.1 FTIR

A Figura 5.2 apresenta os espectros de FTIR das monocamadas estudadas.



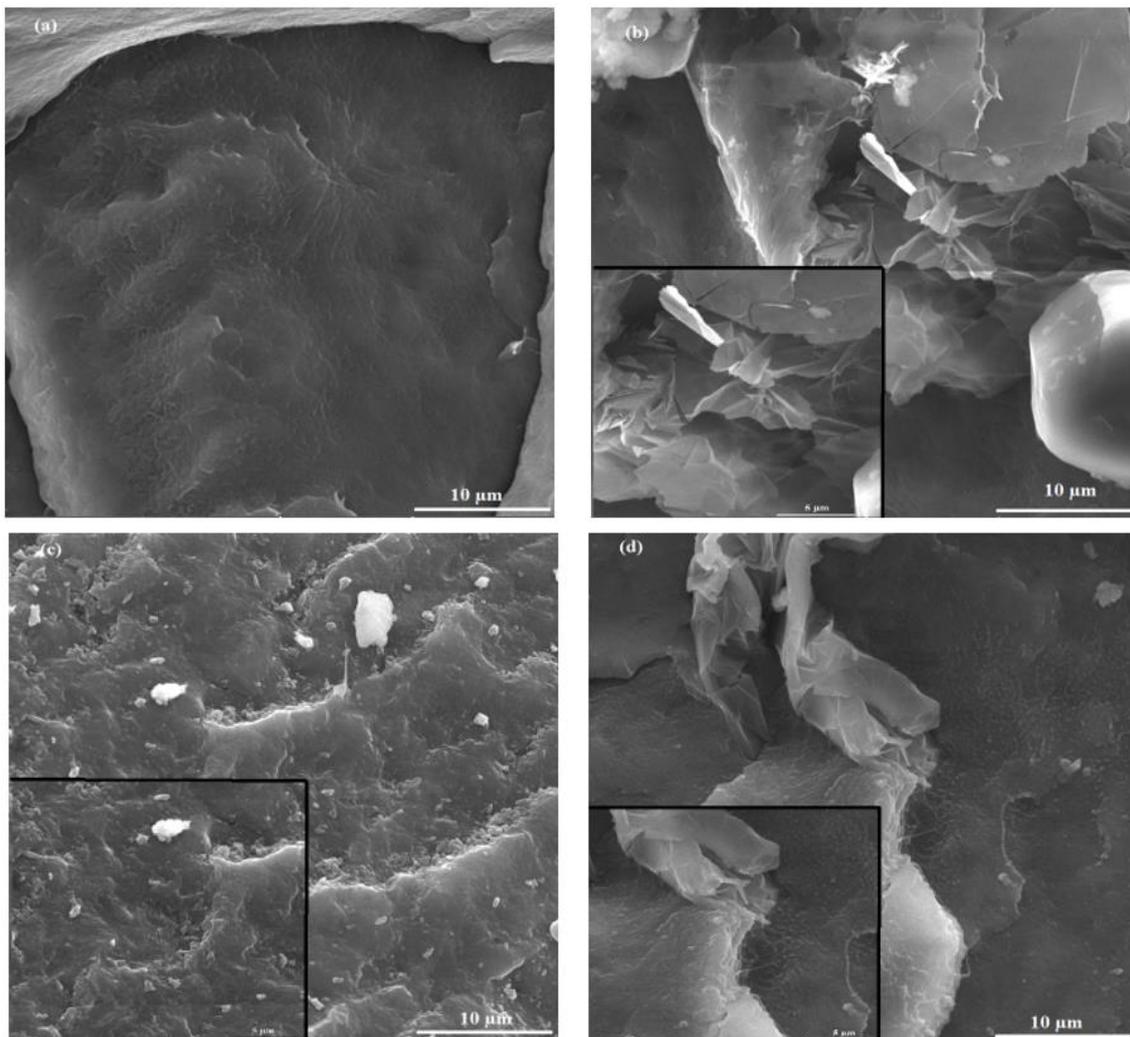
**Figura 5.2** – FTIR compósitos à base de PVDF.

Na Figura 5.2(a),  $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ , nenhuma diferença significativa em relação ao PVDF não modificado é observada, não havendo mudanças consideráveis nos deslocamentos dos picos e diminuição na intensificação dos picos correspondentes à fase alfa. Para todos os materiais, é observado um discreto do pico em torno de  $839\text{ cm}^{-1}$ , que é característico de fase beta, Figura 5.2(b).

## CAPÍTULO V

### 5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 5.3 mostram os resultados de MEV para monocamadas estudadas.



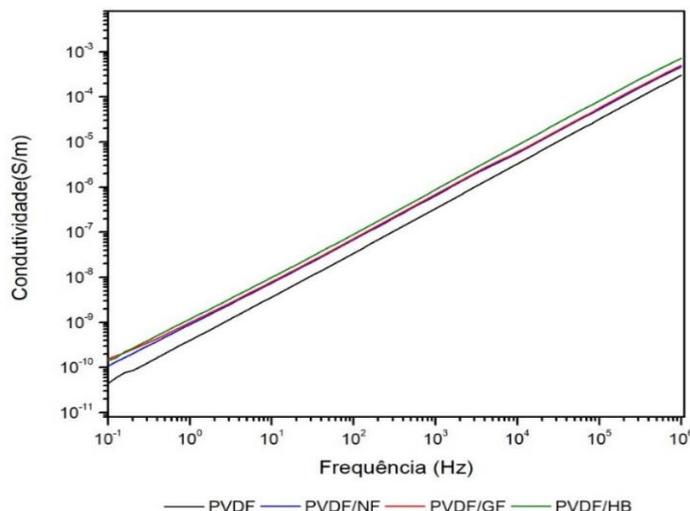
**Figura 5.3** – Micrografia de MEV de :a) PVDF, b) PVDF/GF, c) PVDF/NF e d)PVDF/HB.

A Figura 5.3 (a) mostra a microestrutura do PVDF não modificado. Consegue-se observar, para o PVDF/GF, Figura 5.3(b), em algumas regiões, as placas de grafite pouco dispersas na matriz. Para o PVDF/NF, Figura 5.3 (c) verifica-se a presença do NF em formato de esferas. Contudo, em algumas regiões observa-se pequenos aglomerados de NF. A Figura 5.3(d) mostra a microestrutura híbrida, verifica-se placas de GF interconectando o NF. Além disso, verifica-se que o NF está mais disperso em relação a Figura 5.3 (b).

## CAPÍTULO V

### 5.4.3 Condutividade

A Figura 5.4 apresenta os valores de condutividade das amostras analisadas.



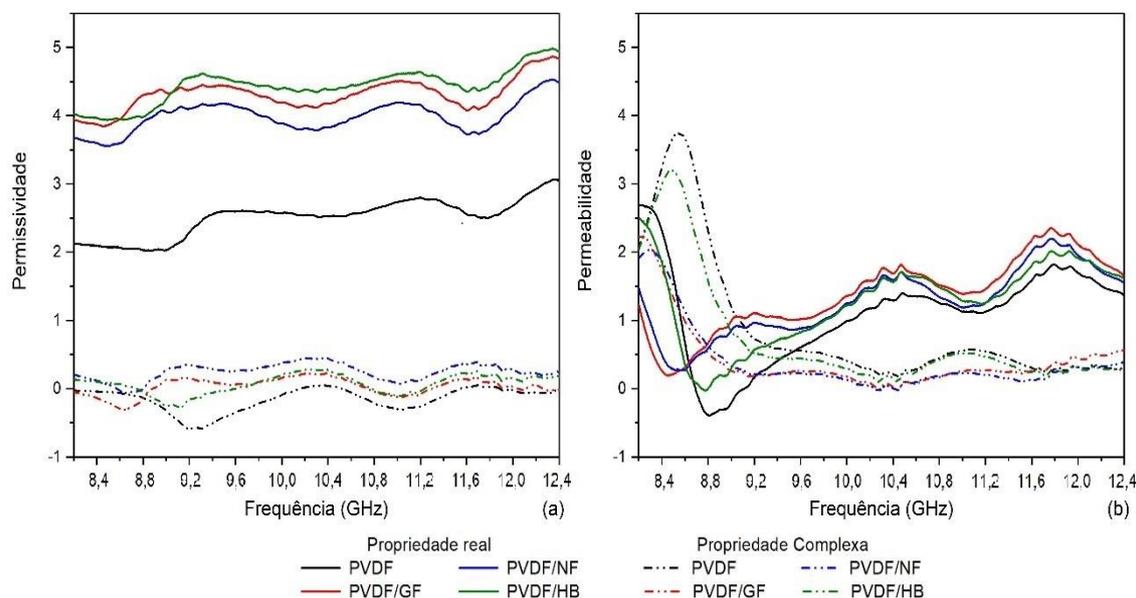
**Figura 5.4** – Condutividade AC dos compostos à base de PVDF.

A sobreposição das curvas indica comportamento similares para as amostras de PVDF/NF e PVDF/GF. Acima de 10 Hz, o comportamento do híbrido supera os demais materiais. Contudo, quando  $f \leq 10^{-4}$  Hz, os valores dos compostos são semelhantes independentemente da carga adicionada. Os reduzidos valores de condutividade podem ser justificados pelo baixo teor de carga introduzido na matriz polimérica, bem como pela baixa condutividade do NF e GF utilizados, não conseguindo formar o caminho condutor no polímero. Apesar dos resultados terem sido baixos, em relação a um polímero condutor, são adequados para a propriedade de absorção da onda EM, tendo em vista que quando energia incide sobre o material, irá gerar uma corrente de condução, consequentemente, os elétrons livre das cargas irão “saltar” entre os vazios existentes no polímero ou mesmo entre as partículas carbonosas, podendo ser gerada uma condutividade local, conforme constatado em (LIU *et al.*, 2015). Assim, esse caráter condutor é necessário promover absorção. Entretanto, se a condutividade for muito elevada, haverá grande interação da componente elétrica da onda EM com a carga/matriz do composto, resultando maior reflexão na interface ar-absorvedor, prejudicando a capacidade furtiva do material.

## CAPÍTULO V

### 5.4.4 Propriedade eletromagnéticas

As medidas de permissividade e permeabilidade na Banda-X (8,2 - 12,4 GHz) são apresentadas na Figura 5.5.



**Figura 5.5** – Propriedades de permissividade e permeabilidade real e complexa das monocamadas dos compósitos de PVDF na Banda-X.

A Tabela 5.3 apresenta a média dos resultados propriedades de permissividade e permeabilidade real e complexa.

**Tabela 5.3** – Propriedades de permissividade e permeabilidade, média dos resultados.

Amostra	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\mu'$	$\mu''$
<b>PVDF</b>	2,51	0,16	1,08	0,88
<b>PVDF/GF</b>	4,31	0,03	1,38	0,42
<b>PVDF/NF</b>	3,98	0,25	1,27	0,38
<b>PVDF/HB</b>	4,43	0,07	1,27	0,72

Verifica-se que os valores das propriedades reais são semelhantes, Figura 5.5(a), já os valores complexos de alguns materiais embora apresente valores um pouco maiores em relação a outros, os valores estão bem próximos, podendo ser justificada pelo tipo de mistura, interação matriz-carga, distribuição e tamanho das partículas e condutividade.

## CAPÍTULO V

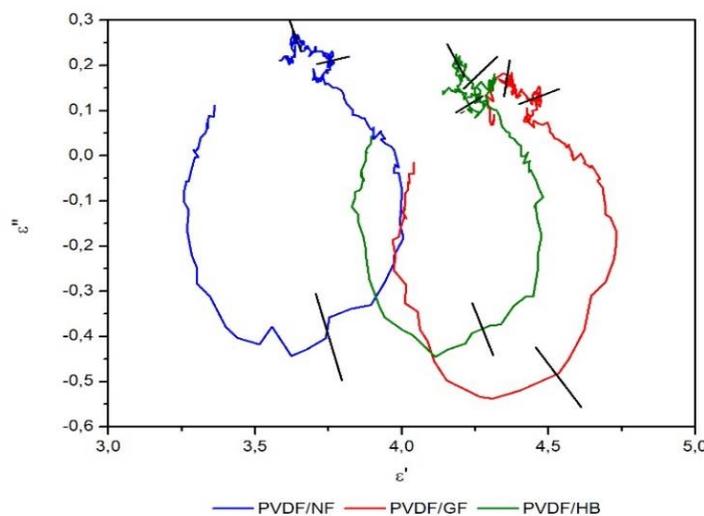
Pela Figura 5.5(a), na média, os resultados de permissividade real do PVDF/HB são ligeiramente superiores. Para a permissividade complexa, PVDF/NF apresenta melhores resultados. Observa-se que as pequenas flutuações ao longo das curvas de PVDF/NF e PVDF/GF, curvas vermelhas e azuis, são semelhantes ao longo da frequência estudada, correspondendo a pequenas ressonâncias dielétricas (ZHANG *et al.*, 2014a).

Esses valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  podem ser justificados devido as polarizações interfacial e dipolo de provocada em carga e na matriz polimérica, conforme relatado em (QIAO *et al.*, 2016). Associada a polarização, existe o processo de relaxação dielétrica, explicado através do modelo Relaxação de Debye (QUAN *et al.*, 2017). De acordo com esse modelo, a polarização induzida por alguns dipolos em resposta ao campo EM externo aplicado sofre uma relaxação exponencial devido a flutuações térmicas quando o campo é removido. Esse modelo pode ser descrito através dos semicírculos de Cole-Cole de acordo com a Equação 5.4

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad 5.4$$

Em que  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_\infty$  são respectivamente as permissividades estacionária e constante ótica dielétrica no limite da alta frequência (LIU *et al.*, 2016).

Com isso, plotou-se de  $\epsilon''$  versus  $\epsilon'$ , Figura 5.6, a fim de identificar as Relaxações de Debye.

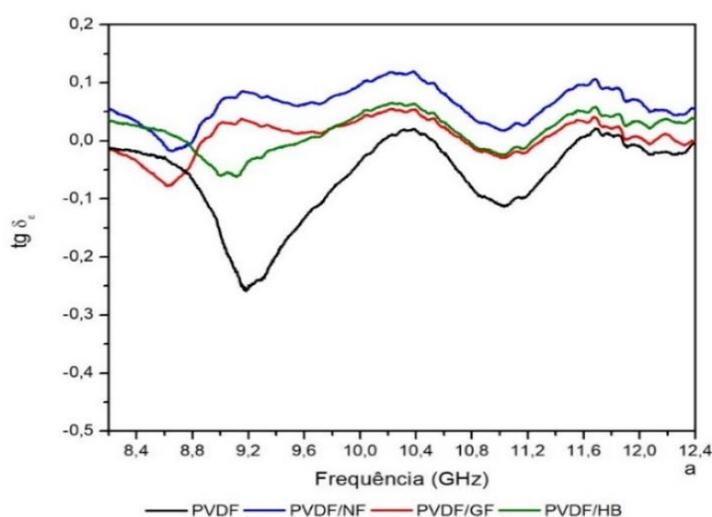


**Figura 5.6-** Curva de Cole-Cole dos compostos de PVDF.

## CAPÍTULO V

A Figura 5.6 apresenta as curvas obtidas a partir de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ . Os traços em preto na figura representam os semicírculos de Cole-Cole. Cada semicírculo indica corresponderá a relaxação de Debye. Observa-se que para as duas curvas de PVDF/NF e PVDF/GF apresenta três semicírculos, indicando que a relaxação corresponde as polarizações dipolo, interfaciais entre a matriz polimérica/cargas e carga/carga. Já para o PVDF/HB apresenta quatro semicírculos, correspondendo as relaxações acima citadas além da polarização na interface entre NF/GF.

A tangente de perda é apresentada na Figura 5.7.

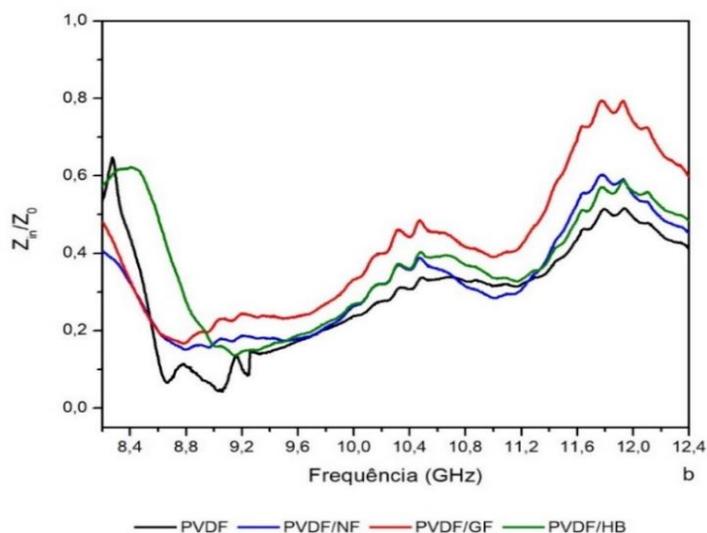


**Figura 5.7** – Tangente de perda dielétrica das monocamadas dos compostos de PVDF.

Devido aos valores médios maiores para  $\epsilon''$ , PVDF/NF apresenta valores médios de  $tg\delta_\epsilon$ , Figura 5.7. Para os nanocompostos, as curvas  $tg\delta_\epsilon$  apresentam aspecto semelhante exceto pela banda entre 8,2 e 9,6 GHz presente apenas no polímero não modificado e na composição híbrida.

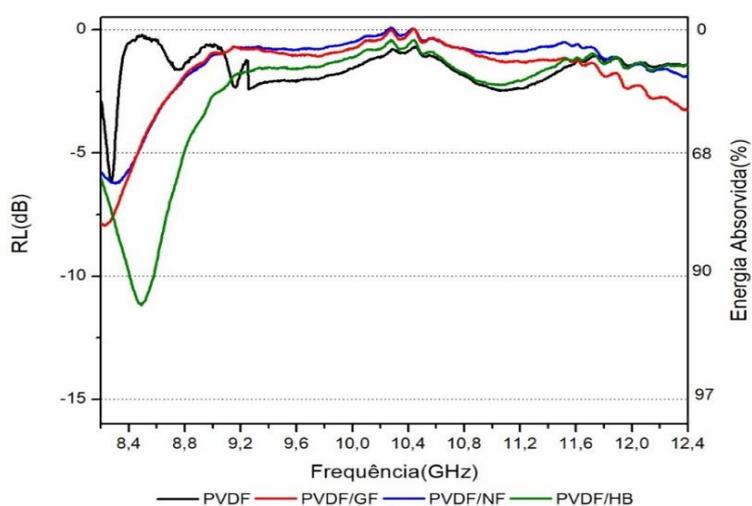
A relação entre  $Z_{in}$  e  $Z_0$  é apresentada na Figura 5.8.

## CAPÍTULO V



**Figura 5.8** – Impedância relativa dos compósitos de PVDF.

A relação de  $Z_{in}/Z_0$  avalia o casamento de impedância entre o ar e o material. Assim, quanto a relação se aproxima de 1, melhor é o casamento de impedância, e, conseqüentemente, maior a facilidade do material para absorver a onda EM e a energia não ser refletida na interface. Observa-se que para frequências elevadas,  $\geq 9,6$  GHz, PVDF/GF apresenta maiores valores. Contudo, para frequências menores,  $\leq 9,6$  GHz, a composição PVDF/HB apresenta melhores resultados. A RL (dB), obtida através do cálculo das Equações 5.1 e 5.2, é apresentada na Figura 5.9.



**Figura 5.9** – Refletividade das monocamadas dos compósitos a base de PVDF.

## CAPÍTULO V

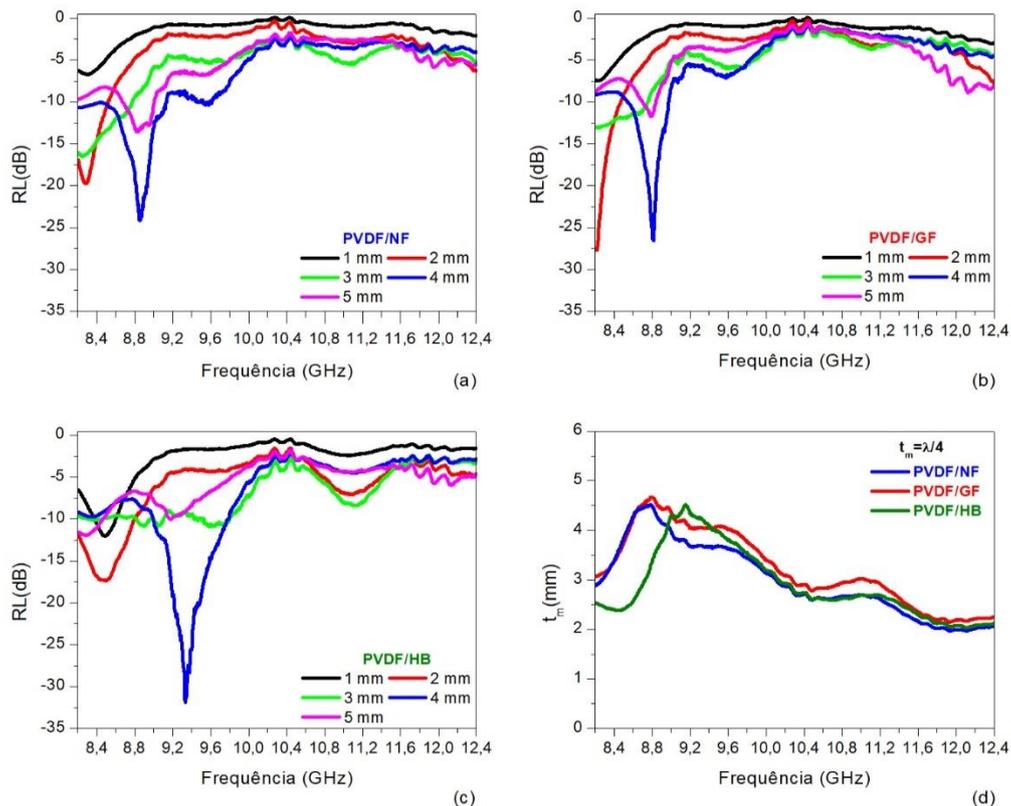
Observa-se pela Figura 5.9, em 8,5 GHz, PVDF/HB apresenta a melhor eficiência de blindagem,  $E_a \cong 92\%$ . A estreita banda de absorção pode ser justificada pelo maior valor de condutividade, observada na Figura 5.4, e, principalmente, pelo melhor casamento de impedância, Figura 5.8. Correlacionando com essa figura, verifica-se que os picos de maior RL corresponde ao da relação  $Z_{in}/Z_0$ . Indicando que melhor o casamento de impedância melhor a absorção da onda EM no material. Além disso, pela Figura 5.6, o PVDF/HB apresentou mais relaxações associadas ao maior número polarizações interfaciais devido a interface das cargas GF/NF, fazendo com que também aumenta a absorção, conforme foi constatado por Ni e seus colaboradores (NI *et al.*, 2015) e Du e seus colaboradores (DU *et al.*, 2017), quanto maior o número de polarizações interfaciais, mais favorável ao aumento da absorção.

Ademais, além da propriedade analisada anteriormente, também avaliou a influência da espessura na absorção. Simulou-se o RL variando a espessura, a partir nos resultados obtidos de permissividade e permeabilidade real e complexa. Essa simulação é baseado na teoria do cancelamento de fase que ocorre em  $\lambda/4$  (PANG *et al.*, 2019, HUANG *et al.*, 2015). Esse modelo relaciona a espessura com uma frequência específica a partir da Equação 5.5.

$$t_m = \frac{c}{4f\sqrt{|\epsilon_r||\mu_r|}} \quad 5.5$$

Essa teoria explica que quando uma onda EM incide sobre um material absorver, um percentual será absorvido pelo material dissipando na forma de calor, outra parte será refletida na interface ar-absorvedor e outra parte irá penetrar no material, alcançando a outra interface metal-absorvedor e será refletida totalmente em direção a interface ar-material. Quando essas duas energias refletidas tiverem uma diferença de fase de  $180^\circ$ , ocorrerá o cancelamento de fase da energia refletida total, promovendo um outro mecanismo de absorção da onda EM. Isso irá ocorrer quando a espessura do material for  $t_m = \lambda/4$  (LIU *et al.*, 2016, WANG *et al.*, 2012, SINGH *et al.*, 2018b). Com isso esse modelo explica a relação do pico do RL com a espessura do absorvedor. A Figura 5.10 (a), (b) e (c) apresenta os resultados da simulação do RL variando a espessura de 1 a 5 mm dos compósitos de PVDF, bem como a variação da espessura com a frequência analisada Figura 5.10(d).

## CAPÍTULO V

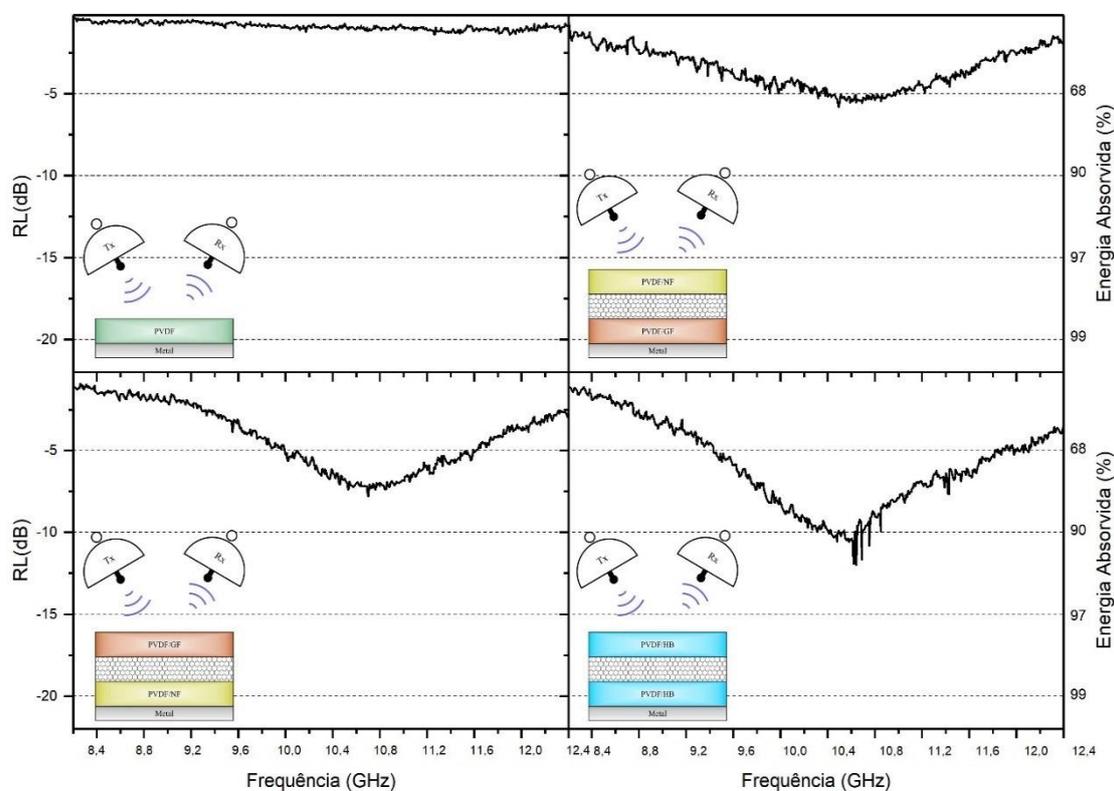


**Figura 5.10-** Resultados das simulações do RL variando a espessuras de 1 a 5 mm de : (a) PVDF/NF, (b)PVDF/GF e (c) PVDF/HB . (d)  $t_m = \lambda/4$  em função da frequência.

De acordo com Figura 5.10(a), (b) e (c) e correlacionando com a espessura  $t_m$ , observa-se que a frequência dos picos do RL estão próximas das espessuras correspondente na Figura 5.10(d). Em algumas espessura, há a presença de dois picos de RL, sendo justificada pela variação do  $t_m$ , em diferentes frequência, apresenta a mesma espessura, como para o PVDF/NF com 4 mm, apresentam picos em 8,8 e 9,6 GHz, correspondendo aproximadamente na cura da Figura 5.10 (d). Além disso, a simulação apresentou uma espessura ótima de absorção, em que ao aumentar a espessura a absorção melhora, e acima dessa diminui. No caso, a de 4 mm foi a espessura ótima de análise para todas amostras, apresentando  $E_a > 99\%$ . Com isso, a simulação do RL e o modelo de cancelamento da Equação 5 estão com boa concordância com a frequência específica, demonstrando que o efeito do cancelamento pode ocorrer caso a espessura utilizada fosse de 4 mm. Entretanto, a escolha da espessura de 1 mm foi feita baseado no objetivo desse trabalho em obter uma estrutura multicamada leve, caso usasse de 4 mm, não teria esse efeito.

## CAPÍTULO V

Os resultados das medidas da refletividade das estruturas de 20x20 cm no Arco NRL são apresentadas na Figura 5.11



**Figura 5.11** – Resultados de atenuação das estruturas multicamadas: (a) monocamada de PVDF, (b) PVDF/NF–Honeycomb–PVDF/GF, (c) PVDF/GF–Honeycomb–PVDF/NF e (d) PVDF/HB–Honeycomb–PVDF/HB.

Os três sistemas multicamadas investigados foram projetados para avaliar o efeito sinérgico do nanocompósito híbrido em relação as outras monocamadas quando as mesmas são empregadas em uma estrutura sanduíche. Os três sistemas multicamadas são: PVDF/NF–Honeycomb–PVDF/GF, Figura 5.11(b), PVDF/GF–Honeycomb–PVDF/NF, Figura 5.11(c), e PVDF/HB–Honeycomb–PVDF/HB, Figura 5.11(d).

Na a face em contato com o ar, isto é, a primeira monocamada, é a face em contato com o sinal emitido pela antena Tx. Assim, a curva que representa o PVDF não modificado é utilizada como referência de medida para as estruturas sanduíches. Como observado, a estrutura PVDF/HB–Honeycomb–PVDF/HB tornou-se a mais eficiente para absorção da onda eletromagnética, obtendo uma atenuação de -12 dB em 10,6 GHz, correspondendo  $E_{abs} = 94\%$ . As estruturas PVDF/NF–Honeycomb–PVDF/GF e

## CAPÍTULO V

PVDF/GF–Honeycomb–PVDF/NF de -5 e -7dB, apresentaram uma eficiência de absorção de, respectivamente, 68 e 80%.

Segundo a Figura 5.3, o nanocompósito híbrido apresentou melhor distribuição de partícula. Ademais, a presença de GF colaborou com interconectividade das partículas de NF, colaborando para maior número de polarização interfacial, polarização dipolo e formação de corrente de condução localizada nessas regiões, verificando que os efeitos sinérgicos melhoraram absorção da onda EM. Qin e seus colaboradores (QIN & BROSSEAU, 2012) observaram que, para controlar a eficiência de absorção, é essencial o entendimento de propriedades extrínsecas e intrínsecas do material. Os pesquisadores observaram que a morfologia influencia fortemente os resultados  $E_a$ , porque a interação entre cadeia polimérica e as cargas introduzidas podem influenciar no tamanho de partícula, na área superficial, na distribuição das cargas promovendo maior ou menor interação da onda EM.

Um segundo fator para explicar para o melhor desempenho observado na Figura 5.11 é a condutividade, como observado na Figura 5.4, a condutividade da monocamada híbrida é levemente superior às demais. Adicionalmente, o casamento de impedância, Figura 5.8, na região de 8,2 a 9 GHz contribui para os resultados da estrutura multicamada. Além da contribuição do maior número de relaxações associadas as polarizações do PVDF/HB, Figura 5.6, que também auxiliam na melhora da absorção, uma vez que o híbrido apresenta um número maior de interfaces em relação aos outros compósitos. Ressalta-se que apesar dos valores da tangente de perda, Figura 5.7, da monocamada de PVDF/NF foi um pouco maior em relação as outras monocamadas, contudo, isoladamente, essa propriedade não foi o suficiente para promover a melhor atenuação,

Verificando assim, a importância das propriedades de cada monocamada na absorção de uma estrutura multicamada absorvedora, além da influência da estrutura do *honeycomb* de promover a múltipla reflexão interna em suas células, aumentando a absorção do sistema (KHURRAM *et al.*, 2016). Além disso, verifica-se que todas as estruturas medidas tiveram uma ampliação da faixa de frequência em relação a somente as monocamadas, mostrando assim que essa estrutura realmente atendeu a um dos objetivos de estruturas multicamadas, além de aumentar o percentual de absorção de energia, amplia a faixa de absorção.

## CAPÍTULO V

A Tabela 5.4 lista os resultados de estruturas multicamadas contendo o *honeycomb* encontrados na literatura. A tabela compara os resultados obtidos no presente trabalho e três sistemas encontrados em estudos de outros pesquisadores. As estruturas são comparadas em termos de composição das monocamadas, espessura total ( $d_T$ ) a frequência de ressonância,  $f$ , e o  $RL$ . Na referida tabela MWCNT corresponde a nanotubo de carbono de paredes múltiplas.

**Tabela 5.4-** Propriedades de estruturas absorvedoras encontradas na literatura de tripla camada.

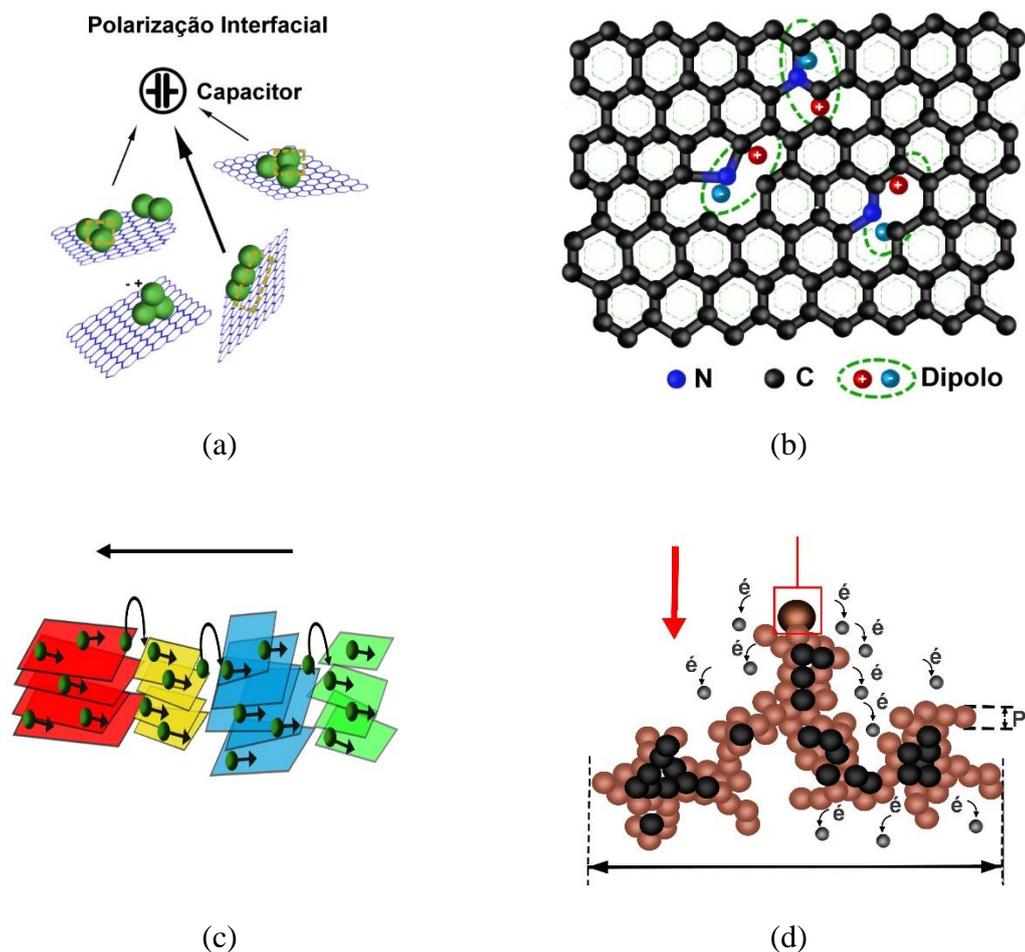
Amostra	$d_T$ (mm)	$RL$ (dB)	$f$ (GHz)	Ref
PVDF/NF-Honeycomb-PVDF/GF	6	-12	10,6	trab
PVDF/GF-Honeycomb-PVDF/NF	6	-7	10,6	trab
PVDF/NF-Honeycomb-PVDF/GF	6	-5	10,6	trab
Pó de carbono/resina-Honeycomb	20	-20	9	(FENG <i>et al.</i> , 2016b)
0,9%wt MWCNT/vidro/epóxi-Honeycomb- 0,9%wt MWCNT/glass/epoxy	5,51	-22,5	9,6	(KHURRA M <i>et al.</i> , 2016)
vidro/Epóxi/ 1,8%wt MWCNT-Honeycomb	8	-35	9,1	(CHOI & KIM, 2015)

Comparando com os resultados encontrados na literatura de estruturas absorvedoras, Tabela 5.4, contendo *honeycomb*, o presente trabalho desenvolveu um potencial material absorvedor, com ampliação da banda de absorção em uma espessura menor ou aproximada com as descrita na literatura.

Assim, a soma dos efeitos dos mecanismos de absorção de cada material contribui para a obtenção de uma estrutura multicamada com potenciais para ser utilizado com MARE. A esquematização desses mecanismos são ilustrados na Figura 5.12, como polarizações interfacial (ocasionada pelo acúmulo de íons na interface carga matriz), Figura 5.12(a); dipolo (momentos dipolo gerado no interior das cargas e na matriz polimérica), Figura 5.12(b); eletrocondução (corrente gerada pelos elétrons livres das cargas carbonosas), Figura 5.12(c) e (d); relaxações (devido a resposta dos dipolos

## CAPÍTULO V

elétricos), Figura 5.12(b) e ressonância dielétrica (devido a variação de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  com a frequência), Figura 5.5(a), podem influenciar a absorção da EM nessa região (QIN & BROSSEAU, 2012, LIANG *et al.*, 2018, QUAN *et al.*, 2017, GAO *et al.*, 2016, HOU *et al.*, 2018, CAO *et al.*, 2018, PANWAR & LEE, 2017, LEE *et al.*, 2017).



**Figura 5.12** - Esquema de mecanismos de absorção: (a) polarização interfacial; (b) polarização dipolo; (c) eletrocondução no grafite ;e(d) eletrocondução no negro de fumo.

### 5.5 CONCLUSÃO PARCIAL

Neste estudo as propriedades dos compósitos de PVDF contendo NF, GF e híbridos foram avaliadas. Pelo FTIR verificou-se que a incorporação das cargas, para qualquer uma das composições, permitiu a presença de um pico discreto em  $839\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a fase piezoelétrica  $\beta$ . A morfologia por MEV mostra que as cargas em

## CAPÍTULO V

PVDF/HB estão mais dispersas, onde observa-se que o GF faz uma interconectividade com NF. A condutividade apresentou valores baixos para todos os compósitos, sendo justificados pelo baixo teor de carga adicionada, em que o PVDF/HB apresentou um valor levemente maior em relação aos demais em torno de  $5,2 \cdot 10^{-4}$  S/m. Por meio das propriedades eletromagnéticas, constatou-se que os valores das duas componentes de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  são próximos para todos os compósitos, apresentando pequenas variações associadas a ressonâncias dielétricas. A partir dessas propriedades, estudou-se os mecanismos de perda que provocam absorção, como as polarizações dipolo e interfacial, através do processo de relaxação dielétrica de Debye descrito pelos semicírculos de Cole-Cole. Obteve-se a tangente de perda, em que todos os compósitos apresentam aspecto semelhante. Com casamento de impedância através da relação  $Z_{in}/Z_0$ , para frequências elevadas,  $\geq 9,6$  GHz, PVDF/GF apresenta maiores valores; já para frequências menores,  $\leq 9,6$  GHz, a composição PVDF/HB apresenta melhores resultados. A refletividade calculada demonstrou que a composição híbrida apresenta melhor performance. O PVDF/HB em 8,5 GHz apresenta RL de -11 dB ( $E_a \cong 92\%$ ), enquanto que PVDF/NF e PVDF/GF apresentaram respectivamente -6 dB ( $E_a \cong 70\%$ ) e -7,5 dB ( $E_a \cong 82\%$ ), todos em banda estreita. Ademais, avaliou a influência da espessura  $t_m$  na absorção com a simulação do RL, apresentando uma espessura ótima de absorção, em que ao aumentar a espessura a absorção melhora, e acima dessa diminui. No caso, a de 4 mm foi a espessura ótima de análise para todas amostras, apresentando  $E_a > 99\%$ . Para as medidas de RL no arco NRL, a estrutura PVDF/HB–Honeycomb–PVDF/HB tornou-se a mais eficiente para absorção da onda eletromagnética, obtendo uma atenuação de -12 dB ( $E_a \cong 94\%$ ) em banda larga. As estruturas PVDF/NF–Honeycomb–PVDF/GF e PVDF/GF–Honeycomb–PVDF/NF de -5 e -7dB, apresentaram uma eficiência de absorção de, respectivamente, 68 e 80%. Com isso, verifica-se que todas as estruturas medidas tiveram uma ampliação da faixa de frequência em relação a somente as monocamadas, mostrando que a estrutura realmente atendeu a um dos objetivos de estruturas multicamadas, além de aumentar o percentual de absorção de energia, amplia a faixa de absorção. Esse comportamento pode ser justificado por uma morfologia do PVDF/HB apresentar uma melhor distribuição de partícula, a presença de GF colaborou com interconectividade das partículas de NF, colaborando para uma polarização dipolo e formação de corrente de condução localizada nessas regiões, verificando que os efeitos sinérgicos melhoraram absorção da onda EM. Um segundo fator para explicar para o é a condutividade da

## CAPÍTULO V

monocamada híbrida é levemente superior às demais, além da influência da estrutura do *honeycomb* de promover a múltipla reflexão interna em suas células, aumentando a absorção do sistema. Assim, a soma dos efeitos dos mecanismos de absorção de cada material (polarização interfacial e dipolo, eletrocondução, relaxações, ressonância, espessura, condutividade e morfologia) contribui para a obtenção de uma estrutura multicamada com potenciais para ser utilizado com MARE.

### 5.6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e Financiadora de Estudos e Pesquisas (FINEP) pelo suporte financeiro e ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS, Campinas, Brazil) pelas medidas de Raios-X a baixo ângulo (SAXS).

## CAPÍTULO VI

### 6 CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho, foram estudadas duas estruturas multicamadas, uma utilizando compósito a base de partículas magnéticas, em que a medida da refletividade foi realizada em um ambiente confinado, utilizando guias de onda, técnica ideal, com amostra de 5x5cm. A segunda foi o compósito com partículas dielétricas, com a medida do RL no espaço livre, sendo uma técnica próxima ao real, com as amostras de tamanho de 20x20 cm. Os dois estudos foram utilizando amostras de 1 mm de espessura. Nos dois sistemas avaliados, foi identificado diversos mecanismos de absorção que auxiliou na interpretação do que provocou a atenuação do sinal eletromagnético

Para o compósito com cargas magnéticas, nanocompósitos de ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), em 20 e 40% m/m, em uma matriz de epóxi foram utilizados nas estruturas absorvedoras multicamadas, em dois sistemas de estruturas multicamadas, o primeiro com monocamadas empilhadas e segundo com espaçador de baixa constante dielétrica. O RL das monocamadas foi também caracterizado em guia de onda. A monocamada com melhor desempenho foi a ER/NiZn(20), podendo ser justificado pela nanomorfologia em que as ferritas contendo NiZn .estão mais dispersas em relação as que contém somente Ni.

O empilhamento da multicamada foi baseado na simulação matemática da refletividade através do princípio do casamento de impedância das monocamadas. O sistema de monocamadas empilhadas obteve o melhor resultado em 12 GHz com 90% de energia absorvida. O sistema contendo ar não foi eficiente sem apresentar ganho em relação as monocamadas. Os sistemas contendo os espaçadores com PU e Honeycomb apresentaram os melhores resultados. O arranjo ER/NiZn(20) – Espuma – ERi/NiZn(40) apresentou em 9,12 GHz  $RL \approx -24,15 \text{ dB}$  , representando  $E_a > 99,6\%$  e o arranjo ER/NiZn(40) – Honeycomb – ER/NiZn(20), em 8,75 GHz, obteve um de  $RL \approx -39,83 \text{ dB}$  ,  $E_a \approx 99,99\%$ . Esse último resultado foi o melhor, pois o valor da impedância de ER/NiZn(40) foi maior, portanto promoveu um casamento de impedância com o ar, minimizando a reflexão nessa interface.

Já o segundo sistema utilizado para os compósitos de PVDF com cargas carbonosas, contendo NF, GF e híbridos, com 3% m/m. A refletividade calculada das monocamadas demonstrou que a composição híbrida apresenta melhor performance. O PVDF/HB em 8,5 GHz apresenta RL de -11 dB ( $E_a \cong 92\%$ .), enquanto que PVDF/NF e PVDF/GF

## CAPÍTULO VI

apresentaram respectivamente -6 dB ( $E_a \cong 70\%$ ) e -7,5 dB ( $E_a \cong 82\%$ ), todos em banda estreita, sendo justificada também pela morfologia do PVDF/HB com as cargas mais dispersas, enquanto PVDF/NF foi a mais aglomerada

Para as medidas de RL no arco NRL, a estrutura PVDF/HB–Honeycomb–PVDF/HB tornou-se a mais eficiente para absorção da onda eletromagnética, obtendo uma atenuação de -12 dB ( $E_a \cong 94\%$ ) em banda larga. Esse comportamento pode ser justificado por uma morfologia do PVDF/HB apresentar uma melhor distribuição de partícula, a presença de GF colaborou com interconectividade das partículas de NF, colaborando para maior número de polarização interfacial, polarização dipolo e formação de corrente de condução localizada nessas regiões, verificando que os efeitos sinérgicos melhoraram absorção da onda EM. Um segundo fator para explicar para o é a condutividade da monocamada híbrida é levemente superior às demais,

Com isso, os dois sistemas estudados forneceram soluções plausíveis para a furtividade de plataformas de combate porque demonstraram, em relação as monocamadas: ampliação da faixa de frequência, aumento do percentual de absorção de energia, ampliação da banda de absorção em espessuras muito menor que a descrita na literatura.

Conclui-se que a utilização de várias camadas permite a soma dos efeitos individuais e a sinergia dos mecanismos de: absorção, polarização interfacial, dipolo, eletrocondução, relaxação, ressonância, condutividade. Além disso, a morfologia intrínseca das monocamadas permite a manipulação dos resultados. Dessa maneira, a estrutura do *honeycomb* foi utilizada para promover múltiplas reflexões internas em suas células, aumentando a absorção do sistema e contribuindo para a obtenção de uma estrutura multicamada com potenciais para ser utilizado com MARE.

## CAPÍTULO VII

### 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios mecânicos em estruturas sanduíches multicamadas a fim de avaliar a resistência mecânica desses materiais e comprovar que estruturas sanduíches também atendem a melhora dessa propriedade.
- Estudos de multicamadas contendo compósitos alternados de cargas magnéticas e cargas dielétricas para a avaliar o efeito colaborativo de cada propriedade das camadas na absorção da onda eletromagnética.
- Realização de híbridos com cargas magnéticas e dielétricas nas propriedades de absorção da onda eletromagnética, e comparar esse material com estruturas sanduíches estudadas anteriormente.
- Estudo de estruturas multicamadas para eficiência de blindagem, com a finalidade de avaliar o efeito do material na melhora da blindagem eletromagnética.
- Desenvolvimentos de compósitos poliméricos para estruturas do tipo RADOME.
- Desenvolvimento de estruturas flexíveis com impressão 3 D a ser utilizado como tecnologia furtiva.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELSAYED, I.M., 2006. *Characterization of electrosprayed Poly(Vinylidene Fluoride)/ CNT Nanocomposite*. M. Sc dissertation, Virginia Commonwealth University, Virginia, Texas, USA.
- ACERO, N.F., 2014. *Polyurethane foams from renewable and sustainable polyols*. M.Sc., dissertation, Instituto Superior Tecnico Lisboa Portugal, Lisboa, Portugal.
- AÇIKALIN, E., ATICI, O., SAYINTI, A., et al., 2013, "Preparation of dendritic waterborne polyurethane-urea/Ni-Zn ferrite composite coatings and investigation of their microwave absorption properties". In: *Progress in Organic Coatings*. v. 76, pp. 972–978.
- AL-SALEH, M.H., SUNDARARAJ, U., 2008, "Electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of PP/PS polymer blends containing high structure carbon black". In: *Macromolecular Materials and Engineering*. v. 293, pp. 621–630.
- AL-SALEH, M.H., SUNDARARAJ, U., 2009, "Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites". In: *Carbon*. v. 47, pp. 1738–1746.
- ALMASRI, A.M., 2006. *Characterization of Double Walled Carbon Nanotubes-Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites*. M.Sc dissertation, Texas A&M University, College Station, Texas, USA.
- APHESTEGUY, J.C., DAMIANI, A., DIGIOVANNI, D., et al., 2009, "Microwave-absorbing characteristics of epoxy resin composites containing nanoparticles of NiZn- and NiCuZn-ferrites". In: *Physica B: Condensed Matter*. v. 404, pp. 2713–2716.
- ARJMAND, M., 2014. *Electrical Conductivity, Electromagnetic Interference Shielding and Dielectric Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Polymer Composites*. Ph.D. dissertation, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada.
- ASHRAF, A., TARIQ, M., NAVEED, K., et al., 2014. "Design of Carbon/Glass/Epoxy-Based Radar Absorbing Composites: Microwaves Attenuation Properties" In *Polymer Engineering and Science*. v. 54, pp. 2508-2514.
- BARKOULA, N.M., ALCOCK, B., CABRERA, N.O., et al., 2008, "Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites". In: *Polymers and Polymer Composites*. v. 16, pp. 101–113.
- BAYAT, M., YANG, H., KO, F.K., et al., 2014, "Electromagnetic interference shielding

- effectiveness of hybrid multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanofiber composite". In: *Polymer (United Kingdom)*. v. 55, pp. 936–943.
- BELAABED, B., WOJKIEWICZ, J.L., LAMOURI, S., et al., 2012, "Synthesis and characterization of hybrid conducting composites based on polyaniline/magnetite fillers with improved microwave absorption properties". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 527, pp. 137–144.
- BENNETT, J.C., CHAMBERS, B., CROSSLEY, G.E., 1992. "Microwave four parameter material characterisation and its application in the design of wideband radar absorbers". In: *IEE Colloquium on Low Profile Absorbers and Scatterers*. S.l.: s.n. 1992. pp. 4/1-4/4.
- BOLLEN, P., QUIEVY, N., DETREMBLEUR, C., et al., 2016, "Processing of a new class of multifunctional hybrid for electromagnetic absorption based on a foam filled honeycomb". In: *JMADE*. v. 89, pp. 323–334.
- CAI, M., THORPE, D., ADAMSON, D.H., et al., 2012, "Methods of graphite exfoliation". In: *Journal of Materials Chemistry*. v. 22, pp. 24992.
- CAO, M., HAN, C., WANG, X., et al., 2018, "Graphene nanohybrids: Excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves". In: *Journal of Materials Chemistry C*. v. 6, pp. 4586–4602.
- CARDOSO, L.H.G., 2011. *Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas de Cobalto e Zinco*. Dissertação de .M.Sc, Insittuto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- CHEN, L.F., ONG, C.K., NEO, C.P., et al., 2004, *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*. . West Sussex, London., John Wiley & Sons.
- CHEN, M., ZHU, Y., PAN, Y., et al., 2011, "Gradient multilayer structural design of CNTs/SiO<sub>2</sub> composites for improving microwave absorbing properties". In: *Materials and Design*. v. 32, pp. 3013–3016.
- CHOI, I., KIM, J.G., SEO, I.S., et al., 2012, "Radar absorbing sandwich construction composed of CNT, PMI foam and carbon/epoxy composite". In: *Composite Structures*. v. 94, pp. 3002–3008.
- CHOI, I., LEE, D.D.G., LEE, D.D.G., 2015, "Radar absorbing composite structures dispersed with nano-conductive particles". In: *Composite Structures*. v. 122, pp. 23–30.
- CHOI, J., JUNG, H.T., 2015, "A new triple-layered composite for high-performance

- broadband microwave absorption". In: *Composite Structures*. v. 122, pp. 166–171.
- CHOI, W.H., KIM, C.G., 2015, "Broadband microwave-absorbing honeycomb structure with novel design concept". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 83, pp. 14–20.
- CHUNG, D.D.L., 2001, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials". In: *Carbon*. v. 39, pp. 279–285.
- COLANERI, N.F., SCHAKLETTE, L.W., 1992, "EMI Shielding measurements of conductive polymer blends". In: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. v. 41, pp. 291–297.
- COLLIER, R., SKINNER, D., 2007, *Microwave Measurements*. . Third Edit. London, United Kingdom, The Institution of Engineering and Technology.
- COLLIN, R.E., 1992, *Foundations for Microwave Engineering*. . Second Edition. Cleaveland, John Wiley & Sons.
- COSTA, A.C.F.M., SILVA, V.J., DINIZ, A.P., et al., 2007. "Ferrita Ni-Zn para materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influencia do tratamento termico". In: *9 Simpósio de Guerra Eletrônica (SIGE)*. São José dos Campos, pp. 1–5.
- CRESPO, M., MENDEZ, N., GONZALEZ, M., et al., 2014a, "Synergistic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electromagnetic absorbing composites". In: *Carbon*. v. 74, pp. 63–72.
- CRESPO, M.M., MÉNDEZ, N., GONZÁLEZ, M., et al., 2014b, "Synergistic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electromagnetic absorbing composites". In: *Carbon*. v. 74, pp. 63–72.
- DANLÉE, Y., BAILLY, C., HUYNEN, I., 2014, "Thin and flexible multilayer polymer composite structures for effective control of microwave electromagnetic absorption". In: *Composites Science and Technology*. v. 100, pp. 182–188.
- DAS, N., KHASTGIR, D., CHAKI, T., et al., 2000, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites". In: *Composites part A: applied*. v. 31, pp. 1069–1081.
- DAS, S., NAYAK, G.C., SAHU, S.K., et al., 2015, "Microwave absorption properties of double-layer composites using CoZn/NiZn/MnZn-ferrite and titanium dioxide". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 377, pp. 111–116.
- DEY, S., GHOSE, J., 2003, "Synthesis, characterisation and magnetic studies on nanocrystalline Co<sub>0.2</sub> Zn<sub>0.8</sub> Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub>". In: *Materials Research Bulletin*. v. 38, pp. 1653–1660.

- DIAS, J.D.C., 2000. *Obtenção de Revestimentos Absorvedores de Radiação Eletromagnéticas(2-18 GHz) aplicados no Setor Aeronáutico*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- DIAS, J.D.C., MARTIN, I.M., REZENDE, M.C., 2012, "Reflectivity of hybrid microwave absorbers based on NiZn ferrite and carbon black". In: *Journal of Aerospace Technology and Management*. v. 4, pp. 267–274.
- DU, M., YAO, Z., ZHOU, J., et al., 2017, "Design of efficient microwave absorbers based on multi-layered polyaniline nanofibers and polyaniline nanofibers/Li<sub>0.35</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2.35</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite". In: *Synthetic Metals*. v. 223, pp. 49–57.
- DUGGAL, S., AUL, G.D., 2014, "Review on Effect of Electric Permittivity and Magnetic Permeability over Microwave Absorbing Materials at Low Frequencies". In: *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. v. 3, pp. 12–19.
- FENG, J., PU, F., LI, Z., et al., 2016a, "Interfacial interactions and synergistic effect of CoNi nanocrystals and nitrogen-doped graphene in a composite microwave absorber". In: *Carbon*. v. 104, pp. 214–225.
- FENG, J., ZHANG, Y., WANG, P., et al., 2016b, "Oblique incidence performance of radar absorbing honeycombs". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 99, pp. 465–471.
- FERREIRA, C.I., 2008. *Nanocompósitos Pp/ Grafite: Obtenção e Propriedades*. Dissertação de M.Sc., Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.
- FISCHER, N., 2008. *Novel Composites for Microwave Absorption*. M.Sc dissertation, Iowa State University, Ames, Iowa, USA.
- FOLGUERAS, L. DE C., REZENDE, M.C., 2008, "Multilayer Radar Absorbing Material Processing by Using Polymeric Nonwoven and Conducting Polymer". In: *Materials Research*. v. 11, pp. 245–249.
- FOLGUERAS, L.C., ALVES, M. A, REZENDE, M.C., 2014, "Evaluation of a Nanostructured Microwave Absorbent Coating Applied to a Glass Fiber/Polyphenylene Sulfide Laminated Composite". In: *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*. v. 17.
- FOLGUERAS, L.D.C., 2005. *Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina*. Tese de D. Sc., Instituto

- Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- FRANCHITTO, M., 2001. *Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- GAMA, A.M., 2009. *Comportamento da permissividade e permeabilidade complexa, de 2 a 18 GHz, em absorvedores de microondas à base de ferro carbonila e ferrita de MnZn*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- GAO, X., LI, J., GAO, Y., et al., 2016, "Microwave absorbing properties of alternating multilayer composites consisting of poly (vinyl chloride) and multi-walled carbon nanotube filled poly (vinyl chloride) layers". In: *Composites Science and Technology*. v. 130, pp. 10–19.
- GLOBUS, A., 1977, "Magnetization Mechanisms: some Physical Considerations About the Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms". In: *Le Journal de Physique Colloques*. v. 38, pp. C1-1-C1-15.
- GNIDAKOULONG, J.R.N., KIM, M., PARK, H.W., et al., 2013, "Electromagnetic interference shielding of composites consisting of a polyester matrix and carbon nanotube-coated fiber reinforcement". In: *Composites Part A*. v. 50, pp. 73–80.
- GOGOI, J.P., BHATTACHARYYA, N.S., BHATTACHARYYA, S., 2014, "Single layer microwave absorber based on expanded graphite-novolac phenolic resin composite for X-band applications". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 58, pp. 518–523.
- GUPTA, K.K., ABBAS, S.M., ABHYANKAR, A.C., 2016, "Carbon black / polyurethane fabric for microwave attenuation in X & Ku-band". In: *Journal of Industrial Textiles*. v. 46, pp. 510–529.
- GUPTA, K.K., ABBAS, S.M., SRIVASTAVA, A., et al., 2013, "Microwave interactive properties of cotton fabrics coated with carbon nanotubes/polyurethane composite". In: *Indian Journal of Fibre and Textile Research*. v. 38, pp. 357–365.
- HAMAT, O., 2014. *Design and Development of Electromagnetic Wave Absorbing Composites Effective at Microwave Frequencies*. M.Sc. dissertation, Middle East Technical University, Ankara, Turquia .
- HAWKINS, S.R., 2013. *Manufacturing and characterization of polyurethane based sandwich composite structures*. M.Sc. dissertation, Missouri University of Science

- and Technology, Rolla, Missouri, USA.
- HIPPEL, A.R. VON, 1954, *Dielectric Materials and Applications*. . New York, John Wiley & Sons.
- HOLLOWAY, F.C., 1997. *Material Characterization of Poly(Vinylidene Fluoride): A thin film piezoelectric polymer*. M.Sc. dissertation, Montana State University-Bozeman, Bozeman, Montana, USA.
- HONG, Y.K., LEE, C.Y., JEONG, C.K., et al., 2003, "Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges". In: *Review of Scientific Instruments*. v. 74, pp. 1098–1102.
- HOU, Z., XIANG, J., ZHANG, X., et al., 2018, "Microwave absorption properties of single- and double-layer absorbers based on electrospun nickel–zinc spinel ferrite and carbon nanofibers". In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. v. 29, pp. 12258–12268.
- HU, D., 2010. *Development of the epoxy composite complex permittivity and its application in wind turbine blades*. Ph. D dissertation, University of London, Mile End Road, London, United Kingdom.
- HUANG, J.-C., 1995, "EMI Shielding Plastics : A Review". In: *Advances in Polymer Technology*. v. 14, pp. 137–150.
- HUANG, S., ZHOU, W., LUO, F., et al., 2013, "Mechanical and dielectric properties of short-carbon-fibers/epoxy-modified-organic-silicone-resin as heat resistant microwave absorbing coatings". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 130, pp. 1392–1398.
- HUANG, X., ZHANG, J., LAI, M., et al., 2015, "Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 627, pp. 367–373.
- HUO, J., WANG, L., YU, H., 2009, "Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption". In: *Journal of Materials Science*. v. 44, pp. 3917–3927.
- IDRIS, F.M., HASHIM, M., ABBAS, Z., et al., 2016, "Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 405, pp. 197–208.
- JALALLI, M., 2013. *Improving Electromagnetic Shielding with Metallic Nanoparticles*. Ph.D. dissertation, Concordia University, Montreal, Quebec, Canada.

- JIANG, N.N., YANG, Y., ZHANG, Y.X., et al., 2016, "Influence of zinc concentration on structure, complex permittivity and permeability of Ni-Zn ferrites at high frequency". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 401, pp. 370–377.
- JOSEPH, N., KUMAR, S., KIRAN, R., et al., 2013, "Effect of silver incorporation into PVDF-barium titanate composites for EMI shielding applications". In: *Materials Research Bulletin*. v. 48, pp. 1681–1687.
- KALMYKOV, Y.P., COFFEY, W.T., CROTHERS, D.S.F., et al., 2004, "Microscopic models for dielectric relaxation in disordered systems". In: *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. v. 70, pp. 1–11.
- KASAP, S.O., 2006, *Principles of Electronic Materials and Devices*. . Third Ed. New York, Mc Graw Hill.
- KAYANAK, A., 1996, "Electromagnetic Shielding of Galvanostatically Synthesized Conducting Polypyrrole Films in The 300-2000 MHz Frequency Range". In: *Materials Research Bulletin*. v. 31, pp. 845–860.
- KHURRAM, A.A., RAZA, M.A., ZHOU, P., et al., 2016, "A study of the nanocomposite sandwich structures for broadband microwave absorption and flexural strength". In: *Journal of Sandwich Structures and Materials*. v. 18, pp. 739–753.
- KIM, D.Y., CHUNG, Y.C., KANG, T.W., et al., 1996, "Dependence of microwave absorbing property on ferrite volume fraction in MnZn ferrite-rubber composites". In: *IEEE Transactions on Magnetics*. v. 32, pp. 555–558.
- KIM, J., KANG, J., PARK, J., et al., 2014. "A New Method for the Determination of the Reflection and Transmission Characteristics of Dielectric Materials". In: *83rd ARFTG Microwave Measurement Conference*. S.l.: s.n. 2014. pp. 1–4.
- KIM, P.C., LEE, D.G., 2009, "Composite sandwich constructions for absorbing the electromagnetic waves". In: *Composite Structures*. v. 87, pp. 161–167.
- KIM, W.G., NAM, T.Y., 1996, "Curing characteristics of o-cresol novolac epoxy resin modified by bismaleimide". In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. v. 34, pp. 957–962.
- KNOTT, E., SHAEFFER, J., TULEY, M., 2004, *Radar Cross Section*. . Boston, Artech House.
- KOLANOWSKA, A., JANAS, D., HERMAN, A.P., et al., 2018, "From blackness to invisibility – Carbon nanotubes role in the attenuation of and shielding from radio

- waves for stealth technology". In: *Carbon*. v. 126, pp. 31–52.
- KOLEDINTSEVA, M., KITAYTSEV, A.A., KOLEDINTSEVA, M.Y., et al., 2000, "Advances of gyromagnetic electronics for EMC problems Advances of Gyromagnetic Electronics for EMC problems". In: *IEEE International Symposium Record*, pp 773-778, Whashington, DC, USA .
- KOU, H., ZHU, Y., CHEN, M., et al., 2013, "Microwave absorbing performances of silica matrix composites reinforced by carbon nanotubes and carbon fiber". In: *International Journal of Applied Ceramic Technology*. v. 10, pp. 245–250.
- KÜÇÜKYILDIZ, Ş., 2013. *Investigation of The Electromagnetic Properties of Single Walled Carbon Nanotube Thin Films*. M.Sc. dissertation, Middle East Technical University, Ankara, Turquia.
- KUMAR, A., SINGH, S., SINGH, D., 2017, "Development of Double Layer Microwave Absorber Using Genetic Algorithm". In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. v. 234, pp. 0–6.
- KWON, S., MA, R., KIM, U., et al., 2014, "Flexible electromagnetic interference shields made of silver flakes, carbon nanotubes and nitrile butadiene rubber". In: *Carbon*. v. 68, pp. 118–124.
- LAKSHMI, K., JOHN, H., MATHEW, K.T., et al., 2009, "Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite". In: *Acta Materialia*. v. 57, pp. 371–375.
- LEE, S.E., KANG, J.H., KIM, C.G., 2006, "Fabrication and design of multi-layered radar absorbing structures of MWNT-filled glass/epoxy plain-weave composites". In: *Composite Structures*. v. 76, pp. 397–405.
- LEE, S.H., KANG, D., OH, I.K., 2017, "Multilayered graphene-carbon nanotube-iron oxide three-dimensional heterostructure for flexible electromagnetic interference shielding film". In: *Carbon*. v. 111, pp. 248–257.
- LI, W., CHEN, M., ZENG, Z., et al., 2017, "Broadband composite radar absorbing structures with resistive frequency selective surface: Optimal design, manufacturing and characterization". In: *Composites Science and Technology*. v. 145, pp. 10–14.
- LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., et al., 2009, "Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites". In: *Carbon*. v. 47, pp. 922–925.
- LIANG, X., LIU, W., CHENG, Y., et al., 2018, "Review: Recent process in the design of

- carbon-based nanostructures with optimized electromagnetic properties". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 749, pp. 887–899.
- LIMA, U.R., NASAR, M.C., NASAR, R.S., et al., 2008, "Ni–Zn nanoferrite for radar-absorbing material". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 320, pp. 1666–1670.
- LIN, J.H., LIN, Z.I., PAN, Y.J., et al., 2016, "Polymer composites made of multi-walled carbon nanotubes and graphene nano-sheets: Effects of sandwich structures on their electromagnetic interference shielding effectiveness". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 89, pp. 424–431.
- LIU, C., LEE, S., HO, C., et al., 2008, "Electrical Properties of Well-Dispersed Nanopolyaniline / Epoxy Hybrids Prepared Using an Absorption-Transferring Process". In: *Journal of Physical Chemistry C*. v. 331, pp. 15956–15960.
- LIU, P., NG, V.M.H., YAO, Z., et al., 2017, "Microwave absorption properties of double-layer absorbers based on Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ferrite and reduced graphene oxide composites". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 701, pp. 841–849.
- LIU, P., YAO, Z., ZHOU, J., et al., 2016, "Small magnetic Co-doped NiZn ferrite/graphene nanocomposites and their dual-region microwave absorption performance". In: *Journal of Materials Chemistry C*. v. 4, pp. 9738–9749.
- LIU, X., GUO, H., XIE, Q., et al., 2015, "Enhanced microwave absorption properties in GHz range of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C composite materials". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 649, pp. 537–543.
- LUO, J., ZUO, Y., SHEN, P., et al., 2017, "Excellent microwave absorption properties by tuned electromagnetic parameters in polyaniline-coated Ba<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>Fe<sub>11.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>O<sub>19</sub>/reduced graphene oxide nanocomposites". In: *RSC Advances*. v. 7, pp. 36433–36443.
- MAITI, S., SUIN, S., SHRIVASTAVA, N.K., et al., 2014, "A strategy to achieve high electromagnetic interference shielding and ultra low percolation in multiwall carbon nanotube–polycarbonate composites through selective localization of carbon nanotubes". In: *RSC Advances*. v. 4, pp. 7979.
- MANI, S., 2007. *Surface characterization of poly vinylidene fluoride (PVDF) in its application as an actuator*. M.Sc. dissertation, Texas A&M University, College Station, Texa, USa..
- MENG, F., WANG, H., HUANG, F., et al., 2018, "Graphene-based microwave absorbing

- composites: A review and prospective". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 137, pp. 260–277.
- MESHARAM, M.R., AGRAWAL, N.K., SINHA, B., et al., 2004, "Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 271, pp. 207–214.
- MICHELI, D., 2011. *Design of Microwave Absorbing Structure and Microwave Shielding Structure by using Composite Materials, Nanomaterials and Evolutionary Computation*. Ph.D. dissertation, Sapienza Università di Roma, Roma, Itália..
- MICHELI, D., APOLLO, C., PASTORE, R., et al., 2011a, "Electromagnetic Characterization of Composite Materials and Microwave Absorbing Modeling". In: *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. pp. 360–384.
- MICHELI, D., APOLLO, C., PASTORE, R., et al., 2011b, "Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications". In: *Acta Astronautica*. v. 69, pp. 747–757.
- MICHELI, D., PASTORE, R., APOLLO, C., et al., 2009, "Carbon based nanomaterial composites in RAM and microwave shielding applications". In: *2009 9th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*. pp. 226–235.
- MILIMETER WAVE PRODUCTS, 2018. Disponível em: <<http://miwv.com/images/Waveguide-Chart.pdf>>. Acesso em 30 ago 2018..
- MOHAMMADI, B., Ã, A.A.Y., BELLAH, S.M., et al., 2007, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films". In: *Polymer Testing*. v. 26, pp. 42–50.
- NANNI, F., TRAVAGLIA, P., VALENTINI, M., 2009, "Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF/epoxy composites". In: *Composites Science and Technology*. v. 69, pp. 485–490.
- NI, Q.Q., MELVIN, G.J.H., NATSUKI, T., 2015, "Double-layer electromagnetic wave absorber based on barium titanate/carbon nanotube nanocomposites". In: *Ceramics International*. v. 41, pp. 9885–9892.
- NOHARA, E.L., 2003. *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética ( 8-12 GHz ) obtidos pela combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimentos Magnéticos*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica,

São José dos Campos, SP, Brasil..

- OLEK, M., 2006. *Carbon Nanotube Composites – Mechanical, Electrical and Optical Properties*. Ph.D dissertation, Universität Bonn, Bonn, Germany.
- DE OLIVEIRA, A.R., ABRISHAMKAR, A., VELOSO, E.M., et al., 2017, "Effect of composition on rheological behavior of iron oxides produced by hydrothermal method". In: *Ceramics International*. v. 43, pp. 7436–7442.
- OU, P., XU, G., REN, Z., et al., 2008, "Hydrothermal synthesis and characterization of uniform  $\alpha$ -FeOOH nanowires in high yield". In: *Materials Letters*. v. 62, pp. 914–917.
- OYHARÇABAL, M., OLINGA, T., FOULC, M.P., et al., 2013, "Influence of the morphology of polyaniline on the microwave absorption properties of epoxy polyaniline composites". In: *Composites Science and Technology*. v. 74, pp. 107–112.
- ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y., MORKOÇ, H., 2009, "Microwave ferrites, part 1: Fundamental properties". In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. v. 20, pp. 789–834.
- PANG, Y., LI, Y., WANG, J., et al., 2019, "Electromagnetic reflection reduction of carbon composite materials mediated by collaborative mechanisms". In: *Carbon*. v. 147, pp. 112–119.
- PANWAR, R., AGARWALA, V., SINGH, D., 2015a, "A cost effective solution for development of broadband radar absorbing material using electronic waste". In: *Ceramics International*. v. 41, pp. 2923–2930.
- PANWAR, R., LEE, J.R., 2017, "Progress in frequency selective surface-based smart electromagnetic structures: A critical review". In: *Aerospace Science and Technology*. v. 66, pp. 216–234.
- PANWAR, R., PUTHUCHERI, S., AGARWALA, V., et al., 2015b, "Effect of particle size on radar wave absorption of fractal frequency selective surface loaded multilayered structures". In: *IEEE MTT-S International Microwave and RF Conference 2014, IMaRC 2014 - Collocated with International Symposium on Microwaves, ISM 2014*. pp. 186–189.
- PARDAVI-HORVATH, M., 2000, "Microwave applications of soft ferrites". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 215, pp. 171–183.
- PARK, K., LEE, S., KIM, C., et al., 2006, "Fabrication and electromagnetic

- characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures". In: *Composite Science and Technology*. v. 66, pp. 576–584.
- PAULA, A.L. DE, REZENDE, M.C., 2011, "Modified Nicolson-Ross-Weir ( NRW ) method to retrieve the constitutive parameters of low-loss materials". In: *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*. pp. 488–492.
- PENG, H., WANG, X., LI, T.T., et al., 2018, "Study on preparation, sound absorption, and electromagnetic shielding effectiveness of rigid foam composites". In: *Journal of Sandwich Structures and Materials*. v. 0, pp. 1–15.
- PEREIRA, J.J., 2007. *Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permeabilidade e permissividade complexas na banda X*. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Taubaté, Taubaté, SP, Brasil..
- PERINI, J., COHEN, L.S., 1993, "Design Of Broadband Radar-Absorbing Materials For Large Angles Of Incidence". In: *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*. v. 35, pp. 223–230.
- PEYMANFAR, R., RAHMANISAGHIEH, M., 2018, "Preparation of neat and capped BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and investigation of morphology, magnetic, and polarization effects on its microwave and optical performance". In: *Materials Research Express*. v. 5, pp. 105012.
- PHAN, C.H., MARIATTI, M., KOH, Y.H., 2016, "Electromagnetic interference shielding performance of epoxy composites filled with multiwalled carbon nanotubes/manganese zinc ferrite hybrid fillers". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 401, pp. 472–478.
- PHANG, S.W., DAIK, R., ABDULLAH, M.H., 2004, "Microwave properties of poly(4,4-diphenylene diphenylvinylene)". In: *Polymer Testing*. v. 23, pp. 275–279.
- PINTO, S.S., 2014. *Obtenção de materiais absorvedores de microondas à base de compósitos condutores de negro de fumo e nanotubos de carbono impregnados com POMA*. Tese de D.Sc, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- PORT, R.J., 2011. *Proposição de projeto de materiais absorvedores de radiação eletromagnética multicamadas por meio de otimização evolutiva*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- QIAO, M., LEI, X., MA, Y., et al., 2016, "Dependency of tunable microwave absorption performance on morphology-controlled hierarchical shells for core-shell

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MnO<sub>2</sub> composite microspheres". In: *Chemical Engineering Journal*. v. 304, pp. 552–562.
- QIN, F., BROSSEAU, C., 2012, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles". In: *Journal of Applied Physics*. v. 111, pp. 061301.
- QUAN, B., LIANG, X., JI, G., et al., 2017, "Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: Review and perspective". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 728, pp. 1065–1075.
- RAHAMAN, M., CHAKI, T.K., KHASTGIR, D., 2011, "Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: Effect of carbon black structure". In: *Journal of Materials Science*. v. 46, pp. 3989–3999.
- RESNICK, R., HALLIDAY, D., WALKER, J., 2009, *Fundamentos da Física: Eletromagnetismo.*, Livros Técnicos e Científicos- LTC.
- REZENDE, M.C., 2009, "Electromagnetic behavior of radar absorbing materials based on Ca hexaferrite modified with Co-Ti ions and doped with La". In: . pp. 255–264.
- ROMÃO, B.M. V., DINIZ, M.F., AZEVEDO, M.F.P., et al., 2006, "Characterization of the curing agents used in epoxy resins with TG/FT-IR technique". In: *Polímeros*. v. 16, pp. 94–98.
- SAINI, P., CHOUDHARY, V., 2013, "Conducting polymer coated textile based multilayered shields for suppression of microwave radiations in 8.2-12.4 GHz range". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 129, pp. 2832–2839.
- SAMBYAL, P., SINGH, A.P., VERMA, M., et al., 2014, "Tailored polyaniline/barium strontium titanate/expanded graphite multiphase composite for efficient radar absorption". In: *RSC Advances*. v. 4, pp. 12614.
- SANTONI, F., MICHELI, D., GIUSTI, A., et al., 2016, "Electromagnetic absorption properties of spacecraft and space debris". In: *Proceedings of the International Astronautical Congress, IAC*. v. 133, pp. 128–135.
- SCHMITZ, D.P., SILVA, T.I., RAMOA, S.D.A.S., et al., 2018, "Hybrid composites of ABS with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding applications". In: *Journal of Applied Polymer Science*. v. 135, pp. 46456.
- SERKAN KANGAL, 2013. *Development of Radar-Absorbing Structures*. M. Sc. dissertation, İzmir Institute of Technology, İzmir, Turquia.
- SFALSIN, A.F., 2008. *Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados*

- em negro de fumo e papel celulósico na banda X(8,2-12,4 GHz)*. Tese de D.Sc, Universidade de Taubaté, Taubaté, SP, Brasil.
- SHAH, A., WANG, Y., HUANG, H., et al., 2015, "Microwave absorption and flexural properties of Fe nanoparticle/carbon fiber/epoxy resin composite plate"s. In: *Composite Structures*, v. 131, pp. 1132-1141.
- SHAKIRZIANOV, F.N., BAOZHONG, H., KITAYTSEV, A.A., et al., 2009. "The effect of nanotubes on electromagnetic waves absorption in composite radioabsorbing materials on the basis of hexagonal ferrites". In: *Proceedings of 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*. Harbin, China: s.n. 2009. pp. 1211–1214.
- SHAN, L., CHEN, X., TIAN, X., et al., 2015, "Fabrication of polypyrrole/nano-exfoliated graphite composites by in situ intercalation polymerization and their microwave absorption properties". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 73, pp. 181–187.
- SHARMA, M., SHARMA, S., ABRAHAM, J., et al., 2014a, "Flexible EMI shielding materials derived by melt blending PVDF and ionic liquid modified MWNTs". In: *Materials Research Express*. v. 1, pp. 035003.
- SHARMA, M., SINGH, M.P., SRIVASTAVA, C., et al., 2014b, "Poly(vinylidene fluoride)-based flexible and lightweight materials for attenuating microwave radiations". In: *ACS Applied Materials and Interfaces*. v. 6, pp. 21151–21160.
- SILVA, A.A., DAHMOUCHE, K., SOARES, B.G., 2011, "Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites". In: *Applied Clay Science*. v. 54, pp. 151–158.
- SILVA, F.S. DA, 2000. *Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnética na faixa de microondas aplicadas no setor aeronáutico*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil..
- SILVA, V.A. DA, 2008. *Propriedades Eletromagnéticas de Absorvedores de Microondas Baseados em Hexaferritas de CaNiTi e CaCoTi e em Nanoferritas de NiZn, NiCuZn e BaNiTi*. Tese de D.Sc., Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil..
- SILVA, V.A., FOLGUERAS, L.D.C., PAULA, A.L. DE, et al., 2013, "Nanostructured Composites Based on Carbon Nanotubes and Epoxy Resin for Use as Radar Absorbing Materials". In: *Materials Research*. v. 6.
- SINGH, H., DURAISINGH, E., SINGH, H., et al., 2018a, *Fundamentals of EM Design*

- of Radar Absorbing Structures (RAS)*. . Springer. Gateway East, Singapore, s.n.
- SINGH, S., SHUKLA, S., KUMAR, A., et al., 2018b, "Influence of Zn dispersion in SiC on electromagnetic wave absorption characteristics". In: *Journal of Alloys and Compounds*. v. 738, pp. 448–460.
- SOARES, B.G., CALHEIROS, L.F., SILVA, A.A., et al., 2017, "Conducting melt blending of polystyrene and EVA copolymer with carbon nanotube assisted by phosphonium-based ionic liquid". In: *Journal of Applied Polymer of Science*. v. 34, pp. 45564(1-11).
- TAMBURRANO, A., RINALDI, A., PROIETTI, A., et al., 2016, "Multilayer graphene-coated honeycomb as wideband radar absorbing material at radio-frequency". In: *IEEE-NANO 2015 - 15th International Conference on Nanotechnology*. pp. 192–195.
- TEBER, A., UNVER, I., KAVAS, H., et al., 2016, "Knitted radar absorbing materials (RAM) based on nickel-cobalt magnetic materials". In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 406, pp. 228–232.
- TIAN, H., LIU, H.T., CHENG, H.F., 2014, "A high-temperature radar absorbing structure: Design, fabrication, and characterization". In: *Composites Science and Technology*. v. 90, pp. 202–208.
- TIAN, K., WANG, H., SU, Z., et al., 2017, "Few-layer graphene sheets/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by a water vapor induced phase separation method". In: *Materials Research Express*. v. 4, pp. 045603.
- TRIPATHI, K.C., ABBAS, S.M., ALEGAONKAR, P.S., et al., 2015, "Microwave Absorption Properties of Ni-Zn Ferrite Nano-Particle based Nano Composite". In: *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*. v. 2, pp. 463–468.
- TYAGI, S., BASKEY, H.B., AGARWALA, R.C., et al., 2011, "Development of hard/soft ferrite nanocomposite for enhanced microwave absorption". In: *Ceramics International*. v. 37, pp. 2631–2641.
- VINOY, K.J., JHA, R.M., 1995, "Trends in radar absorbing materials technology". In: *Sadhana*. v. 20, pp. 815–850.
- WANG, C., CHEN, M., LEI, H., et al., 2017, "Radar stealth and mechanical properties of a broadband radar absorbing structure". In: *Composites Part B: Engineering*. v. 123, pp. 19–27.

- WANG, C., MURUGADOSS, V., KONG, J., et al., 2018a, "Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding". In: *Carbon*. v. 140, pp. 696–733.
- WANG, H., ZHU, D., 2018, "Design of Radar Absorbing Structure Using SiC f / Epoxy Composites for X Band Frequency Range". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 57, pp. 2139–2145.
- WANG, P., ZHANG, Y., CHEN, H., et al., 2018b, "Broadband radar absorption and mechanical behaviors of bendable over- expanded honeycomb panels". In: *Composites Science and Technology*. v. 162, pp. 33–48.
- WANG, T., HAN, R., TAN, G., et al., 2012, "Reflection loss mechanism of single layer absorber for flake-shaped carbonyl-iron particle composite". In: *Journal of Applied Physics*. v. 112, pp. 1–7.
- WEI, C., SHEN, X., SONG, F., et al., 2012, "Double-layer microwave absorber based on nanocrystalline  $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/\hat{I}\pm\text{-Fe}$  microfibers". In: *Materials and Design*. v. 35, pp. 363–368.
- WU, H., WANG, L., GUO, S., et al., 2012, "Double-layer structural design of dielectric ordered mesoporous carbon/paraffin composites for microwave absorption". In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. v. 108, pp. 439–446.
- WU, K.H., TING, T.H., LIU, C.I., et al., 2008a, "Electromagnetic and microwave absorbing properties of  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  / bamboo charcoal core – shell nanocomposites". In: *Composite Science and Technology*. v. 68, pp. 132–139.
- WU, K.H., TING, T.H., WANG, G.P., et al., 2008b, "Synthesis and microwave electromagnetic characteristics of bamboo charcoal/polyaniline composites in 2-40 GHz". In: *Synthetic Metals*. v. 158, pp. 688–694.
- XIE, S., JI, Z., YANG, Y., et al., 2016, "Electromagnetic wave absorption properties of honeycomb structured plasterboards in S and C bands". In: *Journal of Building Engineering*. v. 7, pp. 217–223.
- YONGBAO, F., TAI, Q.I.U., CHUNYING, S., et al., 2005, "A Simple Measuring Method of Reflectivity for Radar Absorbing Material". In: *IEEE*. pp. 0–2.
- YU, H., WANG, T., WEN, B., et al., 2012, "Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties". In: *Journal of Materials Chemistry*. v. 22, pp. 21679.
- YUZCELIK, C.K., 2003a. *Radar Absorbing Material Design*. . S.I.: Naval Postgraduate

School, Monterey, California, USA.

- YUZCELIK, C.K., 2003. *Radar absorbing material designs*. M.Sc. dissertation, Naval Postgraduate School.
- ZHANG, X., WANG, G., CAO, W., et al., 2014a, "Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide ( RGO ) -MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and polyvinylidene fluoride Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide ( RGO ) -MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and polyvinylidene". In: *Applied Materials & Interfaces*. v. 6, pp. 7471–7478.
- ZHANG, X., WANG, G., CAO, W., et al., 2014b, "Enhanced Microwave Absorption Property of Reduced Graphene Oxide (RGO)-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites and Polyvinylidene Fluoride". In: *Applied Materials & Interfaces*. v. 6, pp. 7471–7478.
- ZHANG, Y., HUANG, Y., CHEN, H., et al., 2016, "Composition and structure control of ultralight graphene foam for high-performance microwave absorption". In: *Carbon*. v. 105, pp. 438–447.
- ZHOU, Q., YIN, X., YE, F., et al., 2017, "A novel two-layer periodic stepped structure for effective broadband radar electromagnetic absorption". In: *Materials and Design*. v. 123, pp. 46–53.
- ZHOU, Y.J., PANG, Y.Q., CHENG, H.F., 2013, "Design and realization of a magnetic-type absorber with a broadened operating frequency band". In: *Chinese Physics B*. v. 22.
- ZIVKOVIC, I., MURK, A., 2012. "Free-Space Transmission Method for the Characterization of Dielectric and Magnetic Materials at Microwave Frequencies". In: *Microwave Materials Characterization*. University of Bern, Switzerland: Intech. pp. 73–90.