



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/03.03.17.21-TDI

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES
PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL ABSORVEDOR
DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Plínio Ivo Gama Tenório

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Sergio Luiz Mineiro, e Mauricio Ribeiro Baldan, aprovada em 28 de fevereiro de 2023.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/48L8G9B>>

INPE
São José dos Campos
2023

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/03.03.17.21-TDI

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES
PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL ABSORVEDOR
DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Plínio Ivo Gama Tenório

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Sergio Luiz Mineiro, e Mauricio Ribeiro Baldan, aprovada em 28 de fevereiro de 2023.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/48L8G9B>>

INPE
São José dos Campos
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Tenório, Plínio Ivo Gama.

T258o Obtenção e caracterização de cerâmicas $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e avaliação de suas propriedades para aplicação como material absorvedor de radiação eletromagnética / Plínio Ivo Gama Tenório. – São José dos Campos : INPE, 2023.

xxii + 103 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2023/03.03.17.21-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2023.

Orientadores : Drs. Sergio Luiz Mineiro, e Mauricio Ribeiro Baldan.

1. MARE. 2. CCTO. 3. Absorvedor de micro-ondas.
4. Absorvedores multicamadas. I.Título.

CDU 66.081.2



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS
Serviço de Pós-Graduação - SEPGR

DEFESA FINAL DE TESE DE PLÍNIO IVO GAMA TENÓRIO
BANCA Nº 016/2023, REGISTRO 1136433/2018

No dia 28 de fevereiro de 2023, na sala de reuniões do prédio Materiais (INPE - São José dos Campos), as 14h30min, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

Título: "OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ E AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA"

Membros da Banca:

Dr. Sergio Luiz Mineiro - Presidente/Orientador - INPE

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan - Orientador - INPE

Dr. Chen Ying An - Membro Interno - INPE

Dr. Rafael Cardoso Toledo - Membro Externo - AEB

Dra. Valdirene Aparecida da Silva - Membro Externo - Sem Vinculo



Documento assinado eletronicamente por **Chen Ying An, Tecnologista**, em 06/03/2023, às 09:22 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Luiz Mineiro, Pesquisador**, em 06/03/2023, às 14:42 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Cardoso Toledo (E), Usuário Externo**, em 08/03/2023, às 13:52 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Ribeiro Baldan, Pesquisador**, em 10/03/2023, às 14:07 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **vALDIRENE APARECIDA DA SILVA (E), Usuário Externo**, em 21/03/2023, às 08:33 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.mcti.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **10799722** e o código CRC **F65E1A95**.

Referência: Processo nº 01340.000888/2023-97

SEI nº 10799722

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Dr. Sergio Luiz Mineiro e Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pela orientação, apoio, ensinamentos e incentivo. Sem os quais eu não seria capaz de realizar este trabalho.

A Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por ter proporcionado todo suporte e infraestrutura necessários para realização deste trabalho.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro.

Ao Dr. Miguel Ângelo do Amaral Jr. e a Msc. Ana Paula Silva de Oliveira, pela contribuição e apoio na obtenção das amostras e medidas no analisador de rede vetorial.

A Dra. Maria Irene Bartolomeu Raposo e ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pelas caracterizações magnéticas feitas no magnetômetro de amostra vibrante

Aos professores do PGETE/INPE, pelo conhecimento e incentivo compartilhados.

A todos os funcionários e estagiários do INPE que sempre foram solícitos nos momentos que precisei.

A todos os amigos do INPE.

A todos ficam os meus agradecimentos.

RESUMO

O aumento na demanda de equipamentos eletrônicos e de sistemas de telecomunicações operantes em altas frequências (MHz e GHz) tem também aumentado a busca para soluções para problemas relacionados à interferência eletromagnética (EMI). Um dos métodos empregado para superar esse desafio é a utilização de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), esses materiais são capazes de blindar e/ou absorver a onda eletromagnética causadora de interferências e são aplicados em setores como o aeroespacial, aeronáutico, na medicina, telecomunicações, militar, entre outros. Muitos compostos podem ser utilizados para essa aplicação, entretanto, os compósitos possuem muitas vantagens, como a possibilidade de controlar as propriedades dielétricas e/ou magnéticas do material. Dessa forma, este trabalho busca desenvolver um compósito de matriz polimérica capaz de absorver a energia da onda eletromagnética na faixa de frequência de 12,4 até 18 GHz (banda Ku), com o a maior largura de banda possível. Para isso, foram utilizados o titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), a ferrocarbonila (FC) e a ferrita de manganês e zinco ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) como aditivos. Foram produzidas amostras para três tipos de experimentos. O primeiro de multicamadas, utilizando duas e três camadas, com diferentes combinações de material e espessura, o segundo utilizando a mistura em composições diferente do titanato (CCTO) com a ferrocarbonila e o terceiro com aditivos que passaram por reação no estado sólido. Antes da fabricação dos compósitos os aditivos foram caracterizados por técnicas como: DRX, MEV, Raman e VSM. As caracterizações de fase cristalina indicaram uma única fase nos compostos testados. Foram verificadas morfologias irregulares para o CCTO e a Ferrita MnZn, enquanto para FC foi observado o formato esférico. Nos aditivos produzidos por reação no estado sólido (CCTO+FC) as medidas estruturais não apresentaram formação de novas fases para os compostos produzidos. Contudo, foi verificado que o tratamento térmico alterou o tamanho do cristalito da FC e influenciou na aderência das partículas e formação de aglomerados de ferrocarbonila na superfície dos grãos de CCTO. As propriedades eletromagnéticas dos compósitos foram caracterizadas em um analisador de rede vetorial (VNA), na faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz (banda Ku). O experimento de multicamadas utilizou um programa em Phyton para simular a refletividade de 24 configurações com duas camadas e 108 com três camadas. As camadas únicas também tiveram sua refletividade mensurada. O destaque desse conjunto de medidas foi para as amostras 2mm FC + 1mm Ferrita MnZn + 2 mm CCTO e 2mm FC, que obtiveram 3,56 GHz e 3,1 GHz de largura de banda, respectivamente. As amostras com dois aditivos não apresentaram resultados atrativos. Entretanto, as amostras produzidas utilizando as misturas preparadas com 50% em massa de cada aditivo e aquecidas nas temperaturas de 200 °C e 300 °C obtiveram resultados com 4,91 GHz (de 13,09 a 18 GHz), ou seja, mais de 87% da faixa de frequência da banda Ku foi absorvida.

Palavras-chave: MARE. CCTO. Absorvedor de micro-ondas. Absorvedores Multicamadas

CHARACTERIZATION OF $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PROPERTIES AND ITS EVALUATION FOR MATERIAL ABSORBER OF ELECTROMAGNETIC RADIATION APPLICATIONS

ABSTRACT

The increasing demand for electronic devices and telecommunication systems operating at high frequencies (MHz and GHz) has also increased the search for solutions to problems associated with electromagnetic interference (EMI). The radar absorbing materials (RAM) is one method used to overcome this challenge. These materials are capable of shielding and/or absorbing the electromagnetic waves that cause interference. In general, RAM are present in many areas, such as: aerospace, medical, telecommunications, military, etc. This application can use many compounds, but composites have many advantages, such as the possibility to control the dielectric and/or magnetic properties of the material. Therefore, the aim of this work is to develop a polymer matrix composite material capable of absorbing electromagnetic wave energy in the frequency range of 12.4 to 18 GHz (Ku band) with the larger possible bandwidth. For this, copper calcium titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), carbonyl iron (CI) and manganese zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) were the additives. For this, copper calcium titanate ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), carbonyl iron (CI) and manganese zinc ferrite ($\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) were the additives. Three types of experiments were performed. The first of multilayers, with two and three layers, the second used the mixture in different compositions of titanate (CCTO) with carbonyl iron and the third with additives that underwent reaction in the solid state. Before the production of the composites, the additives were characterized by techniques such as XRD, SEM, Raman and VSM. Structural characterization indicated a single phase in the tested compounds. Irregular morphologies were observed in CCTO and Ferrite MnZn, while is spherical in FC. For the additives prepared by solid-state reaction (CCTO+FC), the structural measurements generally did not show the formation of new phases for the prepared compounds. However, it was demonstrated that the heat treatment changed the crystallite size of FC and affected the adhesion of the particles and the formation of carbonyl iron agglomerates on the surface of the CCTO grains. The electromagnetic properties of the composites were characterized using a vector network analyzer (VNA) in the frequency range from 12.4 to 18 GHz (Ku band). For the multilayer experiment, a Python program was used to simulate the reflectivity of 24 configurations with two layers and 108 with three layers. Reflectivity was also measured for single devices. The highlight of this set was the samples 2mm FC + 1mm Ferrite MnZn + 2mm CCTO and 2mm FC, which achieved a bandwidth of 3.56 GHz and 3.1 GHz, respectively. Samples with two additives were not attractive. However, as more reflected with the prepared mixtures, with 50% of each additive and with temperatures of 200 °C and 300

°C obtained,8 with 4 GHz (from 13.09 to 13 GHz), or with 4 GHz (from 13.09 to 13 GHz), or more than 87 Ku-band frequency was out of range.

Keywords: RAM. Microwave. CCTO. Microwave absorber.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 Estrutura cristalina do CCTO.	5
Figura 2.2 Morfologia esférica da partícula de ferrocarbonila.	6
Figura 2.3 Estrutura cristalina da Ferrita MnZn	7
Figura 2.4 Diagramação dos componentes dos circuitos com as propriedades elétricas e magnéticas.....	12
Figura 2.5 Representação de um dispositivo com duas portas, em que: S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22} são parâmetros de espalhamento e a_1 , b_1 , a_2 e b_2 são respectivamente variáveis de entrada e saída	14
Figura 2.6 Fluxograma Resumido do Método NRW	15
Figura 2.7 Transmissão de ondas eletromagnéticas em uma amostra e interação com um campo elétrico.	16
Figura 2.8 Representação esquemática da medida de refletividade no guia de onda.	19
Figura 2.9 Sistemas de configuração de multicamadas (a) duas camadas e (b) três camadas.....	20
Figura 2.10 Ciclo de histerese esquemático e direção dos domínios nos pontos 1, 2, 3 e 4.	23
Figura 3.1 Fluxograma dos experimentos e tipos de amostras produzidas neste trabalho	24
Figura 3.2 Fluxograma do processo de obtenção e caracterização do CCTO.	25
Figura 3.3 Processo de mistura dos aditivos.....	26
Figura 3.4 Geometria das amostras para Banda Ku.	30
Figura 3.5 Analisador de rede vetorial e os componentes utilizados para medidas eletromagnéticas na banda Ku.....	33
Figura 3.6 Disposição das camadas do sistema multicamadas para medidas eletromagnéticas.	34
Figura 4.1 Padrões e os planos de difração das matérias primas utilizadas para obtenção do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	35

Figura 4.2 Padrão de difração da mistura TiO_2 , CuO e CaCO_3 em composição estequiométrica para obtenção do CCTO.	36
Figura 4.3 Padrão de difração das amostras calcinadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h.	37
Figura 4.4 Padrão e plano de difração dos aditivos Ferrita MnZn ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$), ferrocarbonila ($\text{Fe}-\alpha$) e CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$).....	38
Figura 4.5 Espectroscopia Raman em temperatura ambiente do pó CCTO calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.	39
Figura 4.6 Morfologia dos aditivos utilizados. (a e b) CCTO; (c e d) Ferrita MnZn e; (e e f) Ferrocarbonila.....	40
Figura 5.1 Permissividade das camadas únicas.	41
Figura 5.2 Permissividade efetiva das amostras de Ferrita MnZn com 3 mm de espessura com a dispersão ϵ' e o ganho em ϵ''	42
Figura 5.3 Permeabilidade real (μ') e imaginária (μ'') das camadas únicas.....	43
Figura 5.4 Permeabilidade efetiva da amostra com CCTO e 1 mm de espessura com os tipos de dispersão em μ' e o pico de absorção em μ''	43
Figura 5.5 Refletividade das camadas únicas.	44
Figura 5.6 Sistema de duas camadas.	45
Figura 5.7 Refletividade do sistema com duas camadas.	45
Figura 5.8 Refletividade simulada e experimental das combinações com duas camadas.....	47
Figura 5.9 Sistema multicamadas (CCTO + FC + Ferrita MnZn).	49
Figura 5.10 Refletividade do sistema multicamadas CCTO + FC + Ferrita MnZn.	50
Figura 5.11 Sistema multicamadas (CCTO + Ferrita MnZn + FC).	52
Figura 5.12 Refletividade do sistema multicamadas CCTO + Ferrita MnZn + FC.	53
Figura 5.13 Sistema multicamadas (FC + Ferrita MnZn + CCTO).	56
Figura 5.14 Refletividade do sistema multicamadas FC + Ferrita MnZn + CCTO.	57
Figura 5.15 Sistema multicamadas (FC + Ferrita MnZn + CCTO).	60

Figura 5.16 Refletividade do sistema multicamadas FC + CCTO + Ferrita MnZn.	60
Figura 5.17 Sistema multicamadas (Ferrita MnZn + CCTO + FC).	63
Figura 5.18 Refletividade do sistema multicamadas Ferrita MnZn + CCTO + FC.	64
Figura 5.19 Sistema multicamadas (Ferrita MnZn + FC + CCTO).	64
Figura 5.20 Refletividade do sistema multicamadas Ferrita MnZn + FC + CCTO	65
Figura 5.21 Refletividade simulada e experimental das combinações com duas camadas.....	69
Figura 6.1 Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos compósitos com dois aditivos.	72
Figura 6.2 Permeabilidade real (μ') e imaginária (μ'') dos compósitos com dois aditivos.	73
Figura 6.3 Refletividade dos compósitos com dois aditivos.	74
Figura 7.1 Matérias-primas: (a) CCTO e (b) ferrocarbonila.....	76
Figura 7.2 Aditivo 1.	77
Figura 7.3 Aditivo 2.	77
Figura 7.4 Aditivo 3.	78
Figura 7.5 Mapas de EDS dos aditivos: (a) 1; (b) 2; e (c) 3	79
Figura 7.6 Padrão de difração de raios X das matérias-primas e dos aditivos 1, 2 e 3.	80
Figura 7.7 Histerese magnética dos aditivos 1, 2 e 3.....	82
Figura 7.8 Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos compósitos C1, C2 e C3.	83
Figura 7.9 Permeabilidade real (μ') e imaginária (μ'') as amostras C1, C2 e C3.	84
Figura 7.10 Tangente de perda (a) dielétrica e (b) magnética das amostras C1, C2 e C3.	85
Figura 7.11 Refletividade das amostras C1, C2 e C3.	86
Figura 7.12 Condutividade das amostras C1, C2 e C3.	86
Figura 7.13 Mapa de tendência da amostra C1.	87

Figura 7.14 Mapa de tendência da amostra C2.	88
Figura 7.15 Mapa de tendência da amostra C3.	88

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 Preparação dos aditivos.	26
Tabela 3.2 Amostras de uma camada produzidas com um aditivo.	31
Tabela 3.3 Amostras de uma camada produzidas com dois aditivos.	32
Tabela 4.1 Comparativo entre os resultados experimentais e dados da literatura.	39
Tabela 5.1 Combinações com duas camadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.	46
Tabela 5.2 Refletividade simulada e experimental das combinações com duas camadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.	48
Tabela 5.3 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.....	51
Tabela 5.4 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.....	54
Tabela 5.5 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.....	58
Tabela 5.6 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.....	61
Tabela 5.7 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.....	66
Tabela 5.8 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.....	68
Tabela 7.1 Tamanho de cristalito (d) de acordo com a equação de Scherrer para a FC e os aditivos 1, 2 e 3.....	81
Tabela 7.2 Propriedade magnética dos aditivos.....	82
Tabela 7.3 Comparativo de largura de banda dos melhores resultados de cada experimento realizado nesse trabalho.....	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CBRES	Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres
CCTO	Titanato de cobre e cálcio ou $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
DRX	Difração de raios-x
EM	Eletromagnetismo
EMI	Interferência eletromagnética
FC	Ferrocarbonila
Fe	Ferro
Fe- α	Aço ferrítico
Ferrita MnZn	Ferrita de manganês e Zinco ou $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MARE	Material absorvedor de radiação eletromagnética
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PMC	Compósito de Matriz Polimérica
PNDAAE	Plano Nacional de Desenvolvimento das Atividades Espaciais
SGDC	Satélite Geoestacionário de Defesa e Comunicações
VNA	Analisador de rede vetorial
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante

LISTA DE SÍMBOLOS

κ	Constante dielétrica
\vec{x}	Direção x
\vec{y}	Direção y
\vec{z}	Direção z
\vec{E}	Campo elétrico
\vec{H}	Campo magnético
\vec{D}	Densidade de fluxo elétrico
\vec{B}	Densidade de fluxo magnético
\vec{j}	Densidade superficial de corrente elétrica
ρ	Densidade de carga elétrica
σ	Condutividade elétrica
ϵ_r	Permissividade relativa
μ_r	Permeabilidade relativa
ϵ_0	Permissividade do vácuo
μ_0	Permeabilidade do vácuo
χ_e	Suscetibilidade elétrica
χ_m	Suscetibilidade magnética
γ	Constante de propagação
$\tan \delta$	Tangente de perda
Γ	Coeficiente de transmissão
T	Coeficiente de reflexão
RL	Refletividade

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo da tese.....	3
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Materiais	5
2.1.1 Titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$).....	5
2.1.2 Ferrocarbonila	6
2.1.3 Ferrita de manganês e zinco ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	7
2.2 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética – MARE	7
2.3 Propriedades eletromagnética dos materiais.....	8
2.3.1 Tangentes de perda	12
2.4 Conceitos fundamentais para caracterização dos parâmetros constitutivos do material.....	12
2.4.1 Parâmetro S	13
2.4.2 Método Nicolson Ross Weir (NRW)	14
2.4.3 Refletividade	18
2.5 Teoria das multicamadas.....	19
2.6 Propriedades magnéticas	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Experimentos e tipos de amostras.....	24
3.2 Produção dos aditivos.....	24
3.2.1 Obtenção do titanato de cobre e cálcio	25
3.2.2 Mistura CCTO+FC	26
3.3 Caracterizações dos aditivos	26
3.3.1 Difractometria de raios-X	27
3.3.2 Espectroscopia Raman	29
3.3.3 Histerese magnética.....	30
3.4 Compósito camada única	30
3.4.1 Compósitos de camada única com um aditivo	31
3.4.2 Compósitos de camada única com dois aditivos.....	31

3.4.3	Compósitos de camada simples com mistura CCTO+FC	32
3.5	Caracterização eletromagnética	32
3.6	Multicamadas.....	33
4	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS ADITIVOS.....	35
4.1	Difração de Raios-X.....	35
4.1.1	Pós calcinados de CCTO	35
4.1.2	Aditivos utilizados nos compósitos	37
4.2	Espectroscopia Raman.....	38
4.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	40
5	EXPERIMENTO DE MULTICAMADAS	41
5.1	Camada única.....	41
5.2	Dupla camada.....	44
5.3	Multicamadas.....	49
5.4	Análise dos resultados de multicamadas para aplicações em sistemas espaciais	70
6	COMPÓSITO COM DOIS ADITIVOS	71
7	COMPÓSITO COM CCTO+FC.....	75
7.1	Caracterizações dos aditivos	75
7.2	Propriedades eletromagnéticas dos compósitos	82
7.3	Simulação computacional	87
7.4	Análise dos resultados do compósito para aplicações em sistemas espaciais	89
8	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande aumento no uso e produção de equipamentos eletrônicos e na crescente utilização de sistemas de telecomunicações operantes em altas frequências (MHz e GHz). A radiação emitida por esses dispositivos pode afetar negativamente os tecidos biológicos, causando danos à saúde, e dificultar o bom funcionamento de equipamentos eletrônicos, por problemas relacionados à interferência eletromagnética (EMI). Para superar esse desafio, materiais capazes de blindar e/ou absorver a onda eletromagnética, causadora de interferências, estão sendo amplamente pesquisados. Esses materiais são denominados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), ou absorvedores de micro-ondas, e possuem aplicações em setores como o aeroespacial, aeronáutico, na medicina, telecomunicações e militar. No MARE a energia da onda eletromagnética (EM) incidente é dissipada na forma de calor através de mecanismos relacionados à ressonância e relaxamento de dipolos e/ou a inversão de momentos magnéticos. (FENG et al., 2006b; AMARAL JUNIOR, 2018; MOHAMMED et al., 2019; PINTO et al., 2019). Em geral, esses materiais podem ser classificados quanto aos mecanismos de dissipação, forma, geometria, faixa de frequência absorvida, etc (CARDOSO, 2011).

No Brasil, temos como objetivo do Plano Nacional de Desenvolvimento das Atividades Espaciais (PNDAE), decreto nº 1332, de 8 de dezembro de 1994, a autonomia do país no setor espacial, sendo interesse do programa o desenvolvimento de tecnologias niveladoras e avançadas, como é o caso dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Em projetos espaciais existe o risco de interferências causarem falha na comunicação e por consequência comprometer toda a missão. As faixas de frequência utilizadas na comunicação de sistemas brasileiros variam entre 2 e 40 GHz. Os satélites de observação da Terra fabricados no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), o CBRES-4 (Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestre) e o Amazônia-1, operam suas funções de telemetria e telecomando na banda S (2 a 4 GHz) e de transmissão das imagens fotografadas na banda X (8,2 a 12,4

GHz). Outro exemplo é o SGDC (Satélite Geoestacionário de Defesa e Comunicações Estratégicas), operado e controlado em uma parceria entre Telebrás, Ministério da Ciência e Tecnologia e o Ministério da Defesa, utiliza banda X para comunicações militares e a banda Ka (28,5 a 40 GHz) para disponibilizar internet em todo o território nacional. Outras bandas, como a C (3,9 a 6,2 GHz) e Ku (12,4 a 18 GHz), também são utilizadas por satélites alugados por empresas de telecomunicações brasileiras.

Muitos materiais podem ser aplicados na absorção de micro-ondas. Entretanto, materiais compósitos possuem muitas vantagens, principalmente porque neles existe a possibilidade de controle das propriedades para maximizar as perdas dielétrica e/ou magnética, a partir do controle da composição dos compostos. Dessa forma é possível criar um material com bom desempenho na absorção das micro-ondas, baixa espessura e possibilidade de absorver a radiação em uma ampla largura de banda, ou grande faixa de frequência (LI et al., 2010).

O titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou CCTO) possui propriedades muito atrativas para aplicação como MARE, principalmente devido suas propriedades dielétricas ((LING et al., 2011; QING et al., 2013). Esse composto é muito empregado como elemento capacitivo em compósitos de matriz polimérica (PMC), apresentando excelentes resultados, principalmente, em frequências próximas a 1kHz (KARIM et al., 2019). No entanto, investigações das propriedades eletromagnéticas (EM) de compósitos polímero-CCTO na faixa de frequência dos GHz indicou a necessidade da incorporação de um segundo aditivo, como os materiais carbonosos, metálicos ou magnéticos, como as ferritas ou metais magnéticos (MAAZ et al., 2007; QING et al., 2013). Outra possibilidade é a incorporação de dopantes que possibilitem mudanças significativas nas propriedades dielétricas do CCTO (LI et al., 2009, 2010; SHENGTAO LI et al., 2015). Autores que utilizaram o CCTO associado a outro aditivo em compósitos aplicados como MARE obtiveram resultados de absorção expressivos, por exemplo, Hojjati-Najafabadi *et al.* (2017) uniu o CCTO e a ferrita de bário, alumínio e cromo ($\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{1,5}\text{CrO}_{19}$), criando um nanocompósito, que em seguida foi incorporado em uma matriz epoxídica, apresentando um compósito capaz de absorver praticamente 99% da onda eletromagnética

incidente em toda a faixa de frequência da banda X (8,2 – 12,4 GHz). Dessa forma, este trabalho buscou desenvolver um novo MARE que aproveite das propriedades dielétricas do CCTO, conhecendo as suas limitações em frequências na ordem dos GHz, também buscou-se associa-lo a outros aditivos. Nesse contexto, a Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (COPDT/INPE) criou uma linha de pesquisa exclusivamente dedicada ao desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética no grupo Materiais Avançados e Pesquisas Aeroespaciais (MAPA). As faixas de frequência de interesse são aquelas aplicadas aos setores de telecomunicações, defesa e espacial. Os primeiros trabalhos do grupo envolveram compósitos de matriz polimérica para ser aplicado como MARE para as bandas X (8,2 – 12,4 GHz) e Ku (12,4 – 14,8 GHz). Dentre os materiais estudados estão: ferrocarbonila (FC) (OLIVEIRA, 2021), fibra de carbono (AMARAL JUNIOR, 2018), grafite (BATISTA et al., 2020), ferrita de manganês e zinco (LOPES, 2020), etc. Sendo esses os principais estudos utilizados para selecionar um aditivo para se associar ao CCTO. Entretanto nenhum dos resultados divulgados pelo grupo apresentou um compósito com absorção em uma ampla faixa de frequência, por exemplo, toda uma banda.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é desenvolver um MARE capaz de absorver uma ampla faixa de frequência dentro da banda Ku. Para isso, os compósitos produzidos terão as propriedades EM caracterizadas na faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz. Além disso, serão necessárias outras caracterizações a fim de identificar as propriedades morfológicas, estruturais e físico-químicas dos aditivos e do compósito.

1.1 Objetivo da tese

A proposta deste estudo é a obtenção de compósitos de matriz polimérica e $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e sua associação com ferrocarbonila e ferrita de manganês e zinco para aplicações como material absorvedor de radiação eletromagnética de toda faixa de frequência entre 12,4 a 18 GHz (banda Ku). Sendo assim, os objetivos principais são:

- a obtenção da cerâmica $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_2$ por reação no estado sólido;
- a determinação da composição de aditivo e matriz para fabricação dos compósitos;
- as análises morfológicas e estruturais dos aditivos;
- caracterização de propriedades eletromagnéticas, como: permissividade, permeabilidade, tangente de perda, condutividade e as perdas por reflexão dos compósitos;
- investigação das relações entre propriedades morfológicas e estruturais com as propriedades eletromagnéticas.

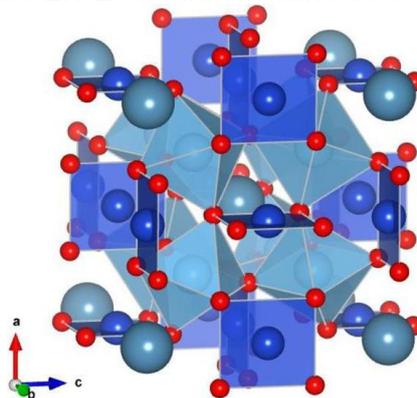
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais

2.1.1 Titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)

O titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{16}$), também conhecido como CCTO, é um material cerâmico com estrutura perovskita (ABO_3) (Figura 2.1), que apresenta na sua forma policristalina uma constante dielétrica de $\kappa > 10^4$ a temperatura ambiente (onde κ é a razão entre a capacitância do material e a capacitância do vácuo), além disso, essa propriedade se mantém quase constante a baixa frequência e no intervalo de temperatura de 100 a 600 K (MONTROYA, 2016). Vários mecanismos podem estar relacionados com essa propriedade, como, fatores intrínsecos, efeito de contato, momentos de dipolo associados ao deslocamento dos íons B (para o CCTO serão os íons de Ti), polarizações, dinâmica de desaceleração de relaxores de flutuações dipolares, entre outros (YU et al., 2007). A sua característica dielétrica permite fabricar componentes capacitivos menores, então, colaborando na miniaturização de equipamentos eletrônicos (NEGREIROS, 2014).

Figura 2.1 Estrutura cristalina do CCTO.



Fonte: Ricci *et al.* (2014).

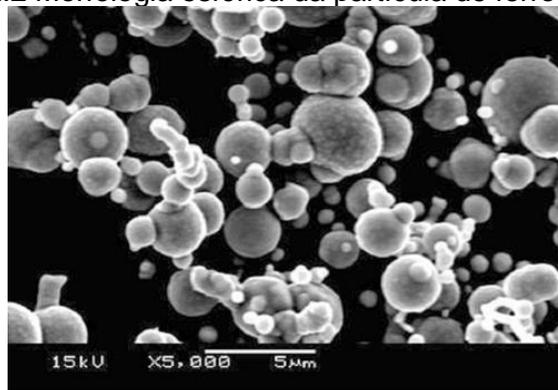
Dentre os métodos de síntese desse composto, o mais comum é o de reação do estado sólido. Entretanto, dependendo de características como: distribuição do tamanho de partículas; tamanho da partícula; morfologia; pureza; entre outras,

podem ser empregados outros métodos de síntese, como por exemplo, sol-gel, pirólise, método de co-precipitação, método do complexo polimerizado, precursores poliméricos, combustão de solução, sinterização por micro-ondas e o método hidrotermal convencional ou hidrotermal assistido por micro-ondas (NEGREIROS, 2014).

2.1.2 Ferrocarbonila

A ferrocarbonila é um pó cinza, que possui morfologia esférica, com esferas entre 2 e 10 μm (Figura 2.2). Esse pó é produto da decomposição química da ferropentacarbonila ($\text{Fe}(\text{CO})_5$). Sua composição possui entre 98% e 99,8% de ferro (Fe) e os contaminantes majoritários são carbono, oxigênio e nitrogênio. A ferrocarbonila possui a mesma estrutura atômica do aço ferrítico ($\text{Fe-}\alpha$), que é cúbica de corpo centrado (FRIEDERANG; SCHLEGEL, 1999; RODRIGUES, 2010).

Figura 2.2 Morfologia esférica da partícula de ferrocarbonila.



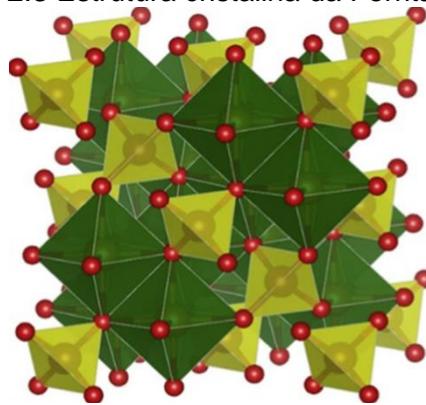
Fonte: Duan *et al.* (2011).

Devido às propriedades como: alta temperatura de Curie; boa estabilidade térmica; uma grande intensidade na saturação magnética e alto valor de permeabilidade e da constante dielétrica (FENG *et al.*, 2006a; DUAN *et al.*, 2011) a ferrocarbonila é um material muito utilizado como aditivo em compósitos absorvedores de micro-ondas, principalmente, na faixa de 2 a 18 GHz (BASF, 2020).

2.1.3 Ferrita de manganês e zinco ($Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$)

A ferrita de manganês e zinco ($Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$), também chamada de ferrita MnZn, é um material cerâmico com estrutura espinélio (AB_2O_4) (Figura 2.3) e com caráter ferromagnético. Comparado a outras ferritas magnéticas macias, a ferrita MnZn possui uma permeabilidade magnética inicial alta, baixa perda, alta saturação magnética e temperatura de Curie próxima de 250 °C (PENG et al., 2016; PETRESCU et al., 2019; THAKUR et al., 2020).

Figura 2.3 Estrutura cristalina da Ferrita MnZn.



Fonte: Thakur et al. (2020).

A ferrita MnZn é amplamente utilizada em diversos dispositivos, sendo uma das mais empregadas em aplicações com larga faixa de frequência. Comercialmente, essa ferrita é utilizada na forma de corpos sinterizados e empregadas em indutores e em transformadores (MARINS, 2005).

2.2 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética – MARE

A utilização de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) teve início na Segunda Guerra e desde então tem sido amplamente empregado em setores como militar, telecomunicações, espacial, eletrônica, medicina, entre outros. O objetivo desse material é eliminar e/ou blindar equipamentos ou sistemas de ondas eletromagnéticas (EM) que possam interferir no seu bom funcionamento, também chamadas de interferências eletromagnéticas (EMI) (SFALSIN, 2008; CARDOSO, 2011).

Os MARES transformam a energia da radiação incidente em calor. Os mecanismos de dissipação vão depender da frequência da onda eletromagnética. No caso das micro-ondas, esses mecanismos estarão relacionados com a polarização eletrônica e/ou magnética dos átomos ou moléculas dentro do material. Os parâmetros relacionados com as propriedades elétricas e/ou magnéticas do material são a permissividade (ϵ_r), a permeabilidade (μ_r) e os coeficientes de reflexão e transmissão (CARDOSO, 2011; AMARAL JUNIOR, 2018).

Os mecanismos de dissipação podem ser: dielétricos, ou seja, resultam da interação entre o campo elétrico e o material; magnéticos, ou seja, resultam da interação entre o campo magnético e o material; ou híbridos, uma junção de mecanismos dielétricos e magnéticos. Em compósitos, o mecanismo de dissipação dominante estará diretamente relacionado com o tipo de aditivo incorporado na matriz (CARDOSO, 2011).

O MARE pode absorver em uma ampla faixa de frequência, então, o material será denominado de banda larga, ou em uma faixa de frequência estreita, denominados de ressonantes de banda estreita. Esses materiais podem ter diversas geometrias e morfologias. Podendo ser apresentados na forma de tintas, colmeias, placas rígidas, mantas flexíveis ou compósitos estruturais (CARDOSO, 2011).

2.3 Propriedades eletromagnética dos materiais

O material e suas propriedades intrínsecas serão responsáveis pelo tipo de propagação que a onda eletromagnética terá no meio. No espaço livre a onda se propaga em uma direção perpendicular às componentes do campo elétrico e magnético, ou seja, a direção de propagação é \vec{z} , enquanto em \vec{x} está o campo elétrico (\vec{E}) e em \vec{y} o campo magnético (\vec{H}). No meio material a propagação da onda será governada pelas propriedades intrínsecas do meio: permissividade, permeabilidade e condutividade.

Ondas eletromagnéticas surgem pelo movimento de fótons que carregam energia e agem tanto como ondas quanto como partículas. A partir das descobertas de William Herschel e Michael Faraday, James Clerk Maxwell

propôs as leis fundamentais do eletromagnetismo. Sendo essas compostas por: lei de Gauss da eletricidade (Equação 2.1) e do magnetismo (Equação 2.2), lei de Faraday (Equação 2.3) e a lei de Ampère-Maxwell (Equação 2.4).

$$\oint_a \vec{D} \cdot \hat{n} da = \int_v \rho dv \quad (2.1)$$

$$\oint_s \vec{B} \cdot \hat{n} da = 0 \quad (2.2)$$

$$\oint_c \vec{E} \cdot \hat{n} dl = \int_a \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot \hat{n} da \quad (2.3)$$

$$\oint_c \vec{H} \cdot \hat{n} dl = \int_a \vec{J} \cdot \hat{n} da + \int_a \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \cdot \hat{n} da \quad (2.4)$$

Onde, \vec{E} e \vec{H} são os campos elétricos (V/m) e magnético (A/m), \vec{D} e \vec{B} são conhecidos como densidade de fluxo elétrico (C/m²) e densidade de fluxo magnético (T), ρ é conhecido como densidade de carga elétrica (C/m³), \vec{J} é a densidade superficial de corrente elétrica, da é a unidade de área infinitesimal, \hat{n} vetor unitário de da .

Ao aplicar o Teorema do Divergente nas Equações 2.1 e 2.2 e o Teorema de Stokes nas Equações 2.3 e 2.4, as equações de Maxwell podem ser expressas na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.8)$$

No espaço livre não há cargas livres ($\rho = 0$) nem densidade de corrente e condução ($\vec{J} = 0$). Dessa forma, as relações constitutivas, que contém a resposta do meio à aplicação de campos elétricos e magnéticos são expressas por (VINOY; JHA, 1996):

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.9)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.10)$$

No material a propagação da onda eletromagnética dependerá das propriedades elétricas e magnéticas, que são caracterizadas pelos parâmetros σ , ε e μ . A aplicação um campo elétrico \vec{E} , resultará em uma polarização dos átomos ou moléculas, criando dipolos elétricos que aumenta a densidade de fluxo \vec{D} . Essa polarização P_e é proporcional a susceptibilidade elétrica complexa do material, propriedade que representa o grau de liberdade de giro dos dipolos elétricos no interior do material e que será única para cada composto (Equação 2.11).

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + P_e = \varepsilon_0(1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.11)$$

onde a permissividade (ε) pode ser expressa em termos da permissividade relativa do meio e do espaço livre ε_r e ε_0 , respectivamente (COSTA et al., 2017):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (2.12)$$

A permissividade relativa do meio é expressa em valores complexos, sendo j a unidade imaginária:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (2.13)$$

Tal qual a componente elétrica, a densidade de fluxo magnético \vec{B} (Equação 2.14) pode ser expressa a partir da relação entre a polarização (P_m) dos átomos ou moléculas gerados pelo campo magnético aplicado \vec{H} . De maneira análoga a P_e , P_m é diretamente proporcional a suscetibilidade magnética (χ_m).

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + P_m = \mu_0(1 + \chi_m) \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (2.14)$$

onde a permeabilidade μ pode ser expressa em termos da permeabilidade relativa do meio e do espaço livre μ_r e μ_0 , respectivamente:

$$\mu = \mu_0 \mu_r \quad (2.15)$$

e

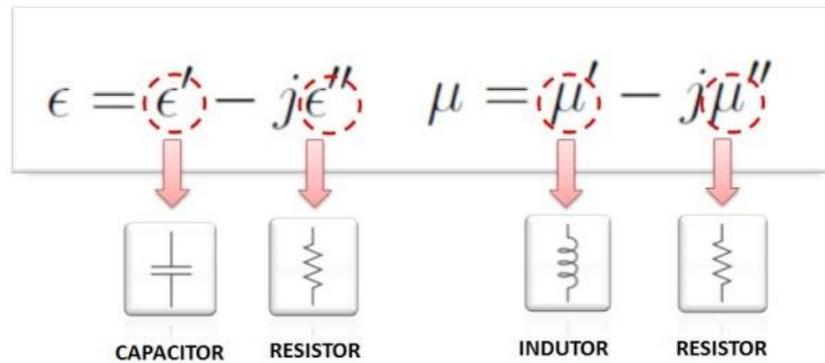
$$\mu_r = \mu_r' - j\mu_r'' \quad (2.16)$$

A condutividade do material (σ) é caracterizada como a facilidade com que as cargas se movimentam livremente no material. Se a condutividade for nula, ou seja, $\sigma = 0$, então as cargas não podem se mover mais do que a distância atômica, nesse caso o material é denominado como dielétrico perfeito. Entretanto, se a condutividade for infinita, ou seja, $\sigma = \infty$, as cargas poderão se mover livremente através do material, caracterizando um condutor perfeito. Portanto, para um material a densidade de corrente pode ser expressa por:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.17)$$

As componentes reais das grandezas (ϵ_r' e μ_r') estão relacionadas com o armazenamento de energia, comparando com um circuito elétrico, a permissividade real pode ser relacionada a um capacitor, enquanto a permeabilidade real se assemelha a um indutor. As componentes imaginárias (ϵ_r'' e μ_r'') estão diretamente associadas com a dissipação de energia, de maneira análoga ao circuito elétrico, os termos imaginários podem ser relacionados a um resistor (OLMEDO; HOURQUEBIE; JOUSSE, 1995; SADIKU, 2012). Logo, um material puramente dielétrico é representado por um circuito composto pelo resistor e capacitor em paralelos, enquanto um material puramente magnético é equivalente a um circuito resistor e indutor em paralelo. Assim, um material que apresente ambas propriedades, elétricas e magnéticas, será expresso por um circuito resistor, capacitor e indutor em paralelo (Figura 2.4) (AMARAL JUNIOR, 2018).

Figura 2.4 Diagramação dos componentes dos circuitos com as propriedades elétricas e magnéticas.



Fonte: Amaral Júnior (2018).

2.3.1 Tangentes de perda

Um dos métodos utilizados para determinar se o material tem caráter dissipativo ou de armazenamento é a tangente de perda ($\tan\delta$). A $\tan\delta$ representa a razão entre a energia perdida e a energia armazenada por ciclo do campo externo aplicado (SADIKU, 2012).

$$\tan\delta_{\epsilon} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.18)$$

$$\tan\delta_{\mu} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (2.19)$$

A magnitude da energia absorvida depende das tangentes de perdas dielétricas e magnéticas. Sendo que, é caracterizada como energia absorvida, a componente da energia da onda eletromagnética que irá ser convertida em energia térmica (OLIVEIRA, 2021).

2.4 Conceitos fundamentais para caracterização dos parâmetros constitutivos do material

As medidas das propriedades eletromagnéticas dos materiais são realizadas em um analisador de rede vetorial, esses equipamentos fornecem os parâmetros constitutivos do material a partir da medida dos parâmetros S. Essa medida depende de um conjunto de modelos e teorias para traduzir as alterações que a

onda eletromagnética emitida sofre ao interagir com o material e voltar a ser recebida pelo equipamento. Nessa seção serão abordados os tópicos mais relevantes para análise dos resultados.

2.4.1 Parâmetro S

Os parâmetros S representam as energias da onda eletromagnética refletida e transmitida pelo material, é muito utilizada na caracterização de circuitos de radiofrequência. Em geral, os parâmetros S são exibidos no formato de uma matriz, chamada de matriz S ou matriz de espalhamento, onde o número de linhas e colunas é igual ao número de portas. O número de coeficientes da matriz S é o quadrado do número de portas (parâmetros S), cada um representando um possível caminho de entrada-saída. Por exemplo, um sistema com 2 portas ($n = 2$), terá 4 coeficientes ($n^2 = 2^2$) (HIEBEL, 2007).

A notação de cada parâmetros S utiliza o formato S_{ij} , onde o subscrito j representa a porta que está excitada (a porta de entrada) e o subscrito i é a porta de saída. Os parâmetros ao longo da diagonal da matriz S são chamados de coeficientes de reflexão porque se referem apenas ao que acontece em uma única porta, enquanto os parâmetros S fora da diagonal são chamados de coeficientes de transmissão, porque se referem ao que acontece em uma porta quando é excitado por um sinal incidente em outra porta. No dispositivo com 2 portas, os parâmetros S relacionados com a reflexão serão o S_{11} e S_{22} e de transmissão serão o S_{21} e S_{12} .

A energia que viaja da porta 1 do dispositivo para a amostra é dada por $|a|^2$ e a energia refletida é expressa por $|b|^2$, também chamadas de variáveis de entrada e saída, respectivamente. Dessa forma podemos representar os parâmetros de espalhamento em um sistema com duas portas (S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22}) pelas Equação 2.20 e 2.21. Na Equação 2.20 é considerada a onda emitida na porta 1 e na Equação 2.21 a onda emitida pela porta 2. A representação das transmissões e reflexões para um dispositivo duas portas está apresentada na Figura 2.5.

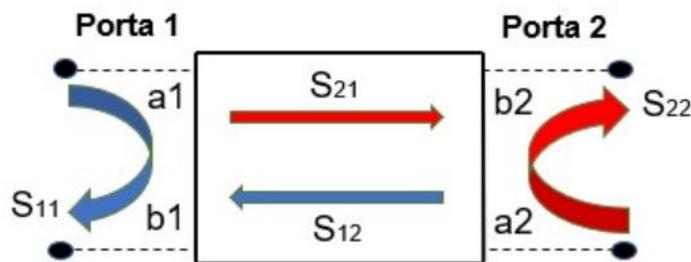
$$S_{11} = \left. \frac{b_1}{a_1} \right|_{a_1=0}$$

$$S_{21} = \left. \frac{b_2}{a_1} \right|_{a_1=0} \quad (2.20)$$

$$S_{12} = \left. \frac{b_1}{a_2} \right|_{a_2=0}$$

$$S_{22} = \left. \frac{b_2}{a_2} \right|_{a_2=0} \quad (2.21)$$

Figura 2.5 Representação de um dispositivo com duas portas, em que: S_{11} , S_{12} , S_{21} e S_{22} são parâmetros de espalhamento e a_1 , b_1 , a_2 e b_2 são respectivamente variáveis de entrada e saída.



Fonte: Oliveira (2021).

As magnitudes dos parâmetros S podem ser representadas de duas maneiras, magnitude linear ou decibéis baseados em logaritmos (dB). Para representar em decibéis utiliza-se a expressão:

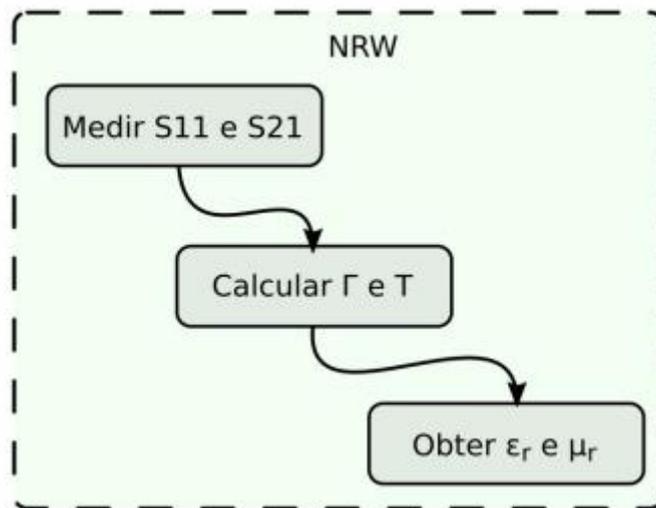
$$s_{ij}(d_B) = 20 \log[s_{ij}(\text{magnitude})] \quad (2.22)$$

2.4.2 Método Nicolson Ross Weir (NRW)

Nicolson, Ross e Weir (método NRW) desenvolveram um método para encontrar a permissividade e permeabilidade de uma amostra em função dos parâmetros S medidos, baseado nas medidas de reflexão (Γ) e transmissão (T) da onda

eletromagnética através de uma amostra homogênea de um material isotrópico (Figura 2.6). Os valores complexos de permissividade e permeabilidade são obtidos em função da frequência de análise (NICOLSON; ROSS, 1970). Para isso, uma amostra deve ser inserida dentro de um guia de onda conectado à duas portas (porta 1 e 2), na porta 1 será a fonte de emissão da onda eletromagnética incidente e o sinal é coletado na porta 1 (onda refletida) e porta 2 (onda transmitida).

Figura 2.6 Fluxograma Resumido do Método NRW.



Fonte: Amaral Júnior (2018).

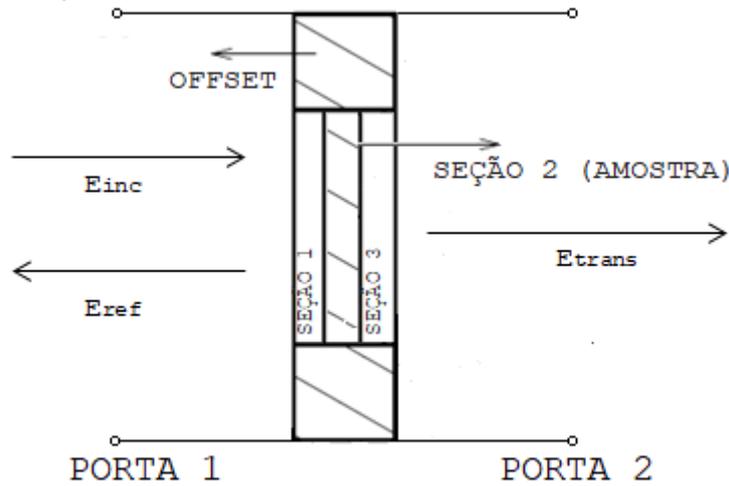
Presumindo os campos elétricos nas Seções 1, 2 (amostra) e 3 da linha de transmissão (Figura 2.7), é possível obter três equações de dispersão dos campos E_1 , E_2 e E_3 . Dentro do guia de onda de modo de propagação TE_{10} , de acordo com a onda incidente, temos:

$$E_1 = e^{-\gamma_0 x} + C_1 e^{\gamma_0 x} \quad (2.23)$$

$$E_2 = C_2 e^{-\gamma x} + C_3 e^{\gamma x} \quad (2.24)$$

$$E_3 = C_4 e^{-\gamma_0 x} \quad (2.25)$$

Figura 2.7 Transmissão de ondas eletromagnéticas em uma amostra e interação com um campo elétrico.



Fonte: Produção do autor.

As constantes C_i ($i = 1, 2, 3, 4$) podem ser determinadas a partir das condições de contorno do campo elétrico e magnético. As constantes de propagação nas linhas de transmissão preenchidas com espaço (γ_0) e a amostra (γ), podem ser determinados pela equação:

$$\gamma_0 = 2\pi j \sqrt{\epsilon_r \mu_r - \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}} \quad (2.26)$$

$$\gamma = \frac{2\pi j}{\lambda} \sqrt{\epsilon_r \mu_r - \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}} \quad (2.27)$$

onde, c é a velocidade da luz no vácuo, $j = \sqrt{-1}$, λ é o comprimento de onda e λ_c comprimento de onda de corte do guia, ϵ_r e μ_r são as permissividade e permeabilidade relativas do vácuo (DUAN; GUAN, 2016).

A expressão dos parâmetros de espalhamento medidos para um dispositivo de duas portas pode ser obtida resolvendo as Equações 2.28 e 2.29:

$$S_{21} = R_1^2 \frac{\Gamma(1-T^2)}{1-\Gamma^2 T^2} \quad (2.28)$$

$$S_{21} = R_1 R_2 \frac{T(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2 T^2} \quad (2.29)$$

onde, Γ e T são os coeficientes de reflexão e transmissão, respectivamente; $R_1 = e^{-\gamma_0 L_1}$ e $R_2 = e^{-\gamma_0 L_2}$ são as expressões utilizadas para ajustar os planos de referência S_{11} e S_{21} ; e L_1 e L_2 a distância dos planos de calibração em relação a amostra (BAKER-JARVIS, 1990).

Dessa maneira, através desses parâmetros é possível determinar os coeficientes de reflexão (2.30) e transmissão (2.31):

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (2.30)$$

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{12})\Gamma} \quad (2.31)$$

Sendo, K dada por:

$$K = \frac{S_{11}^2 + S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad (2.32)$$

Dessa maneira é possível determinar a permissividade (ϵ_r) e a permeabilidade (μ_r) da amostra:

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0}{\mu_r} \left[\frac{1}{\lambda_c^2} \left[\frac{1}{2\pi L} \ln(T^{-1}) \right]^2 \right] \quad (2.33)$$

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma)\Lambda \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (2.34)$$

O termo Λ é dado por:

$$\Lambda = j \frac{L}{2\pi \ln(T^{-1})} \quad (2.35)$$

O método NRW possui limitações, podendo apresentar incertezas nos valores de permissividade em função da frequência quando os valores de S_{11} ou S_{22} são próximos de zero, nesse caso é possível substituir esse método pelo da reflexão e transmissão (AMARAL JUNIOR, 2018). A posição e a dimensão da amostra também podem influenciar na medida, espaços de ar entre o condutor interno e a amostra ou entre o condutor externo e a amostra podem ocasionar na redução nos valores medidos de permissividade (OLIVEIRA, 2021).

2.4.3 Refletividade

A refletividade é a relação entre a energia eletromagnética refletida e a energia incidente no material. Essa relação é amplamente utilizada para medir o desempenho dos MARE, tratando-se de um indicador qualitativo do quanto o material pode refletir as ondas eletromagnéticas que incidem sobre ele. A refletividade é medida em dB e pode ser relacionada com a absorção da onda pelo material (Equação 2.36) (WANG et al., 2011).

$$Absorção (\%) = 100 - \left(10^{\left(\frac{RL}{10}\right)} \times 100\right) \quad (2.36)$$

onde, RL é a perda por reflexão, ou refletividade, que pela teoria de linha de transmissão, pode ser definida a partir do valor de impedância do material, Z_{in} , e da impedância característica do ar Z_0 .

$$RL(dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2.37)$$

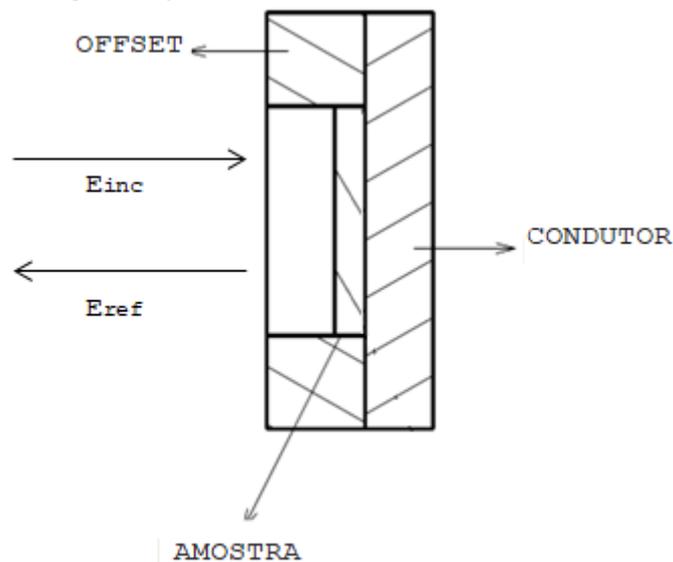
A impedância de entrada entre o espaço livre e interface de material, Z_{in} , é definida com base na permissividade e permeabilidade relativa complexas.

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(\frac{2j\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c} \right) \quad (2.38)$$

onde, ϵ_r e μ_r são permissividade e permeabilidade relativa, f é a frequência de micro-ondas, d é a espessura do absorvedor, c é a velocidade da luz no espaço livre, e $Z_0 = 50 \text{ Ohm}$ é a impedância característica da linha de transmissão.

A medida de refletividade utiliza uma configuração diferente, com uma placa metálica na parte traseira da porta 1, para que não ocorra transmissão, apenas reflexão, sendo o plano de referência a porta 1 (Figura 2.8).

Figura 2.8 Representação esquemática da medida de refletividade no guia de onda.



Fonte: Produção do autor.

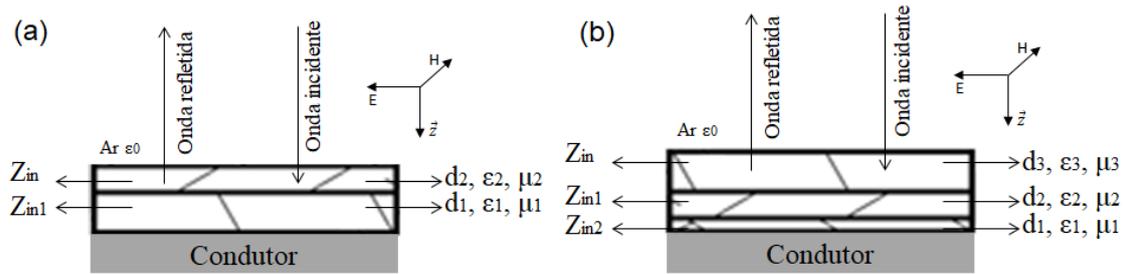
2.5 Teoria das multicamadas

Absorvedores multicamadas são materiais comumente aplicados em superfícies para blindagem e absorção da onda eletromagnética. Esses materiais são construídos camada por camada a fim de obter as melhores combinações das propriedades eletromagnéticas (permissividade e permeabilidade) e de impedâncias entre as camadas. (DUAN; GUAN, 2016; YOUJI KOTSUKA, 2019). Em geral, essa configuração de MARE é utilizada em aplicações onde se deseja absorção em amplas larguras de banda. A combinação de materiais de diferentes propriedades aumenta o número de parâmetros e a chance com sucesso na produção de um absorvedor de banda larga, seja pela adição de

camadas mais absorvedoras ou criando casamentos de impedância entre as camadas. O uso desse sistema em câmaras anecoicas é um exemplo de aplicação (LIU; LIU; WANG, 2014; SINGH et al., 2018; HANDOKO et al., 2019).

A estrutura com duas camadas está presente na Figura 2.9.a, onde a camada 2 é próxima ao ar e a camada 1 é próxima ao condutor elétrico perfeito (PEC). Na estrutura com três camadas (Figura 2.9.b), a camada 3 está próxima do ar, a camada 2 está entre as outras camadas e a camada 1 está próxima do PEC. Com a incidência da onda eletromagnética propagada na direção \vec{z} positiva sobre o sistema de multicamadas, começa uma série de eventos entre as camadas, nas duas direções de \vec{z} , positivo e negativo.

Figura 2.9 Sistemas de configuração de multicamadas (a) duas camadas e (b) três camadas.



Fonte: Produção do autor.

A impedância de entrada (Z_{ini}) da camada i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) em sistemas com um condutor perfeito ao final é descrita pela equação (NAITO; SUETAKE, 1971; MESHAM et al., 2004):

$$Z_{ini} = \eta_i \left[\frac{Z_{i+1} + \eta_i \tanh(\gamma_i d_i)}{\eta_i + Z_{i+1} \tanh(\gamma_i d_i)} \right] \quad (2.39)$$

Entretanto, a impedância da última camada (camada n) antes do PEC é descrita como:

$$Z_{inn} = \eta_n \tanh(\gamma_n d_n) \quad (2.40)$$

Onde: d , η e γ são a espessura, impedância característica e a constante de propagação complexa, respectivamente. A impedância característica e a constante de propagação são expressas pela permeabilidade e permissividade complexa (MENG et al., 2009):

$$\eta_i = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu_r' - j\mu_r''}{\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''}} \quad (2.41)$$

$$\gamma_i = \frac{j\omega\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}\sqrt{\mu_r\varepsilon_r}}{c} = \frac{j2\pi f}{c} \sqrt{\mu_0\varepsilon_0} \sqrt{(\mu_r' + j\mu_r'')(\varepsilon_r' + j\varepsilon_r'')} \quad (2.42)$$

Onde: c é a velocidade da luz, ω é a frequência angular da onda incidente, μ_0 e ε_0 são a permeabilidade e permissividade do ar, respectivamente. Segundo a teoria da linha de transmissão, o coeficiente de reflexão (Γ) é uma relação entre as impedâncias das camadas e da impedância característica do material (η_0), onde η_0 é 50Ω devido a configuração do analisador de rede vetorial.

$$\Gamma = \left| \frac{Z_{in} - \eta_0}{Z_{in} + \eta_0} \right| \quad (2.43)$$

Por fim, a refletividade é dada pela expressão:

$$RL(dB) = -20 \log_{10} \Gamma \quad (2.44)$$

2.6 Propriedades magnéticas

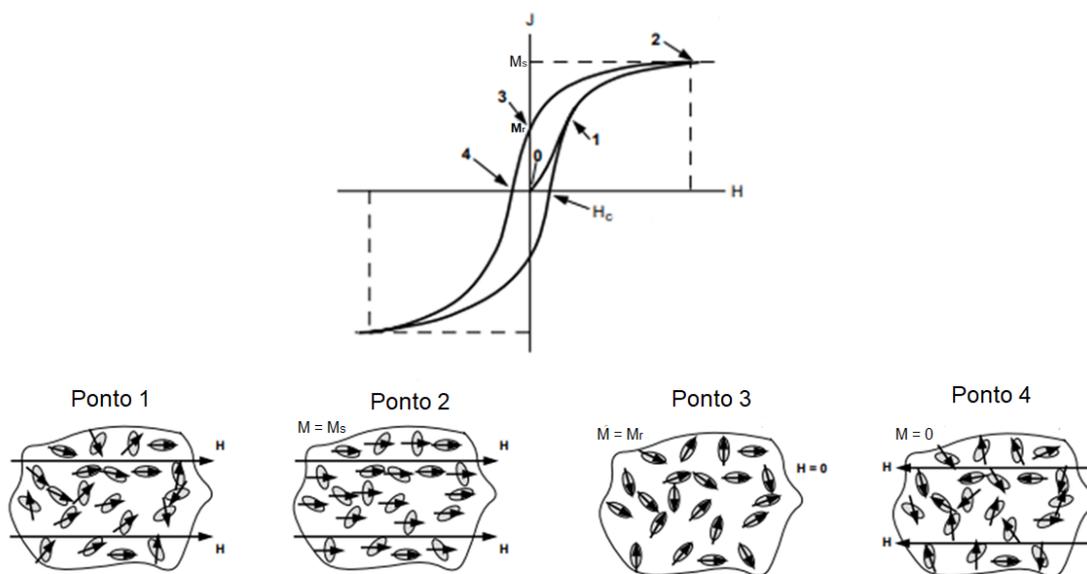
Materiais ferromagnéticos são capazes de se magnetizar, a partir da aplicação de um campo magnético externo (H), devido à tendência de alinhamento dos momentos dipolares magnéticos dos átomos do material em um mesmo sentido dentro de pequenas regiões, chamadas de domínios magnéticos. Os domínios com momentos magnéticos paralelos aos do campo aplicado crescem em detrimento dos com orientações menos favoráveis. Isso ocorre devido as fortes forças de acoplamento entre os momentos de dipolos magnéticos que

constituem um domínio individual. Essa propriedade é chamada suscetibilidade magnética (k) (PINHO, 2009).

Esse efeito de magnetização ocorre até um ponto máximo, onde todos os domínios ficam alinhados com o campo magnético, ou seja, não aumenta mais a magnitude, independente de qual seja a intensidade do campo magnético aplicado, também conhecida como magnetização de saturação (M_s) (Figura 2.10). O valor de M_s é diretamente relacionado com a temperatura, sendo igual a zero na Temperatura de Curie (T_c) do composto (BUTLER, 2004).

Quando o campo magnético aplicado é reduzido a zero, parte dessa magnetização é retida pelo material, chamada de magnetização remanente (M_r). Se aplicado um campo com sentido oposto, o material perde toda a magnetização até chegar a zero, esse ponto representa a capacidade do material em reter a magnetização e o valor do campo magnético é chamado de força coerciva (H_c). Esse efeito é denominado histerese (Figura 2.10). Materiais ferromagnéticos quando magnetizados e, posteriormente, desmagnetizados produzem perda de energia (área interna da curva de histerese) e a temperatura do material aumenta durante o processo (BUTLER, 2004; PINHO, 2009).

Figura 2.10 Ciclo de histerese esquemático e direção dos domínios nos pontos 1, 2, 3 e 4.



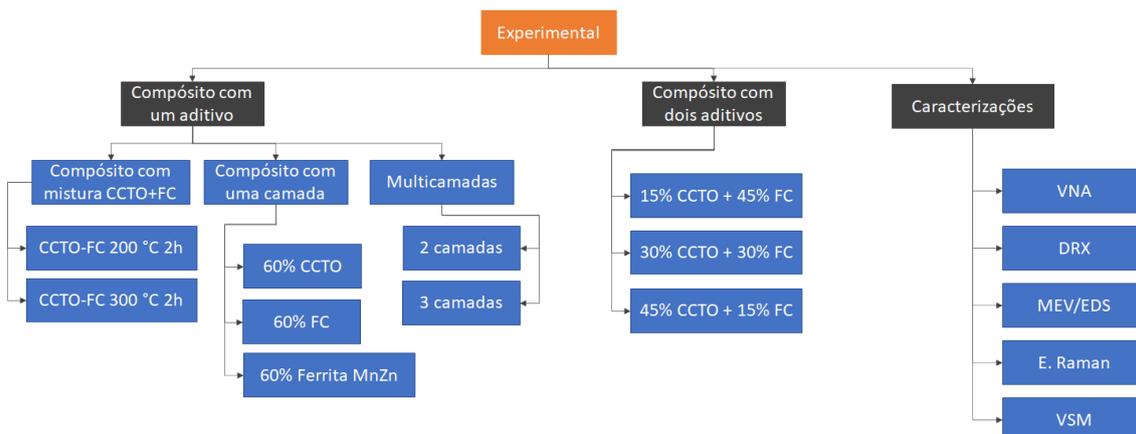
Fonte: Adaptado de Butler (2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Experimentos e tipos de amostras

Neste trabalho foram produzidas amostras com compósitos de matriz polimérica para aplicação como absorvedores de radiação eletromagnética de camada simples e multicamadas. Os aditivos utilizados foram o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Ferrita MnZn), ferrocarbonila esférica (FC) ou uma mistura entre os três citados. Optou-se por manter uma composição fixa de 60% em massa de aditivo. Foram realizadas caracterizações estruturais e morfológicas, além dos ensaios para determinar as propriedades magnéticas e eletromagnéticas. O fluxograma na Figura 3.1 representa as amostras produzidas para cada tipo de experimento e as caracterizações realizadas.

Figura 3.1 Fluxograma dos experimentos e tipos de amostras produzidas neste trabalho.



Fonte: Produção autor.

3.2 Produção dos aditivos

Este trabalho utilizou três tipos de aditivos, sendo esses: o CCTO, obtido através do processo de reação no estado sólido de óxidos; a FC comercial, da BASF; e a Ferrita MnZn comercial, da Sontang S.A.

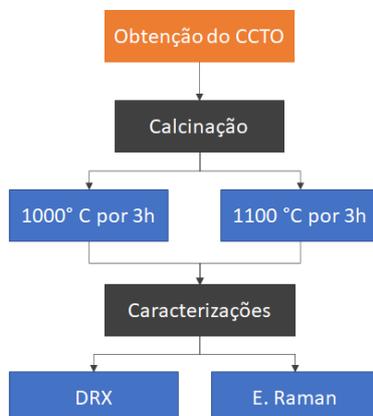
3.2.1 Obtenção do titanato de cobre e cálcio

O $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foi obtido através de reação no estado sólido dos óxidos de cobre (CuO), titânio (TiO_2) e do carbonato de cálcio (CaCO_3). Para isso foi utilizado o CuO, da Synth, TiO_2 , da Certronic, e o CaCO_3 , da Dinâmica, com 99% de pureza. A proporção de cada componente na mistura foi feita respeitando a relação estequiométrica presente na Equação 3.1.



Segundo a literatura o processo de calcinação do CCTO pode utilizar parâmetros diferentes de temperatura e tempo, por exemplo, Tararam (2010) utilizou 1000 °C por 12h, em outro trabalho, Kawrani *et al.* (2019) obteve o pó calcinado em uma faixa de 900 a 1050 °C por 10h. Dada a diversidade de metodologias, para esse trabalho foram testados dois tipos de calcinação, usando 1000 e 1100 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min (Figura 3.2).

Figura 3.2 Fluxograma do processo de obtenção e caracterização do CCTO.



Fonte: Produção do autor.

A correspondência dos pós calcinados com a fase de CCTO foi atestada por caracterizações estruturais, nesse caso, através da difratometria de raios-x e espectroscopia Raman.

3.2.2 Mistura CCTO+FC

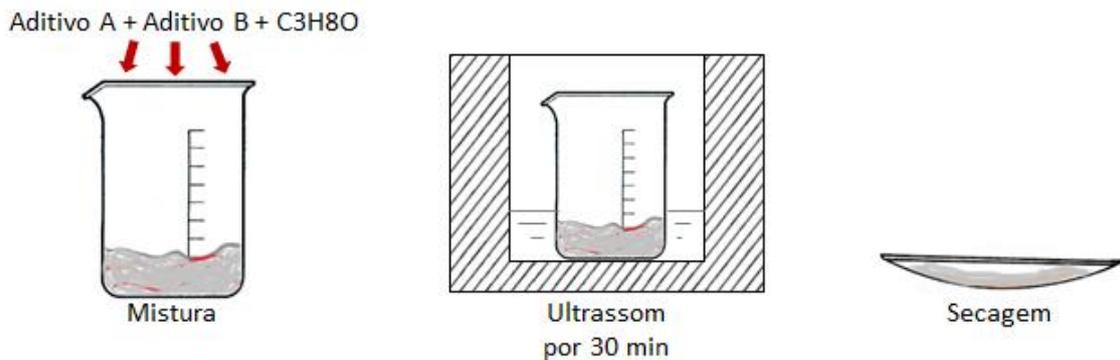
A mistura foi preparada utilizando álcool isopropílico e vibração em banho de ultrassom durante 30 min, com a relação de 1:1 em massa de CCTO e FC. Após secagem em estufa a 100 °C por 24h, parte da mistura foi reservada e o restante foi separado em duas amostras, que passaram por tratamento térmico a 200 °C e 300 °C, ambas durante 2h e com taxa de aquecimento de 10 °C/min (Tabela 3.1). As etapas do processo de mistura estão apresentadas na Figura 3.3.

Tabela 3.1 Preparação dos aditivos.

Aditivo	CCTO %	FC %	t (h)	T (°C)
1	50	50	-	-
2	50	50	2	200
3	50	50	2	300

Fonte: Produção do autor.

Figura 3.3 Processo de mistura dos aditivos.



Fonte: Produção do autor.

3.3 Caracterizações dos aditivos

Antes de serem empregados na fabricação dos compósitos, todos os aditivos foram caracterizados morfológicamente e estruturalmente pelas técnicas de:

- a) Difractometria de raios-X (DRX), para isso foi utilizado um difratômetro da marca Phillips Panalytical X'Pert, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), entre 20° e 90° (2θ), com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 10 s;
- b) Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV), usando o microscópio da marca Tescan, modelo Mira3, em que o feixe de elétrons é por emissão de campo (FEG) e acoplado um espectrômetro de dispersão de raios-x (EDS), modelo MAX50 da Oxford;
- c) Espectroscopia por espalhamento Raman, foi utilizado o MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw. Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar⁺ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda_{\text{laser}} = 514,5 \text{ nm}$, o objetivo dessa caracterização foi de validar a formação de fase única no CCTO obtido após calcinação de 1100° C por 3 h;
- d) Determinação das curvas de histerese magnética, a mistura e os pós calcinados de CCTO+FC em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), da marca Nuvo, com campo magnético aplicado de 1 T.

3.3.1 Difractometria de raios-X

A difratometria de raios-X foi utilizada para determinar as fases cristalinas dos aditivos e verificar qual dos compostos calcinados de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obteve uma única fase. Além disso, essa técnica também foi empregada para o cálculo do tamanho dos cristalitos da ferrocobalita após o tratamento térmico da mistura CCTO+FC.

Nesta técnica a amostra é submetida a raios-X, o resultado da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria é a difração dos raios por diferentes planos adjacentes da estrutura cristalina do material. Segundo a lei de Bragg, o ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos raios-X e da distância d entre os planos, conforme apresentado na Equação 3.2 (CULLITY; STOCK, 2001).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.2)$$

A captação do feixe difratado é expressa através de picos que se destacam de uma linha de base ao longo do eixo 2θ . O 2θ é um ângulo obtido através do detector que utiliza da geometria Bragg-Brentano como arranjo geométrico. As intensidades obtidas e representadas nesses picos do difratograma correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem a mesma distância interplanar ou os mesmos índices de Miller (reflexões hkl). A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I_{hkl} (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Para determinar se o padrão de difração dos materiais utilizados corresponde aos compostos de interesse, os resultados da difratometria foram comparados com as fichas de referência do ICDD (International Center for Diffraction Data). A ficha ICDD 01-075-2188 foi utilizada para identificar os picos de difração característicos do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, para a ferrocarbonila foi utilizada a ficha ICDD 01-006-0696 e para a $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ a ficha ICDD 01-074-2401.

Equação de Scherrer

Trabalhos anteriores que realizaram tratamentos térmicos na ferrocarbonila observaram alterações nas propriedades morfológicas do material, por exemplo, a coalescência dos grãos (WANG et al., 2015; WEI et al., 2020). Essas alterações morfológicas podem ser mensuradas pela equação de Scherrer, sendo está uma técnica largamente utilizada para determinar o tamanho de partículas e grão em materiais policristalinos (PEIXOTO, 2011). A teoria considera que o alargamento do pico de difração é provocado por alterações no tamanho dos cristais, isso ocorre por que em um dado intervalo próximo do ângulo de Bragg (2θ) as interferências entre os outros ângulos difratados (θ_1 e θ_2) passam a ser parcialmente construtivas, o número n de planos amplia a possibilidade de surgirem mais interferências construtivas nos ângulos θ_1 e θ_2 , ou seja, entre $2\theta_2$ e $2\theta_1$ a intensidade de feixes difratados com a mesma fase em planos distintos ao longo do comprimento do cristal (t) surgem no difratograma, atingindo a intensidade máxima em 2θ (CULLITY; STOCK, 2001).

Dessa forma, ao relacionar o tamanho de um cristal perfeito (D), também chamado de cristalito, com a largura à meia altura (FWHM – Full Width at Half Maximum) do principal pico de difração (β), com parâmetros do feixe, como o comprimento da onda da radiação incidente (λ) e o ângulo de difração ou de Bragg (θ_β) e multiplicando um fator de forma das partículas (K), Scherrer (1918) elaborou a equação abaixo:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (3.3)$$

O fator de forma da partícula varia entre 0,62 e 2,08, o valor de K depende do como a largura foi determinada, a forma do cristal e a distribuição do tamanho das partículas (LANGFORD; WILSON, 1978). Como a ferrocarbonila possui estrutura cúbica, o valor de K utilizado neste trabalho foi de 0,9 ($K = 0,9$).

3.3.2 Espectroscopia Raman

A fim de corroborar com os dados do DRX e confirmar a ausência de fases secundárias na composição do titanato de cobre e cálcio foram feitas também análises de espectroscopia Raman.

A fim de identificar o espectro Raman do CCTO, Kolev *et al.* (2002) realizou uma série de medidas em um espectrômetro Raman polarizado com microcristais orientados, variando a temperatura entre 20 e 600 K, o estudo teve base na descoberta do tipo de estrutura grupo espacial $Im\bar{3}$ (No. 204, $Z = 2$) do CCTO, feita com difração de nêutrons no pó por Subramanian *et al.* (2000). Dessa forma, de acordo com a teoria de grupo, a estrutura perovskita $Im\bar{3}$ possui 24 modos vibracionais (pontos- Γ), destes, teoricamente oito são ativos no Raman ($2A_g + 2E_g + 4F_g$), entretanto, experimentalmente apenas 5 podem ser determinados: $A_g(1)$ 428 cm^{-1} , $A_g(2)$ 512 cm^{-1} , $E_g(2)$ 548 cm^{-1} , $F_g(1)$ 280 cm^{-1} e $F_g(3)$ 574 cm^{-1} . Sendo que, as simetrias $A_g(1)$, $A_g(2)$, $E_g(2)$ e $F_g(1)$ são correspondentes ao modo de rotação do octaedro TiO_6 e a $F_g(3)$ é atribuída a modos de vibração do O-Ti-O (KOLEV *et al.*, 2002).

3.3.3 Histerese magnética

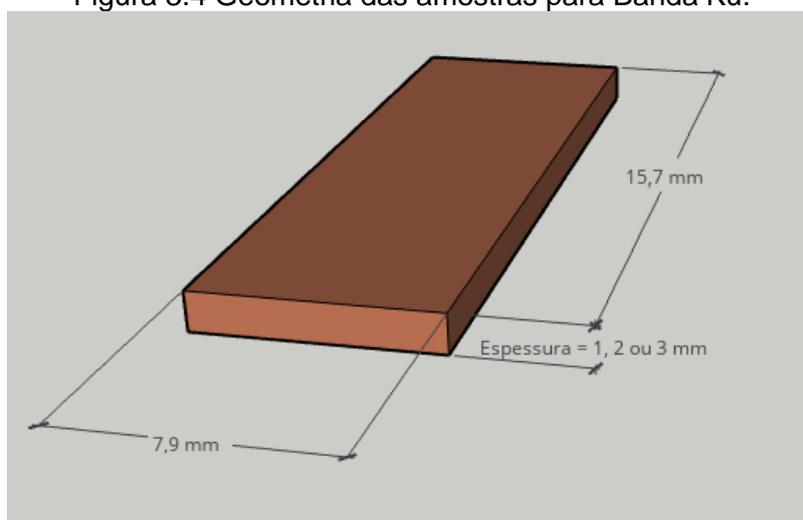
A fim de identificar possíveis alterações nas propriedades magnéticas da mistura CCTO+FC, após os tratamentos térmicos, foram realizados ciclos de histerese magnética, com variação do campo magnético de 1 T, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGC – USP).

3.4 Compósito camada única

Os compósitos foram produzidos utilizando três tipos de aditivos, sendo esses: o CCTO calcinado em laboratório, a FC comercial, da BASF; a Ferrita MnZn comercial, da Sontang S.A., e a mistura CCTO+FC; dispersos em uma matriz de borracha de silicone branca e seu respectivo catalisador, o PS1 FR 300, da empresa REDELEASE.

A produção do compósito foi feita manualmente, seguida pela dispersão da mistura (matriz e aditivo) em um molde impresso tridimensionalmente para a etapa de cura. A geometria da amostra produzida ficou compatível com as dimensões requisitadas para experimentos no analisador de rede vetorial. As amostras produzidas possuíam uma relação de largura e comprimento de 15,7 x 7,9 mm (para banda Ku) (Figura 3.4). Com espessuras que variavam entre 1, 2 e 3 mm.

Figura 3.4 Geometria das amostras para Banda Ku.



Fonte: Produção do autor.

3.4.1 Compósitos de camada única com um aditivo

Os compósitos de camada simples foram produzidos utilizando a relação de massa entre a matriz e o aditivo (2:3) fixa. Essa escolha foi feita com base no limite de saturação da matriz de borracha de silicone e em resultados de experimentos no analisador de rede vetorial com concentrações de até 30% em massa de CCTO, que indicaram mudanças pouco perceptíveis nas propriedades eletromagnéticas do compósito em relação ao polímero sem aditivos. As amostras produzidas estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Amostras de uma camada produzidas com um aditivo.

Aditivo	Concentração (%)	Matriz (%)	Espessura (mm)
CCTO	60	40	1 e 2
FC	60	40	1, 2 e 3
Ferrita MnZn	60	40	1, 2 e 3

Fonte: Produção do autor.

3.4.2 Compósitos de camada única com dois aditivos

Da mesma forma que as amostras produzidas na secção anterior, a relação entre matriz e aditivo foi fixa em 2:3. Entretanto, foram feitas misturas de CCTO com FC, utilizando três variações na composição, sendo essas: 45% + 15%, 30% + 30% e 15% + 45%. A mistura foi feita utilizando álcool isopropílico e vibração em banho de ultrassom durante 30 min conforme apresentado na Figura 3.3, após a secagem do pó foi feita dispersão manual na matriz, com amostras produzidas para os ensaios na banda Ku. A composição das amostras produzidas está representada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Amostras de uma camada produzidas com dois aditivos.

CCTO (%)	FC (%)	Matriz (%)	Espessura (mm)
45	15	40	1, 2 e 3
30	30	40	1, 2 e 3
15	45	40	1, 2 e 3

Fonte: Produção do autor.

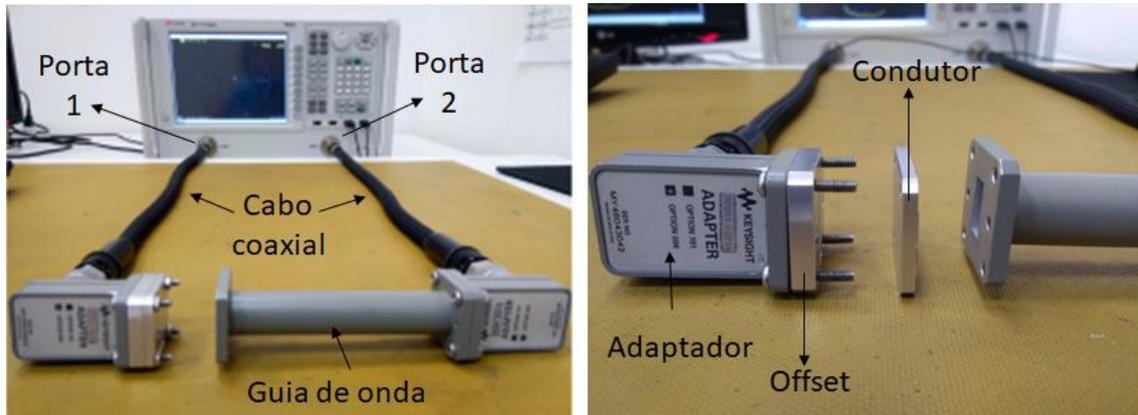
3.4.3 Compósitos de camada simples com mistura CCTO+FC

Assim como as demais amostras produzidas neste trabalho, os compósitos com a mistura calcinada de CCTO+FC foram produzidos com a relação entre matriz e aditivo de 2:3, nas espessuras de 1, 2 e 3 mm e geometria dos ensaios na banda Ku.

3.5 Caracterização eletromagnética

Os compósitos tiveram suas propriedades eletromagnéticas mensuradas em um PNA-L analisador de rede vetorial de 50GHz, modelo N5232A, da marca Keysight. Ao VNA são acoplados os cabos coaxiais flexíveis de 7 mm (85132F - Agilent) de 50 Ω que possuem em suas extremidades adaptadores APC-7, nestes é fixado o *offset* (porta-amostra) e guia de onda retangular WR-62 (P11644A/Agilent). As medidas de refletividade também utilizam o metal condutor (Figura 3.5).

Figura 3.5 Analisador de rede vetorial e os componentes utilizados para medidas eletromagnéticas na banda Ku.

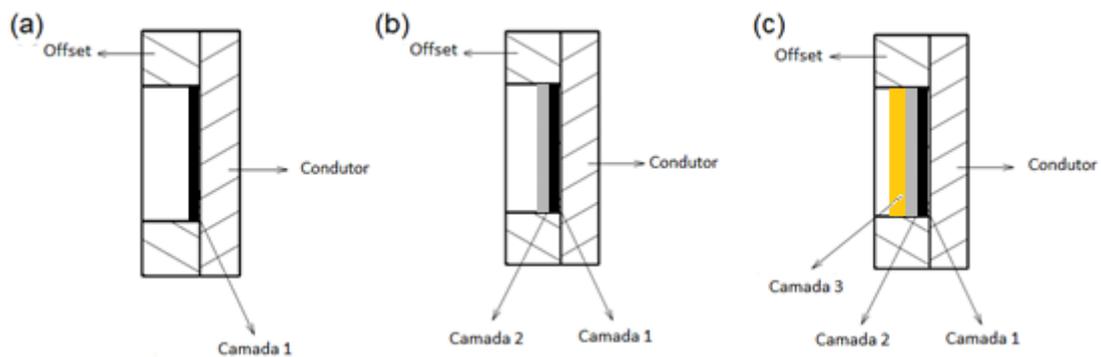


Fonte: Produção do autor.

3.6 Multicamadas

As camadas utilizadas no experimento de multicamadas foram produzidas como camadas simples descritas na Tabela 3.2. Foram feitas simulações da refletividade das combinações de 2 e 3 camadas de espessuras entre 1, 2 e 3 mm na banda Ku. Para simulação foram utilizados os dados de permissividade, permeabilidade e parâmetros-S obtidos no VNA, a rotina de cálculo base no modelo de Nicolson-Ross-Weir (NRW) e de linha de transmissão. A linguagem de programação utilizada para criar o programa foi o Python versão 2.7. Também foram utilizadas bibliotecas adicionais, como NumPy versão 1.3.0, scipy versão 0.10 e matplotlib.pyplot versão 1.2.0. As camadas estão dispostas conforme a Figura 3.6. Foram simuladas 24 configurações com duas camadas e 108 com três camadas.

Figura 3.6 Disposição das camadas do sistema multicamadas para medidas eletromagnéticas.



Fonte: Produção do autor.

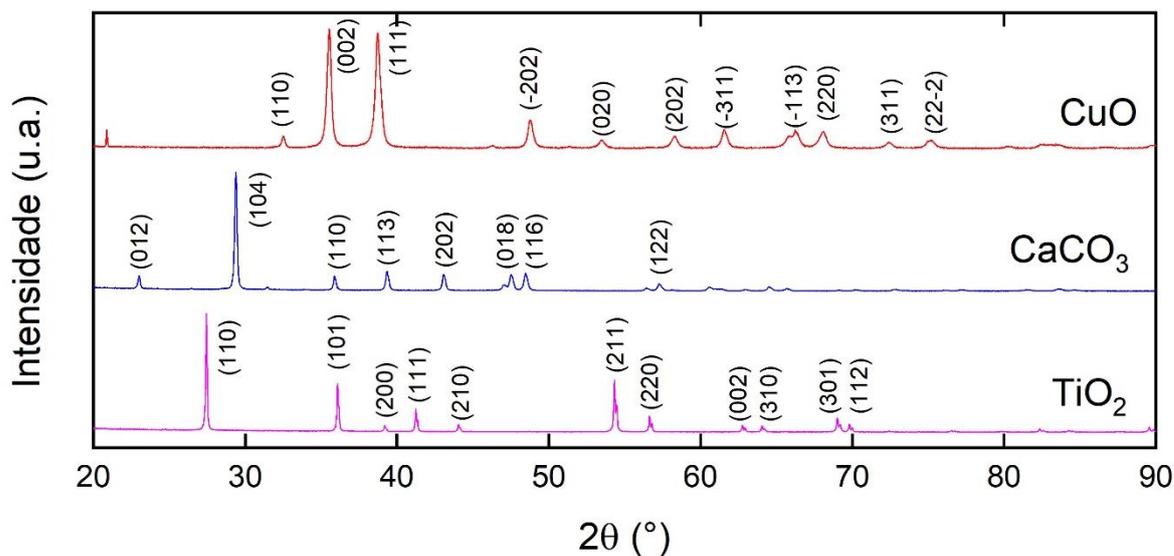
4 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DOS ADITIVOS

4.1 Difração de Raios-X

4.1.1 Pós calcinados de CCTO

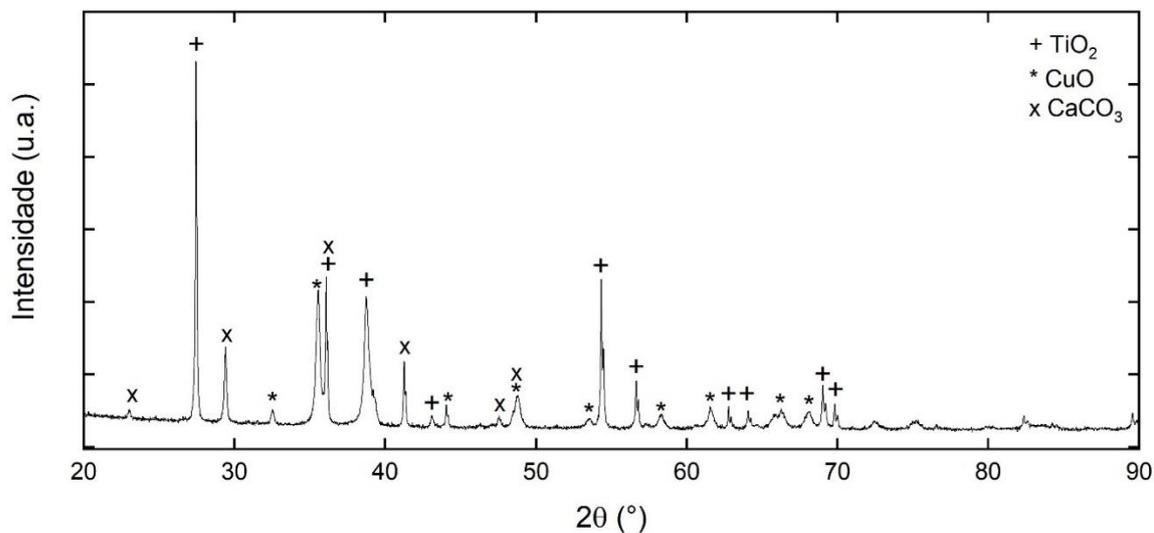
Os padrões de difração das matérias primas utilizadas para a reação de obtenção do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ estão apresentados na Figura 4.1. As medidas foram feitas com 2θ de 20 a 90°. Foram identificados 11 planos de difração do CuO compatíveis com os dados ficha ICDD 00-048-1548, 8 planos de difração identificados do CaCO_3 pela ficha ICDD 01-072-1937, por fim, o TiO_2 utilizado estava na fase rutilo e 11 planos de difração foram identificados com a ficha ICDD 03-065-0191. A difração de raios-x da mistura estequiométrica dessas matérias primas está apresentada na Figura 4.2.

Figura 4.1 Padrões e os planos de difração das matérias primas utilizadas para obtenção do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.



Fonte: Produção do autor.

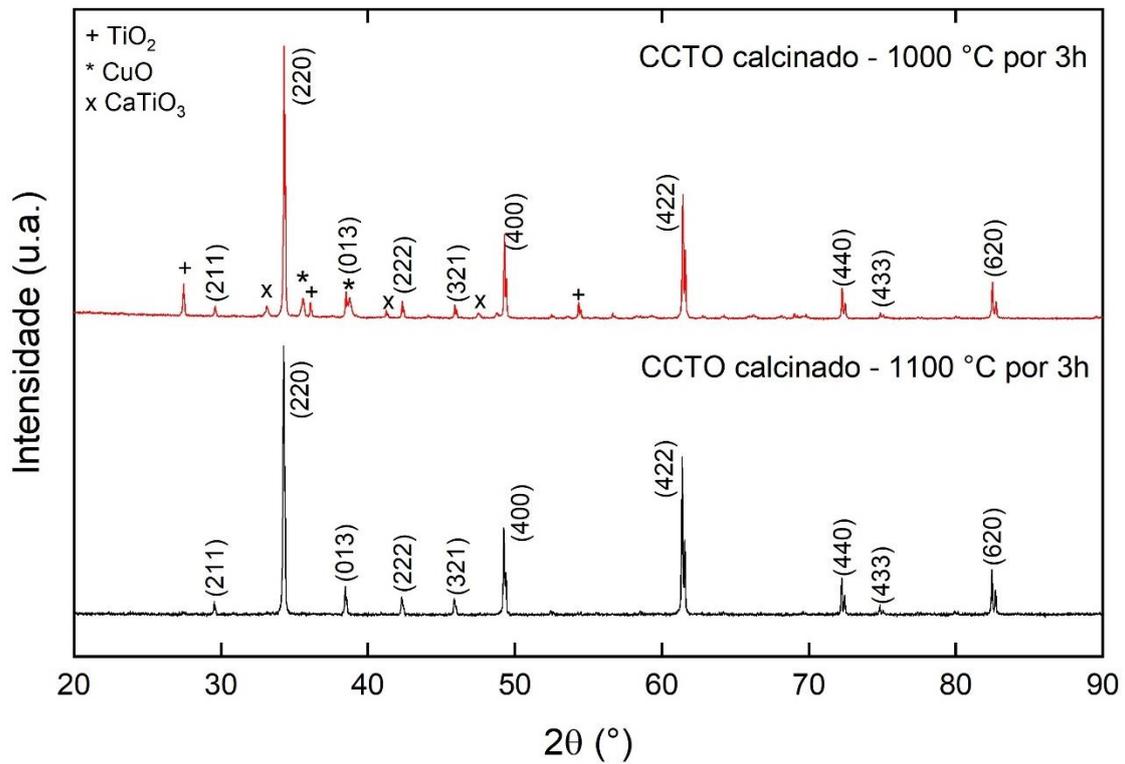
Figura 4.2 Padrão de difração da mistura TiO_2 , CuO e CaCO_3 em composição estequiométrica para obtenção do CCTO.



Fonte: Produção do autor.

Foram realizados dois processos de calcinação, a 1000 °C e 1100 °C por 3 horas, ambos com rampa de aquecimento de 10 °C/min. O padrão de difração da amostra calcinada em 1000 °C apresentou picos de três outros compostos, o TiO_2 e o CuO , utilizados como matérias primas, e de um composto intermediário, o titanato de cálcio (CaTiO_3), além da fase desejada. Enquanto a calcinação a 1100 °C apresentou somente a fase de CCTO (Figura 4.3). Os planos de difração do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foram confirmados utilizando a ficha ICDD 01-075-2188.

Figura 4.3 Padrão de difração das amostras calcinadas a 1000 °C e 1100 °C por 3h.

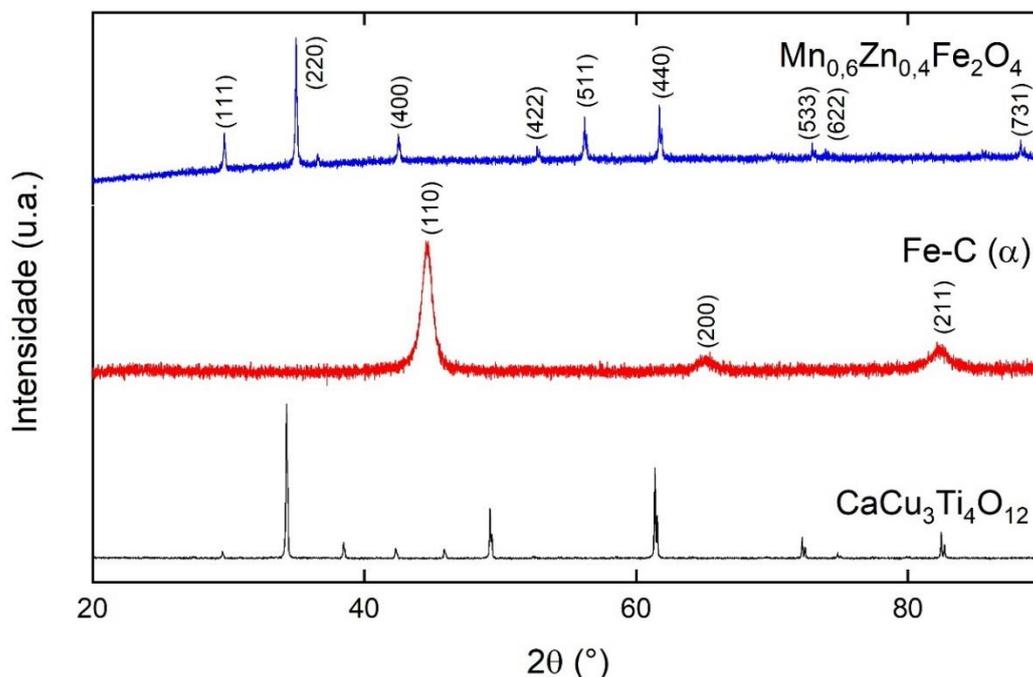


Fonte: Produção do autor.

4.1.2 Aditivos utilizados nos compósitos

O padrão de difração dos aditivos utilizados está apresentado na Figura 4.4. Os planos de difração foram compatíveis com as fichas padrão ICDD 01-074-2401 e ICDD 00-006-0696 para ferrita MnZn e ferrocarbonila, respectivamente. A fase da ferrocarbonila corresponde a Fe- α , que possui estrutura cúbica de corpo centrado, do grupo espacial Im-3m n° 229. Enquanto a estrutura da ferrita é cúbica espinélio, do grupo espacial Fd-30 n° 227. O CCTO também possui estrutura cúbica, porém trata-se de uma perovskita, do grupo espacial Im-3 n° 204.

Figura 4.4 Padrão e plano de difração dos aditivos Ferrita MnZn ($Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$), ferrocarbonila (Fe- α) e CCTO ($CaCu_3Ti_4O_{12}$).

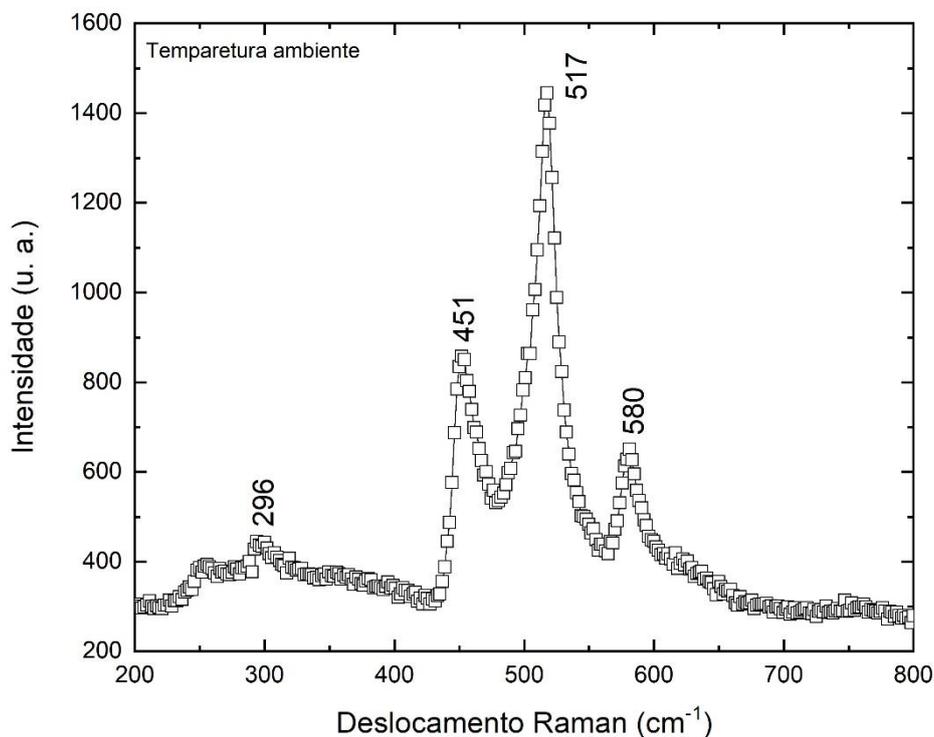


Fonte: Produção do autor.

4.2 Espectroscopia Raman

A fim de confirmar a formação de uma única fase após calcinação a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas dos pós de TiO_2 , CuO e $CaCO_3$, também foi realizada a caracterização de espectroscopia Raman. O espectro está apresentado na Figura 4-5, foram identificados 4 bandas: em 296 cm^{-1} , 451 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 580 cm^{-1} , correspondentes aos modos de vibração/rotação $F_g(1)$, $A_g(1)$, $A_g(2)$ e $F_g(3)$, respectivamente. Os resultados obtidos também foram comparados com os de Kolev *et al.* (2002) que fez a medida na temperatura de 300 K em microgrãos, Almeida *et al.* (2004) e Salomão (2016) que utilizaram o pó em temperatura ambiente e Chen *et al.* (2007) que utilizou um peça sinterizada e a medição na temperatura de 223 K (Tabela 4.1). Dessa forma, pode-se atestar que o material utilizado neste trabalho se trata de um composto com fase única.

Figura 4.5 Espectroscopia Raman em temperatura ambiente do pó CCTO calcinado a 1100 °C por 3 horas.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.1 Comparativo entre os resultados experimentais e dados da literatura.

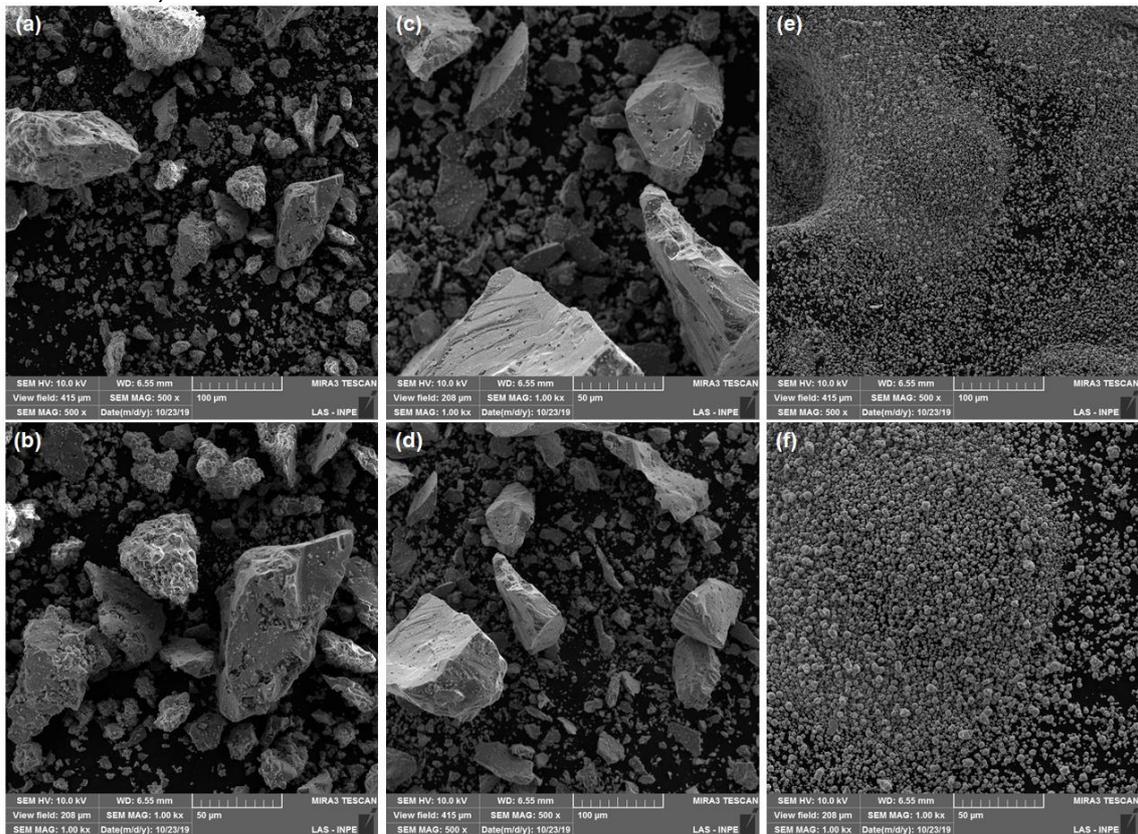
Modo de vibração	Kolev et al., 2002 (cm⁻¹)	Almeida et al., 2004 (cm⁻¹)	Chen et al., 2007 (cm⁻¹)	Salomão, 2016 (cm⁻¹)	Esse trabalho
Ag(1)	455	445	445	447	451
Ag(2)	511	511	511	550	517
Eg(2)	499				
Fg(1)	292		292	296	296
Fg(3)	575	572	573	612	580

Fonte: Produção do autor.

4.3 Microscopia eletrônica de Varredura

As morfologias do CCTO (Figura 4.6.a e b) e da ferrita MnZn (Figura 4.6.c e d) são semelhantes, em geral, são partículas irregulares com grande variação de tamanhos. Por outro lado, as partículas de ferrocarbonila (Figura 4.6.e e f) são esféricas e com distribuição de tamanho de partículas uniforme.

Figura 4.6 Morfologia dos aditivos utilizados. (a e b) CCTO; (c e d) Ferrita MnZn e; (e e f) Ferrocarbonila.



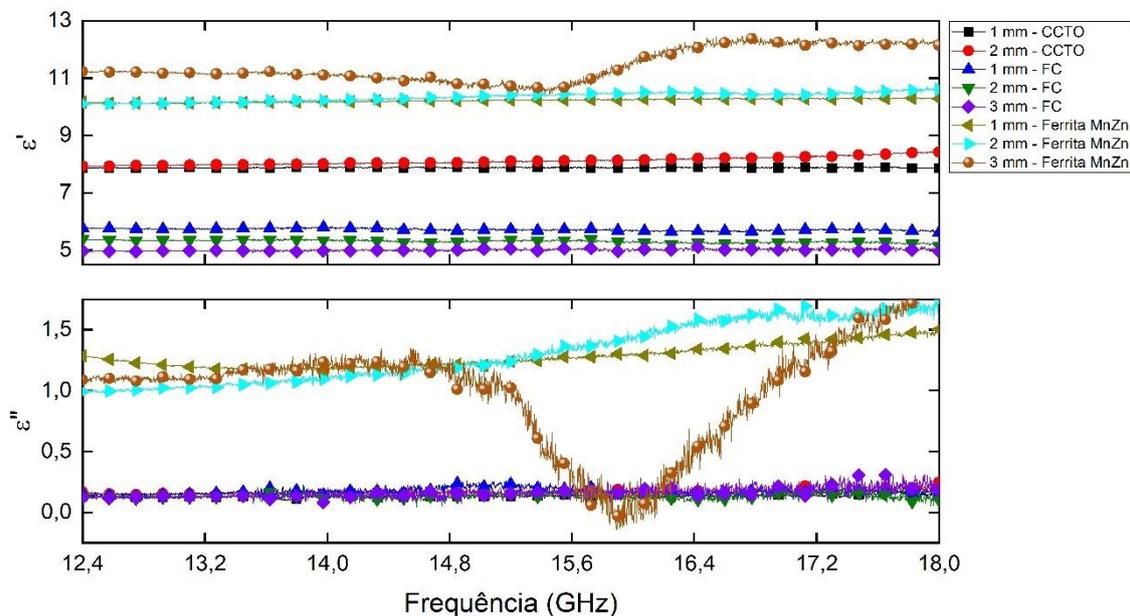
Fonte: Produção do autor.

5 EXPERIMENTO DE MULTICAMADAS

5.1 Camada única

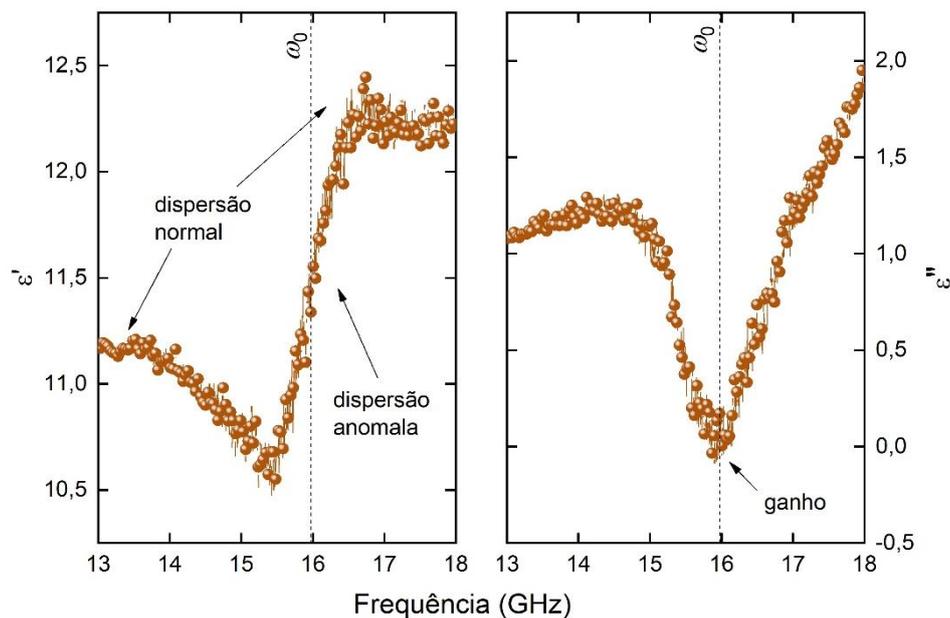
As camadas únicas são os compósitos produzidos com os aditivos e composições apresentadas na Tabela 3.2. As permissividades desses materiais estão apresentadas na Figura 5.1. Em geral, os resultados foram constantes em toda a faixa de frequência, exceto para a amostra de ferrita MnZn com 3 mm de espessura. Nessa amostra foi identificada a frequência de ressonância (ω_0) com inversão de população em 15,987 GHz (Figura 5.2). A inversão de população está relacionada ao número de população maior nas camadas de energia mais elevadas, quando esse fenômeno ocorre os valores de permissividade real (ϵ') se comportam de maneira anômala, crescendo rapidamente com a frequência, na amostra de ferrita MnZn os valores de ϵ' subiram de 11,024 para 11,926, enquanto a permissividade imaginária (ϵ'') decai, representando um ganho (ORFANIDIS, 2016).

Figura 5.1 Permissividade das camadas únicas.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.2 Permissividade efetiva das amostras de Ferrita MnZn com 3 mm de espessura com a dispersão ϵ' e o ganho em ϵ'' .

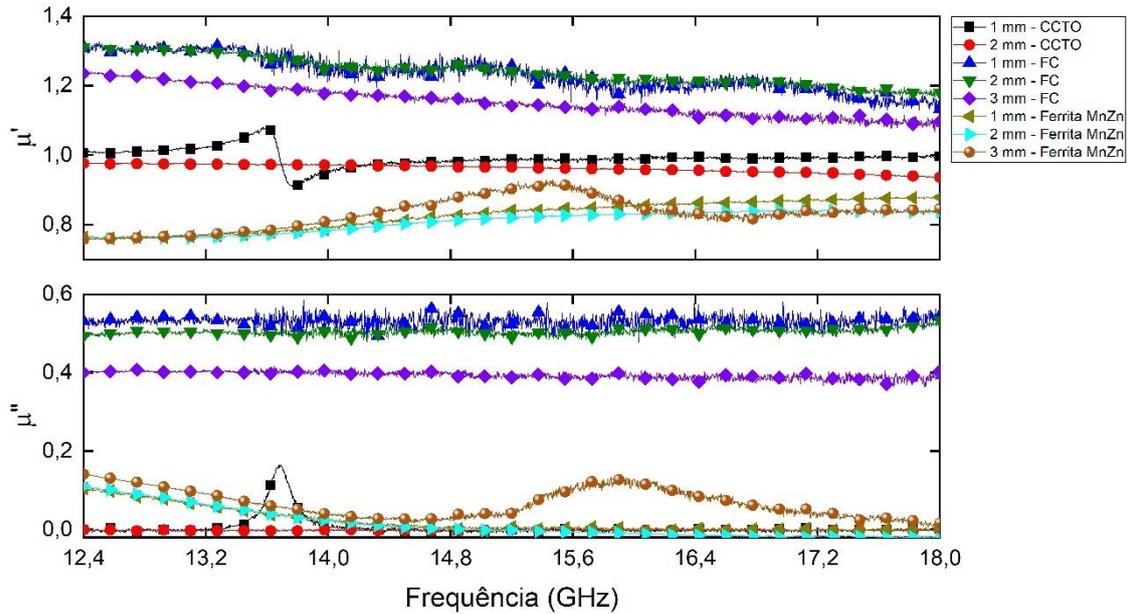


Fonte: Produção do autor.

A permeabilidade das camadas única está apresentada na Figura 5.3. Como esperado as amostras com FC foram as únicas amostras com propriedades magnéticas. Além disso, foi encontrada outra frequência de ressonância, para amostra 1 mm – CCTO em 13,685 GHz. Ao inverso do caso anterior, em ω_0 os valores de ϵ' caem rapidamente e o material apresenta um pico de absorção (Figura 5.4) (ORFANIDIS, 2016).

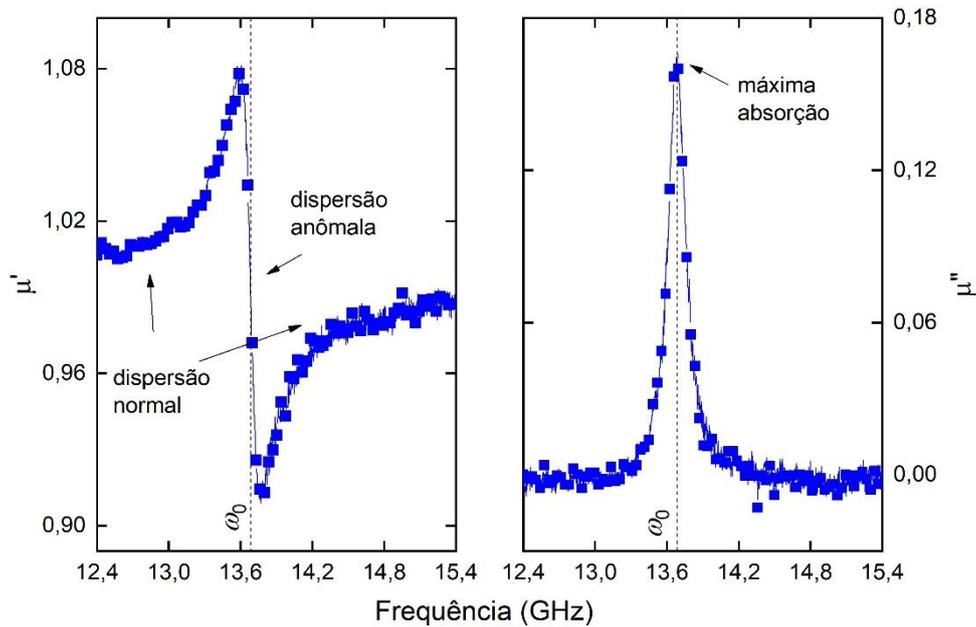
Entretanto, a presença da frequência de ressonância na permeabilidade da amostra 1 mm – CCTO não era esperado, por se tratar de um aditivo cerâmico não magnético. Segundo Gaillot, Croënne e Lippens (2008), esse resultado pode ser atribuído as propriedades dielétrica do titanato. Essa relação entre a propriedade dielétrica e uma resposta magnética induzida na frequência de ressonância foram verificadas experimentalmente por Pendry *et al.* (2002) e Huang *et al.* (2009) em outro titanato com propriedades dielétricas semelhantes, o titanato de estrôncio e bário (BSTO).

Figura 5.3 Permeabilidade real (μ') e imaginária (μ'') das camadas únicas.



Fonte: Produção do autor.

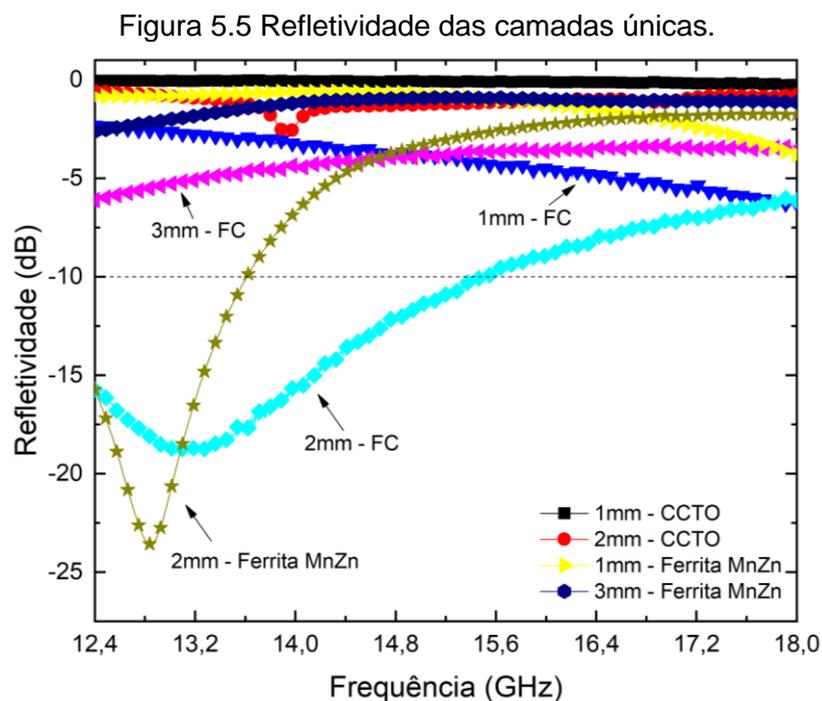
Figura 5.4 Permeabilidade efetiva da amostra com CCTO e 1 mm de espessura com os tipos de dispersão em μ' e o pico de absorção em μ'' .



Fonte: Produção do autor.

A refletividade das camadas únicas está apresentada na Figura 5.5. Dentre as 8 amostras medidas apenas duas apresentaram valores de refletividade abaixo de -10

dB. As amostras 2mm – FC e 2mm – Ferrita MnZn apresentaram refletividade máxima de -18,95 dB em 13,08 GHz e -23,59 dB em 12,83 GHz, com uma largura de banda abaixo dos -10 dB de 3,1 GHz (entre 12,4 e 15,5 GHz) e 1,21 GHz (entre 12,4 e 13,61 GHz), respectivamente.

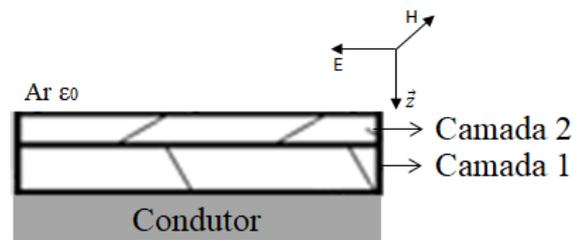


5.2 Dupla camada

As propriedades do sistema com múltiplas camadas dependerão das propriedades de cada camada que o compõe, conforme a teoria das multicamadas (Seção 2.4), assim uma rotina de cálculos em linguagem Python foi utilizada para determinar a refletividade das combinações. Ao todo foram simuladas 24 combinações com duas camadas, todos os sistemas eram formados pela camada 1mm – CCTO ou 2mm – CCTO mais uma outra (FC ou Ferrita MnZn) (Figura 5.6). Destas, apenas 5 combinações apresentaram propriedades de absorção de pelo menos 90% (-10 dB) da energia da onda eletromagnética incidente (Tabela 5.1 e Figura 5.7). As combinações estão nomeadas como camada 2 + camada 1, onde a camada 2 será a amostra em contato com o ar e a camada 1 é amostra próxima ao condutor.

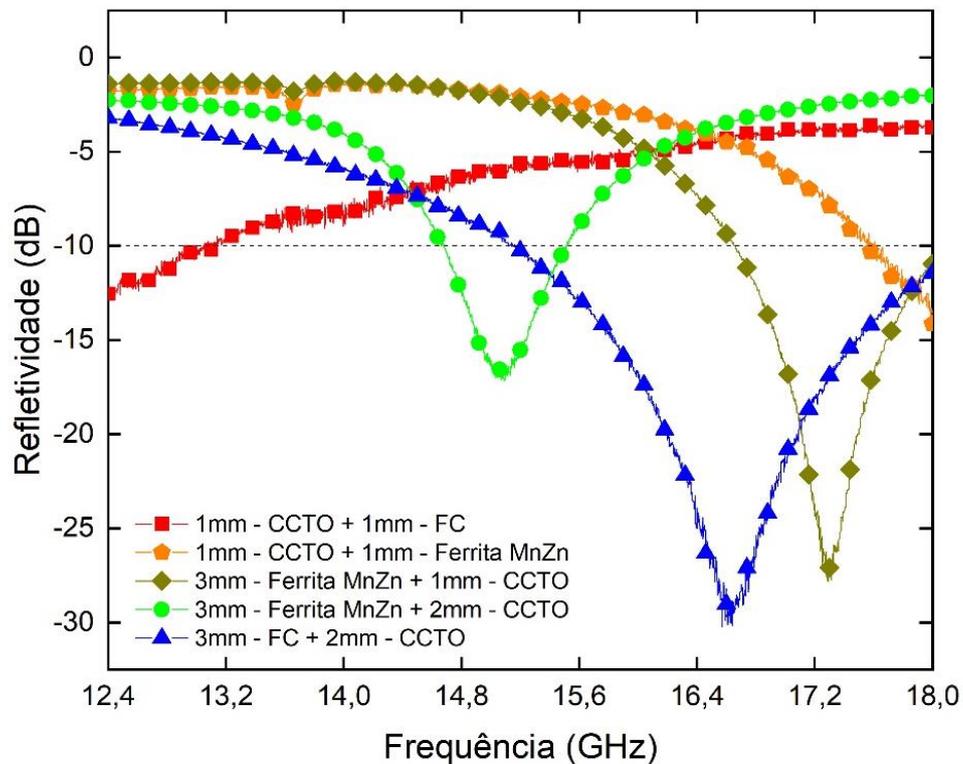
Destacaram-se as combinações utilizando na camada 2 uma amostra com espessura de 3 mm. Por exemplo, a combinação das camadas 2mm – CCTO e 3mm – FC tiveram valores de reflexão superiores a -30 dB em 16,64 GHz com largura de banda abaixo dos -10 dB de 2,88 GHz. Utilizando o compósito com ferrita MnZn na camada 2 e a amostra 1mm – CCTO na camada 1 foi obtido uma reflexão máxima de -27,21 dB em 17,25 GHz.

Figura 5.6 Sistema de duas camadas.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.7 Refletividade do sistema com duas camadas.



Fonte: Produção do autor.

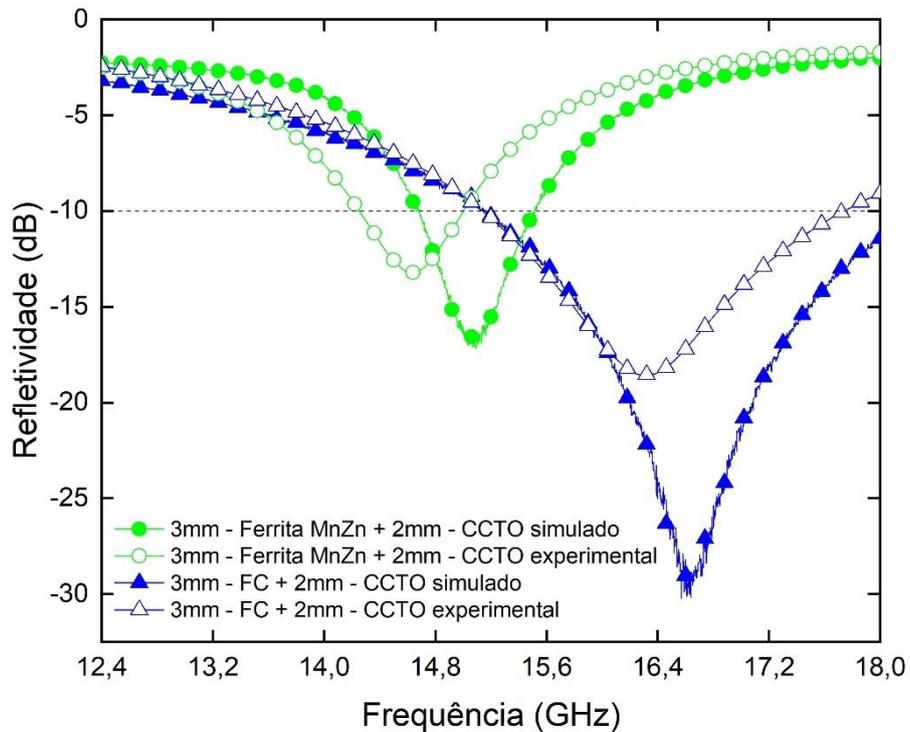
Tabela 5.1 Combinações com duas camadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
1mm -CCTO	1mm - FC	-12,55	12,4	0,7 (12,4 – 13,1)
1mm -CCTO	1mm - Ferrita MnZn	-14,14	18	0,42 (17,58 – 18)
3mm - FC	2mm - CCTO	-30,17	16,64	2,88 (15,12 – 18)
3mm - Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-27,21	17,25	1,34 (16,66 – 18)
3mm - Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-17,18	15,09	0,83 (14,68 – 15,51)

Fonte: Produção do autor.

Os resultados das simulações foram comparados com medidas experimentais realizadas no VNA (Figura 5.8). A combinação 3mm FC + 2mm CCTO apresentou refletividade máxima de -18,56 dB em 16,28 GHz, resultado inferior aos -30,17 dB simulado, o contrário ocorreu com a largura banda, o resultado experimental ficou muito próximo ao simulado. A combinação 3mm - Ferrita MnZn + 2mm - CCTO apresentou deslocamento de 0,54 GHz, com refletividade máxima de -13,21 dB em 14,63 GHz. A largura de banda medida foi de 0,75 GHz e a simulada de 0,83 GHz (Tabela 5.2).

Figura 5.8 Refletividade simulada e experimental das combinações com duas camadas.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 5.2 Refletividade simulada e experimental das combinações com duas camadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
Experimental	3mm - FC	2mm - CCTO	-18,56	16,28	2,6 (15,14 – 17,74)
Simulado			-30,17	16,64	2,88 (15,12 – 18)
Experimental	3mm - Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-13,21	14,63	0,75 (14,25 – 15)
Simulado			-17,18	15,09	0,83 (14,68 – 15,51)

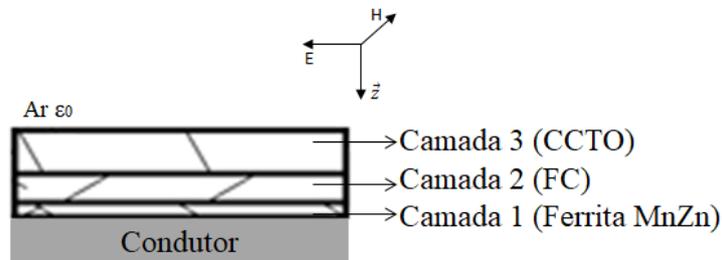
Fonte: Produção do autor.

5.3 Multicamadas

O sistema de multicamadas utilizou 3 camadas ($i = 3$). Para cada uma das camadas utilizou-se aditivos diferentes das outras duas, em 108 combinações diferentes. Na simulação, 61 combinações apresentaram propriedades de absorção de ao menos 90% da energia da onda eletromagnética incidente, conforme Equação 2.36.

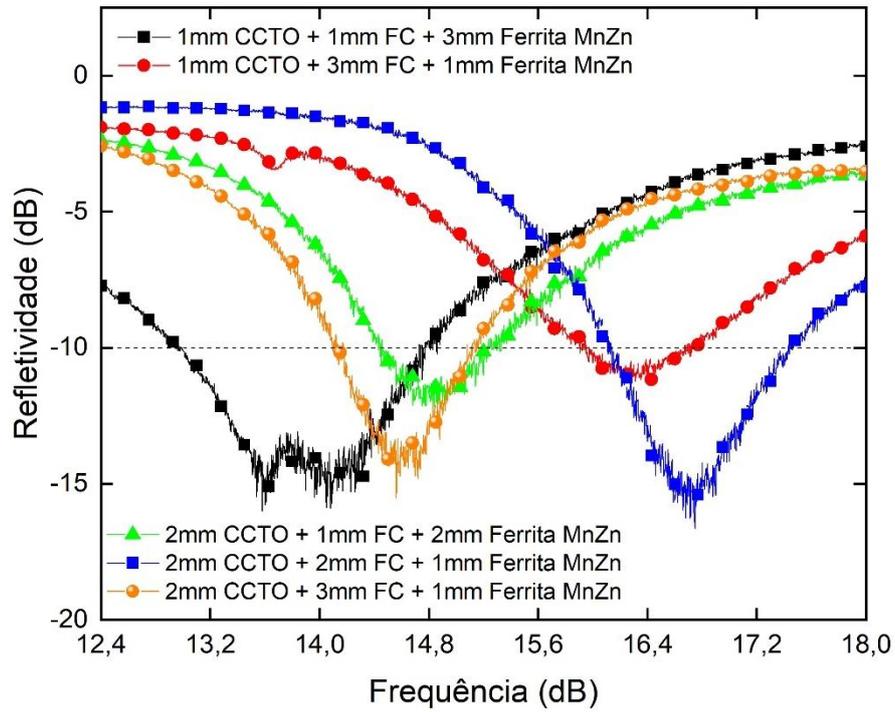
O sistema utilizando o compósito de CCTO na camada 3, FC na camada 2 e Ferrita MnZn na camada 1 (CCTO + FC + Ferrita MnZn, Figura 5.9) teve 5 configurações com bons resultados de refletividade (Figura 5.10 e Tabela 5.3). O sistema com as amostras 2mm – CCTO, 2mm – FC e 1mm – Ferrita MnZn teve o maior valor de refletividade, -16,25 dB em 16,68 GHz. O melhor resultado considerando a largura de banda, abaixo de -10 dB, foi de 1,78 GHz (de 12,96 até 14,74 GHz), utilizando a combinação de CCTO e FC com 1 mm e o compósito de Ferrita MnZn com 3 mm de espessura.

Figura 5.9 Sistema multicamadas (CCTO + FC + Ferrita MnZn).



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.10 Refletividade do sistema multicamadas CCTO + FC + Ferrita MnZn.



Fonte: Produção do autor.

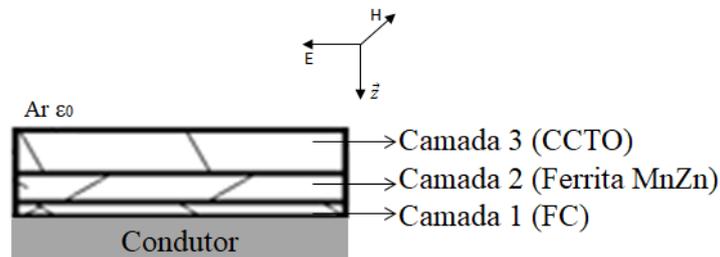
Tabela 5.3 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
1mm - CCTO	1mm - FC	3mm -Ferrita MnZn	-15,9	14,08	1,78 (12,96 – 14,74)
1mm - CCTO	3mm - FC	1mm -Ferrita MnZn	-11,17	16,35	0,75 (15,92 – 16,67)
2mm - CCTO	1mm - FC	2mm – Ferrita MnZn	-12,13	14,75	0,79 (14,44 – 15,23)
2mm - CCTO	2mm - FC	1mm -Ferrita MnZn	-16,25	16,68	1,31 (16,12 – 17,43)
2mm - CCTO	3mm - FC	1mm -Ferrita MnZn	-14,3	14,73	0,99 (14,13 – 15,12)

Fonte: Produção do autor.

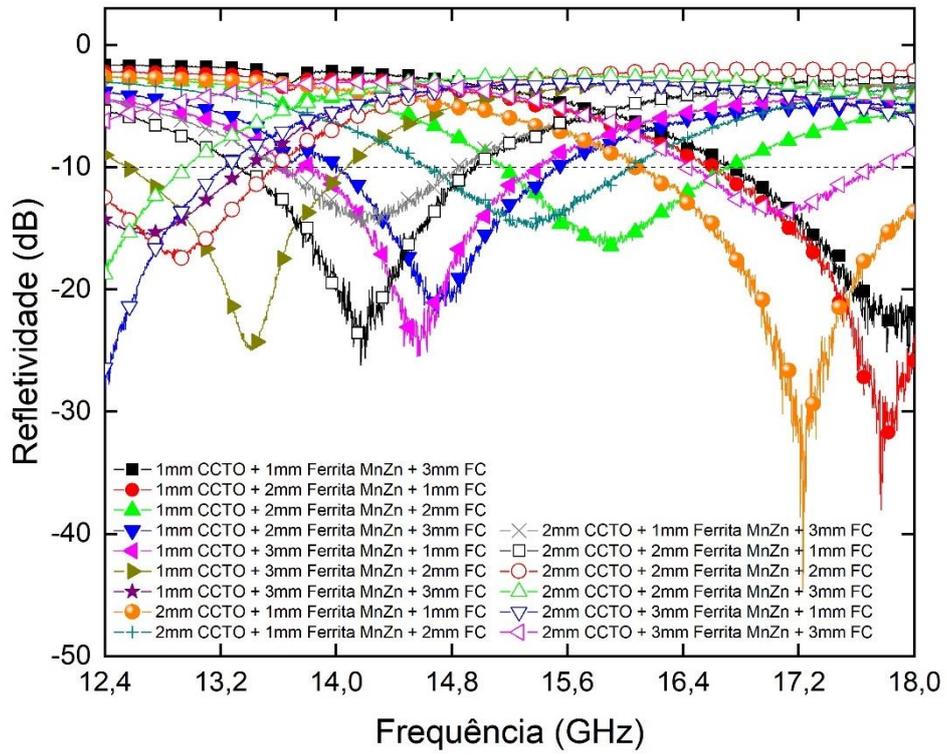
O maior número de combinações com valores de refletividade abaixo do -10 dB foi obtido utilizando o compósito com CCTO na camada 3, com Ferrita MnZn na camada 2 e com FC na camada 1 (CCTO + Ferrita MnZn + FC, Figura 5.11) (Figura 5.12 e Tabela 5.4). O resultado mais expressivo desse sistema foi obtido a -44,54 dB em 17,23 GHz, isso representa uma absorção maior que 99,99% da energia da onda eletromagnética incidente, a amostra 2mm – CCTO + 1mm – Ferrita MnZn + 1mm FC também apresentou largura de banda abaixo dos -10 dB de 1,89 GHz (de 16,11 até 18 GHz). Além disso, outras duas combinações apresentaram bons resultados de refletividade, a amostra 1mm – CCTO + 2mm – Ferrita MnZn + 1mm FC teve -38,05 dB em 17,77 GHz, e largura de banda abaixo de -10 dB, a amostra 1mm – CCTO + 3mm – Ferrita MnZn + 1mm FC apresentou absorção de pelo menos 90% da energia, com largura de banda entre 13,62 e 15,41 GHz (1,79 GHz).

Figura 5.11 Sistema multicamadas (CCTO + Ferrita MnZn + FC).



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.12 Refletividade do sistema multicamadas CCTO + Ferrita MnZn + FC.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 5.4 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
1mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	-25,18	17,96	1,27 (16,73-18)
1mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	-38,05	17,77	1,39 (16,61 – 18)
1mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	2mm - FC	-16,82	15,9	1,54 (15,16 – 16,7)
1mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	-21,07	14,83	1,53 (14,01 – 15,54)
1mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	-25,47	14,57	1,79 (13,62 – 15,41)
1mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	2mm - FC	-25,01	13,41	1,52 (12,56 – 14,08)
1mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	-15,52	12,71	0,98 (12,4 – 13,38)
2mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	-44,54	17,23	1,89 (16,11 – 18)
2mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	2mm - FC	-15,19	15,38	1,4 (14,64 – 16,04)

continua

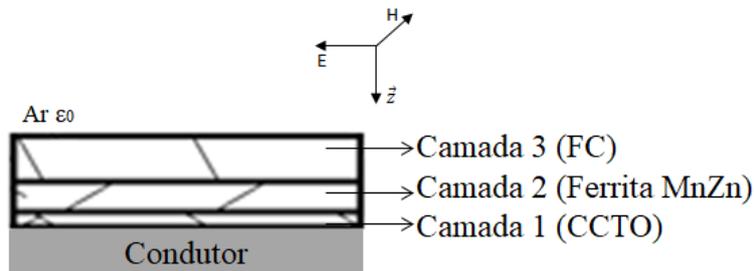
Tabela 5.5 Conclusão.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
2mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	-14,69	14,29	1,23 (13,6 – 14,83)
2mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	-25,66	14,2	1,63 (13,32 – 14,95)
2mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	2mm - FC	-17,32	12,96	1,18 (12,4 – 13,58)
2mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	-18,74	12,4	0,56 (12,4 – 12,96)
2mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	-28,13	12,4	0,83 (12,4 – 13,23)
2mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	-14,05	17,06	1,28 (16,46 – 17,74)

Fonte: Produção do autor.

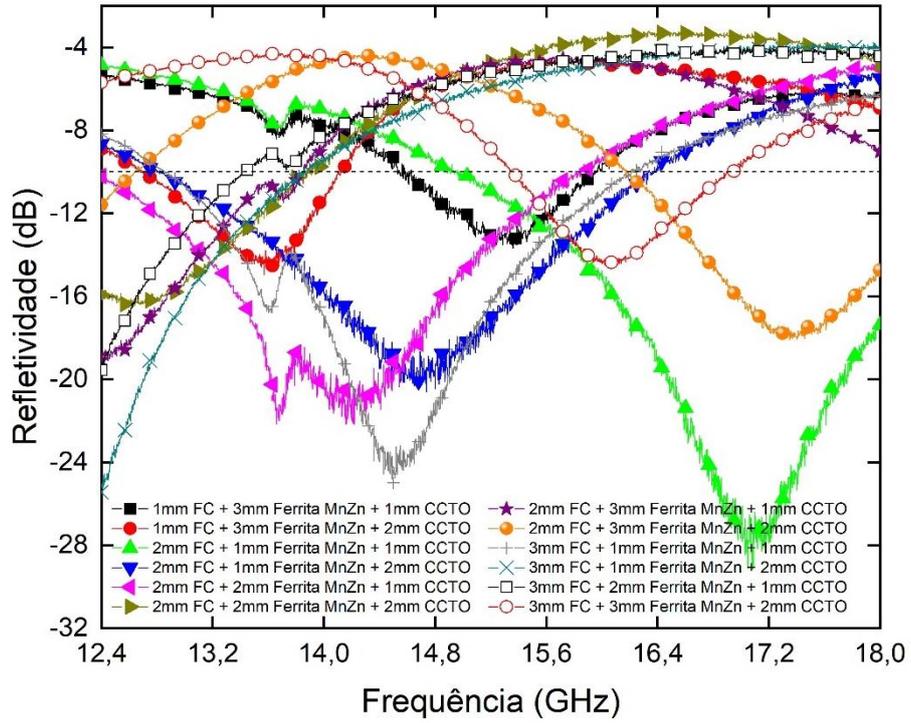
O sistema de multicamadas com FC na camada 3, Ferrita MnZn na camada 2 e CCTO na camada 1 (FC + Ferrita MnZn + CCTO, Figura 5-13) apresentou combinações com grandes valores de largura de banda abaixo de -10 dB, algumas amostras tiveram mais de 50% de absorção na banda Ku (Figura 5.14 e Tabela 5.5), nas amostras 2 mm FC + 2 mm de Ferrita MnZn + 1 mm CCTO, 3 mm FC + 1 mm Ferrita MnZn + 1 mm CCTO, 2 mm FC + 1 mm de Ferrita MnZn + 1 mm CCTO apresentaram, respectivamente, largura de banda de 3,41 GHz (12,4 a 15,81 GHz), 3,35 GHz (12,86 a 16,21 GHz) e 3,04 GHz (14,96 a 18 GHz). A combinação usando camadas FC com 2 mm, Ferrita MnZn com 1 mm e CCTO com 2 mm tem a maior largura de banda desta configuração, 3,56 GHz (12,82 a 16,38 GHz). No total, 12 combinações apresentadas foram capazes de absorver a energia da onda EM, o valor máximo de perda de reflexão foi de -29,17 dB a 17,08 GHz para amostra com 2mm FC + 1mm Ferrita MnZn + 1 mm CCTO.

Figura 5.13 Sistema multicamadas (FC + Ferrita MnZn + CCTO).



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.14 Refletividade do sistema multicamadas FC + Ferrita MnZn + CCTO.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 5.6 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
1mm - FC	3mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-13,27	15,46	1,42 (14,55 – 15,97)
1mm - FC	3mm- Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-14,95	13,57	1,42 (12,7 – 14,12)
2mm - FC	1mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-29,17	17,08	3,04 (14,96 – 18)
2mm - FC	1mm- Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-20,6	14,74	3,56 (12,82 – 16,38)
2mm - FC	2mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-21,91	14,17	3,41 (12,4-15,81)
2mm - FC	2mm- Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-16,45	12,64	1,48 (12,4 – 13,88)
2mm - FC	3mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-19,08	12,4	1,45 (12,4 – 13,85)
2mm - FC	3mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-18,1	17,35	1,82 (16,18 – 18)
3mm - FC	1mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-24,99	14,5	3,35 (12,86 – 16,21)

continua

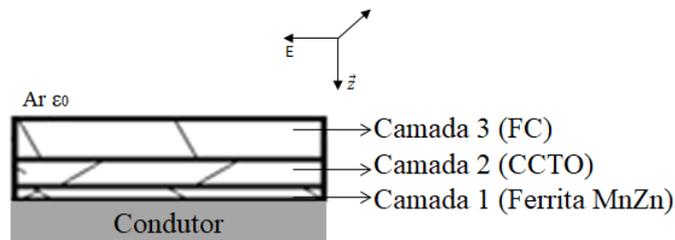
Tabela 5.7 Conclusão.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
3mm - FC	1mm- Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-25,44	12,4	1,48 (12,4 – 13,88)
3mm - FC	2mm- Ferrita MnZn	1mm - CCTO	-19,55	12,4	1,03 (12,4 – 13,43)
3mm - FC	3mm- Ferrita MnZn	2mm - CCTO	-14,48	16,06	1,55 (15,36 – 16,91)

Fonte: Produção do autor.

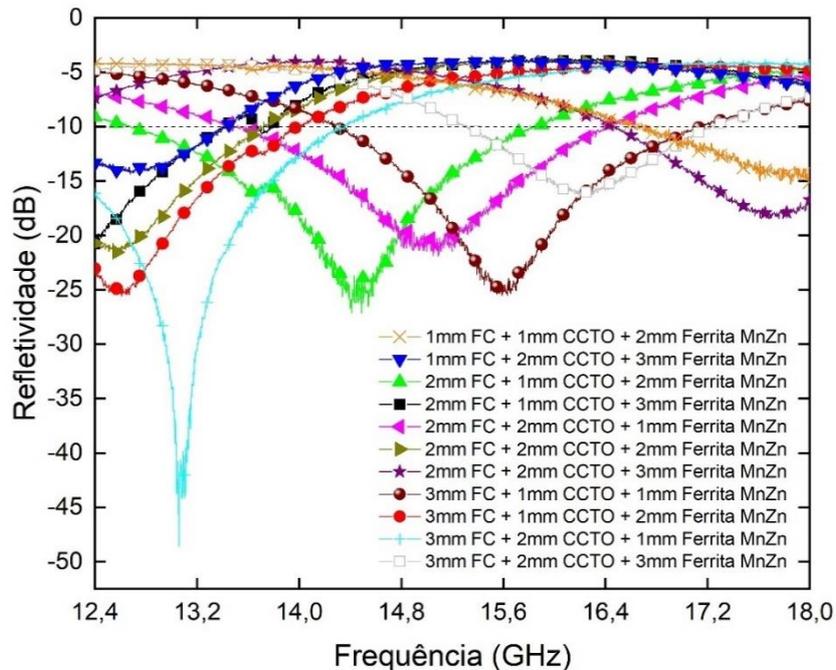
Outras 11 amostras da combinação FC + CCTO + Ferrita MnZn (Figura 5.15) tiveram refletividade abaixo de -10 dB na faixa de frequência entre 12,4 e 18 GHz (Figura 5.16 e Tabela 5.6). O valor máximo de refletividade foi -48,57 dB em 13,06 GHz na amostra com espessura de 3mm de FC, 2mm de CCTO e 1mm de Ferrita MnZn, esse foi o melhor valor de refletividade em todas as combinações de multicamadas. A configuração com os compósitos 2mm – FC, 1mm - CCTO e 2mm – Ferrita MnZn apresentou uma largura de banda superior a 50% da banda Ku, 3,17 GHz (12,68 a 15,85 GHz).

Figura 5.15 Sistema multicamadas (FC + Ferrita MnZn + CCTO).



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.16 Refletividade do sistema multicamadas FC + CCTO + Ferrita MnZn.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 5.8 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
1mm - FC	1mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	-15,08	17,99	1,32 (16,68 – 18)
1mm - FC	2mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	-14,36	12,68	1,02 (12,4 – 13,42)
2mm - FC	1mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	-27,11	14,41	3,17 (12,68 – 15,85)
2mm - FC	1mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	-20,77	12,4	1,01 (12,4 – 13,41)
2mm - FC	2mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	-21,91	15,09	2,91 (13,51 – 16,42)
2mm - FC	2mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	-21,53	12,57	1,31 (12,4 – 13,71)
2mm - FC	2mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	-18,43	17,69	1,57 (16,43 – 18)
3mm - FC	1mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	-25,13	15,5	2,84 (14,3 – 17,14)

continua

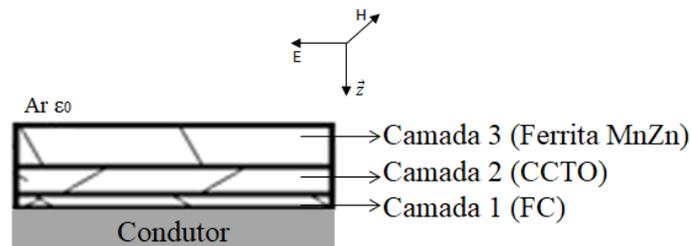
Tabela 5.6 Conclusão.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
3mm - FC	1mm - CCTO	2mm – Ferrita MnZn	-25,42	12,58	1,6 (12,4 – 14)
3mm - FC	2mm - CCTO	1mm – Ferrita MnZn	-48,57	13,06	1,95 (12,4 – 14,35)
3mm - FC	2mm - CCTO	3mm – Ferrita MnZn	-16,32	16,2	1,91 (15,32 – 17,23)

Fonte: Produção do autor.

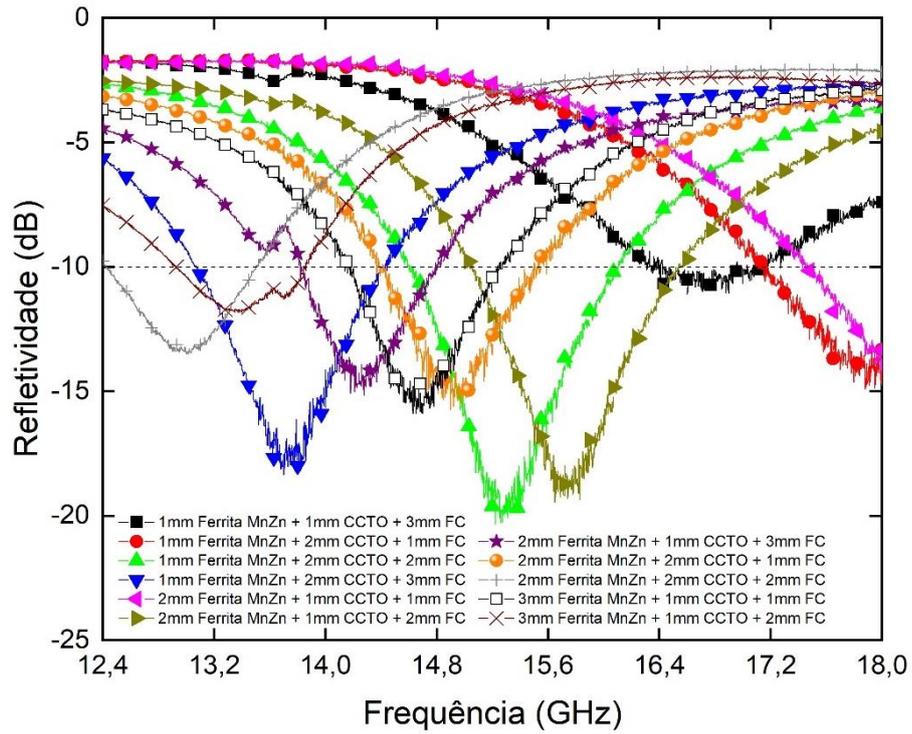
As 17 combinações finais que apresentaram bons resultados de absorção na banda Ku ficaram divididas em dois tipos de configurações: 11 foram usando a sequência de camadas Ferrita MnZn + CCTO + FC (Figura 5.17 e 5.18, Tabela 5.7). Sendo -20,34 dB o maior valor de refletividade em 15,22 GHz para amostra com a camada do compósito de Ferrita MnZn com 1 mm de espessura, a camada de CCTO com 2 mm e a camada de FC com 2 mm; e outras 6 combinações usando Ferrita MnZn como camada 3, FC como camada 2 e CCTO como camada 1 (Ferrita MnZn + FC + CCTO, Figura 5.19) (Figura 5.20 e Tabela 5.8), o melhor resultado de refletividade foi obtido na amostra de 3 mm de Ferrita MnZn, 2 mm FC e 1 mm CCTO, cerca de -33,91 dB em 14,8 GHz, representando mais de 99,9% da energia da onda eletromagnética incidente absorvida, quando foi alterada a espessura da camada de FC para 1 mm, também obteve-se um valor significativo de refletividade, - 26,38 dB a 15,43 GHz.

Figura 5.17 Sistema multicamadas (Ferrita MnZn + CCTO + FC).



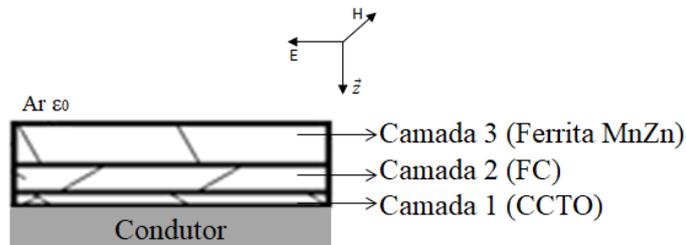
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.18 Refletividade do sistema multicamadas Ferrita MnZn + CCTO + FC.



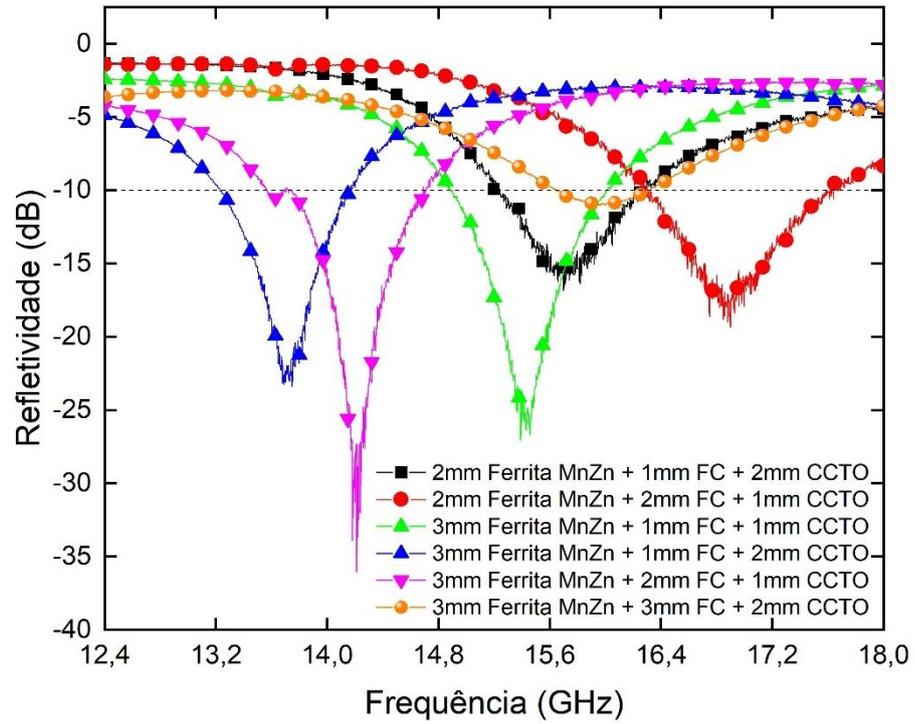
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.19 Sistema multicamadas (Ferrita MnZn + FC + CCTO).



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.20 Refletividade do sistema multicamadas Ferrita MnZn + FC + CCTO.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 5.9 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
1mm – Ferrita MnZn	1mm - CCTO	3mm - FC	-11,07	16,9	0,68 (16,43 – 17,11)
1mm – Ferrita MnZn	2mm - CCTO	1mm - FC	-14,76	18	0,86 (17,14 – 18)
1mm – Ferrita MnZn	2mm - CCTO	2mm - FC	-20,34	15,22	1,5 (14,6 – 16,1)
1mm – Ferrita MnZn	2mm - CCTO	3mm - FC	-18,13	13,68	1,36 (13,07 – 14,43)
2mm – Ferrita MnZn	1mm - CCTO	1mm - FC	-14,21	18	0,54 (17,46 – 18)
2mm – Ferrita MnZn	1mm - CCTO	1mm - FC	-19,3	15,74	1,5 (15,05 – 16,55)
2mm – Ferrita MnZn	1mm - CCTO	3mm - FC	-15,17	14,28	0,97 (13,82 – 14,79)

continua

Tabela 5.7 Conclusão.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
2mm – Ferrita MnZn	2mm - CCTO	1mm - FC	-15,37	14,95	1,14 (14,39 – 15,53)
2mm – Ferrita MnZn	2mm - CCTO	2mm - FC	-13,47	13,01	1,08 (12,42 – 13,5)
3mm – Ferrita MnZn	1mm - CCTO	1mm - FC	-15,89	14,63	1,07 (14,18 – 15,25)
3mm – Ferrita MnZn	1mm - CCTO	2mm - FC	-11,82	13,4	0,92 (12,93 – 13,85)

Fonte: Produção do autor.

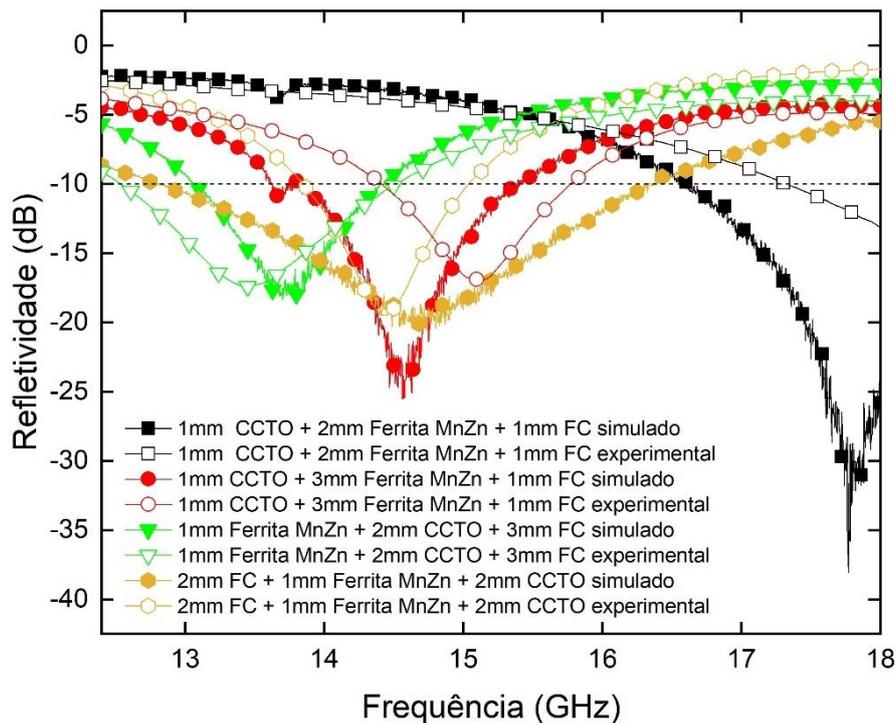
Tabela 5.10 Combinações de multicamadas com a refletividade abaixo de -10 dB e a frequência correspondente.

Amostra na camada 3	Amostra na camada 2	Amostra na camada 1	Máxima refletividade e (dB)	Frequência correspondente (GHz)	Largura de banda (GHz) (-10 dB)
2mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	2mm - CCTO	-16,19	15,7	0,86 (15,4 – 16,26)
2mm – Ferrita MnZn	2mm - FC	1mm - CCTO	-18,98	16,88	1,34 (16,29 – 17,63)
3mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	1mm - CCTO	-26,38	15,43	1,12 (14,89 – 16,01)
3mm – Ferrita MnZn	1mm - FC	2mm - CCTO	-23,41	13,75	0,81 (13,23 – 14,04)
3mm – Ferrita MnZn	2mm - FC	1mm - CCTO	-33,91	14,18	1,14 (13,57 – 14,71)
3mm – Ferrita MnZn	3mm - FC	2mm - CCTO	-11,03	15,97	0,36 (15,95 – 16,31)

Fonte: Produção do autor.

A verificação experimental das simulações dos sistemas multicamadas apresentou, em geral, deslocamentos nas absorções máximas na frequência, por exemplo, na amostra 1mm CCTO + 3mm Ferrita MnZn + 1mm FC a refletividade máxima foi obtida em 15,13 GHz, 0,56 GHz a mais que o resultado da simulação, a largura de banda para essa amostra foi 1,35 GHz (Figura 5.21). As larguras de banda tiveram pequenas alterações, por exemplo, na amostra 1mm Ferrita MnZn + 2mm CCTO + 1mm FC, o valor simulado foi de 1,36 GHz, enquanto no valor experimental 1,98 GHz, ou seja, houve um aumento de 0,62 GHz. No geral, a simulação se mostrou uma ferramenta robusta para determinação das refletividades dos sistemas multicamadas.

Figura 5.21 Refletividade simulada e experimental das combinações com duas camadas.



Fonte: Produção do autor.

5.4 Análise dos resultados de multicamadas para aplicações em sistemas espaciais

A vantagem do aumento do número de parâmetros que o sistema multicamadas possui no desenvolvimento de MAREs em associação a ferramentas computacionais que possibilitam analisar um alto número de combinações não indicou nenhuma configuração com propriedades de largura de banda compatíveis com o objetivo deste trabalho. Apesar de bons resultados de absorção máxima, como o encontrado na combinação 3mm FC + 2mm CCTO + 1mm Ferrita MnZn, com aproximadamente 99,998% de absorção da energia da onda eletromagnética incidente quando a frequência é 13,06 GHz. O maior valor de largura de banda foi 3,56 GHz para a amostra 2mm FC + 1mm Ferrita MnZn + 2 mm CCTO, considerando que a banda Ku possui 5,6 GHz de faixa de frequência (de 12,4 a 18 GHz), a melhor amostra dentre todas as combinações de multicamadas simuladas teve largura de banda correspondente a 63,57% da faixa de frequência. Além disso, para alcançar bons resultados nos valores de largura de banda (acima de 50% da faixa de frequência), foram demandadas espessuras entre 4 e 6 mm, mesmo no sistema com duas camadas, tendo em vista que a espessura do material está diretamente relacionada a sua massa e sendo essa uma grandeza física crucial em sistemas espaciais, quanto maior a espessura mais inviável sua aplicação.

Sendo assim, considerando outros requisitos que a aplicação demanda, o melhor resultado de largura de banda foi da camada única de 2mm FC, 3,1 GHz (ou 55%) da faixa de frequência da banda Ku.

Os compósitos aplicados como MARE possuem diversos parâmetros que podem ser alterados visando atender os requisitos de absorção em uma ampla largura de banda. Dessa forma, outros dois estudos foram realizados e estão apresentados nas Sessões 6 e 7.

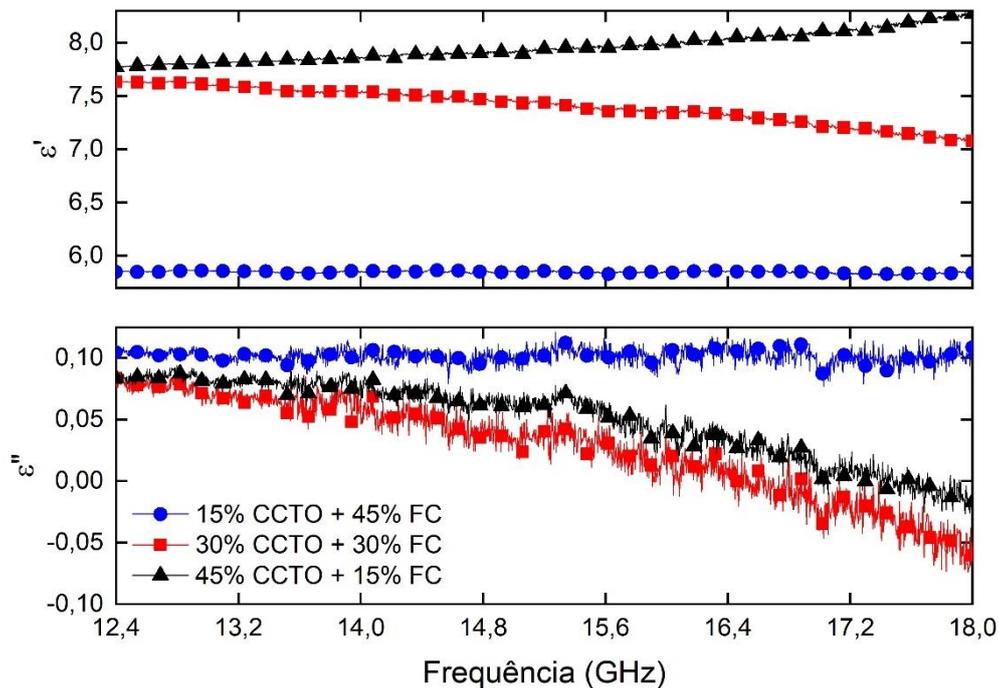
6 COMPÓSITO COM DOIS ADITIVOS

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética dependem basicamente da espessura e de suas propriedades dielétricas e/ou magnéticas, permissividade e permeabilidade, para atenuar a energia da radiação incidente. Essas propriedades estão diretamente relacionadas a impedância do material e quanto mais próximo Z_{in} é de 1, maiores serão os valores de refletividade, com maior absorção da onda EM. Uma vantagem que materiais compósitos possui é a possibilidade de ajustar as propriedades eletromagnéticas, através da incorporação de diferentes aditivos magnéticos e/ou dielétricos, para maximizar a absorção na faixa de frequência de interesse sem alterar a espessura (QING et al., 2013).

Materiais com alta constante dielétrica, como o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, possuem a possibilidade armazenar mais energia elétrica em relação aos que possuem uma constante baixa, por isso, são associados a capacitores. No setor de transmissão de energia elétrica, esses materiais são aplicados no revestimento de cabos e terminais elétricos com o objetivo de distribuir a energia do campo elétrico (DANG et al., 2012). A aplicação de compósitos com CCTO em sistemas multicamadas demonstrou seu potencial atrativo, principalmente na porcentagem de absorção da energia da onda EM. Entretanto, valores de largura de banda superiores a 50% da banda Ku, demandaram espessuras que podem inviabilizar a aplicação. Alguns autores apostaram em aditivos com alta constante dielétrica, como via de alteração da permissividade dos MARE. Por exemplo, Qing *et al.* (2013) fabricou um compósito de matriz polimérica com CCTO e ferrocarbonila, obtendo resultado expressivos na faixa de frequência entre 4 e 13 GHz. Mohammed *et al.* (2019) associou CCTO com hexaferritas de bário em compósitos de matriz polimérica e obteve amostras com refletividade máxima de -27dB e 1,7 GHz de largura de banda (15,7 até 17,4 GHz). Outro exemplo foram os resultados obtidos por Hojjati-Najafabadi, Ghasemi e Mozaffarinia (2017), utilizando também compósitos de matriz polimérica com CCTO e hexaferritas de bário, os autores produziram amostras capazes de bloquear a transmissão da onda eletromagnética na banda X (8,2 até 12,4 GHz).

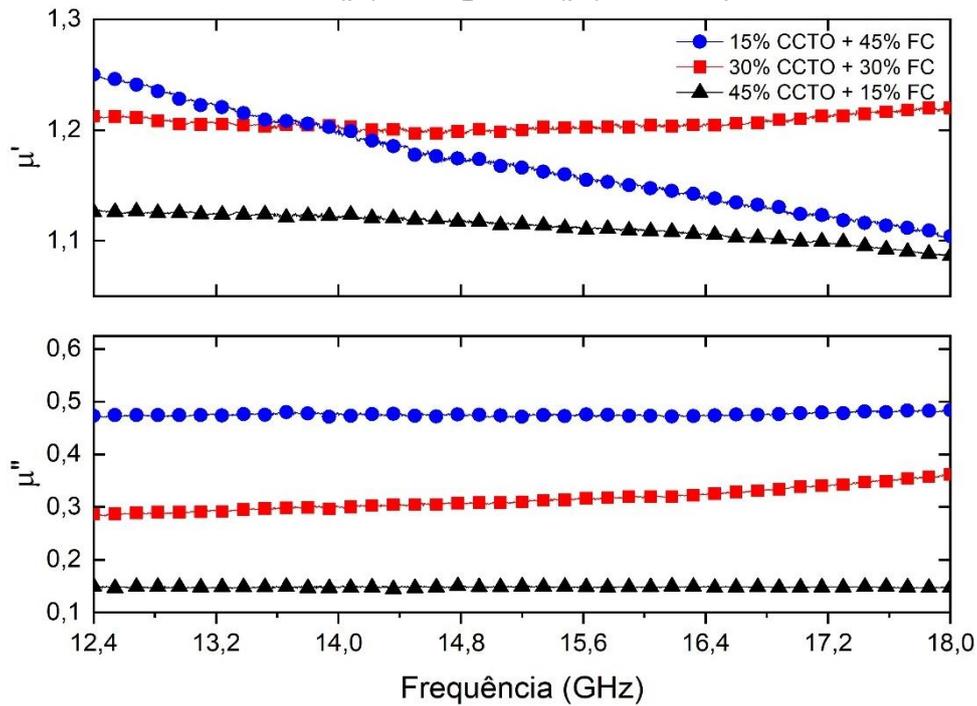
Sendo assim, unir em um único compósito o CCTO com a ferrocarbonila se apresentou como possível solução para viabilizar um MARE com largura de banda superior a 50% da faixa de frequência da banda Ku e baixa espessura. Para testar essa teoria, foram produzidos compósitos com 2 mm e composições apresentadas na Tabela 3.3. A permissividade e permeabilidade dos MARE produzidos estão apresentadas na Figura 6.1 e Figura 6.2, respectivamente. Na medida que a porcentagem da massa de CCTO aumenta na composição das amostras, as propriedades passam a ter maior caráter dielétrico e menos magnético. Em relação a amostra 2mm – FC, a incorporação de CCTO fez com que os valores médios de ϵ' subissem de 5 para 7,5, aproximadamente, enquanto os valores médios μ'' descessem de 0,5 para próximo de 0,1, na amostra contendo maior porcentagem do componente cerâmico.

Figura 6.1 Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos compósitos com dois aditivos.



Fonte: Produção do autor.

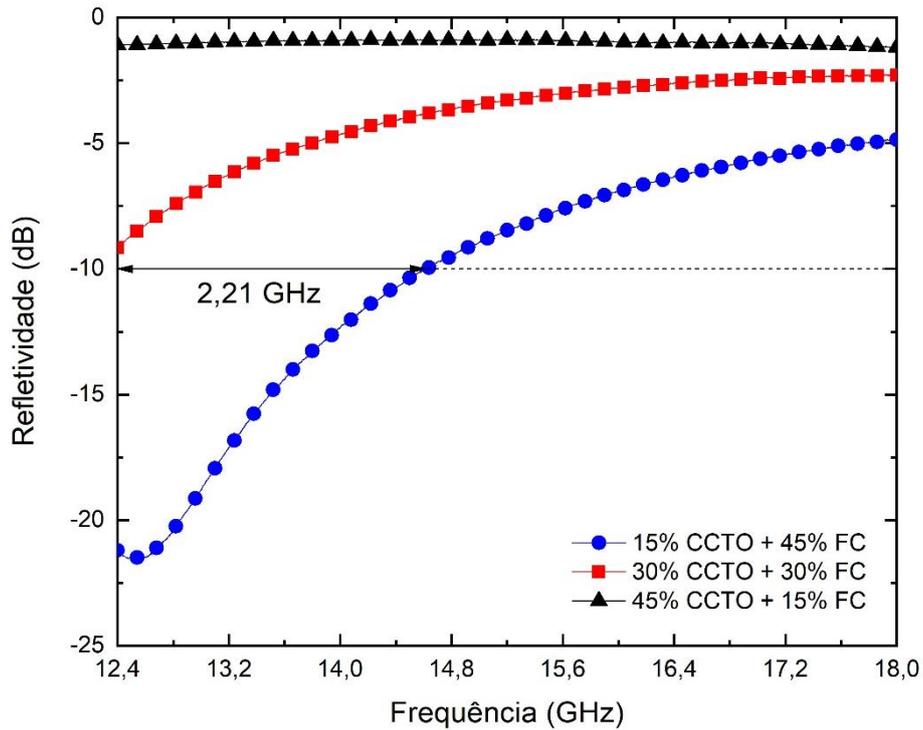
Figura 6.2 Permeabilidade real (μ') e imaginária (μ'') dos compósitos com dois aditivos.



Fonte: Produção do autor.

A refletividade das amostras de compósitos com dois aditivos está apresentada na Figura 6.3. As amostras 45% CCTO + 15% FC e 30% CCTO + 30% FC não apresentaram absorção maior que 90% da energia da onda eletromagnética em nenhum ponto na faixa de frequência da banda Ku. A amostra 15% CCTO + 45% FC apresentou refletividade máxima de -21,53 dB em 12,5 GHz, com largura de banda abaixo de -10 dB de 2,21 (12,4 até 14,61).

Figura 6.3 Refletividade dos compósitos com dois aditivos.



Fonte: Produção do autor.

Mesmo com a amostra 15% CCTO + 45% FC apresentando a maior refletividade máxima para uma amostra com 2 mm, a presença do CCTO na composição reduziu a largura de banda abaixo de -10 dB em 0,89 GHz, de 3,1 GHz para 2,21 GHz, quando comparada a amostra 2mm – FC.

Como a união dos dois aditivos na matriz de silicone se mostrou promissora, outros parâmetros poderiam ser investigados com objetivo de ampliar a largura de banda absorvida, por exemplo, a morfologia das partículas ou a composição dos aditivos, entre outros, possuem potencial de ampliar os mecanismos de atenuação do material, possibilitando a obtenção de um MARE capaz de apresentar uma largura de banda ampla.

7 COMPÓSITO COM CCTO+FC

As propriedades estruturais e morfológicas dos aditivos estão diretamente relacionadas a interação do compósito com a onda eletromagnética. Em diversos trabalhos essa relação foi investigada, por exemplo, observou-se que diferentes morfologias e tamanhos de partícula de um mesmo composto possuem propriedades diferentes, principalmente devido ao tipo de interação entre as partículas dispersas na matriz polimérica (BORA et al., 2018; SILVA et al., 2018; PINTO et al., 2019); a inclusão ou substituição de átomos na estrutura do aditivo (dopagem), pode maximizar ou minimizar a condução elétrica (SUN et al., 2016; HE et al., 2018); formação de filmes ou estruturas tipo *core-shell*, estruturas nas quais uma partícula é revestida por uma camada ou “casca” de um material com composição diferente do núcleo, quando interagem com a onda EM, tem capacidade de ampliar o fenômeno das múltiplas reflexões no interior do compósito (AMARAL JUNIOR et al., 2017; DING et al., 2020; GOEL et al., 2021); entre outras.

Dessa forma, para maximizar as propriedades eletromagnéticas e desenvolver um compósito com largura de banda capaz de atenuar a onda eletromagnética em toda faixa de frequência na banda Ku, foi feita uma associação diferente entre o CCTO e FC. Além de misturar, os compostos passaram por uma reação no estado sólido, com o objetivo de formar uma estrutura semelhante ao *core-shell*.

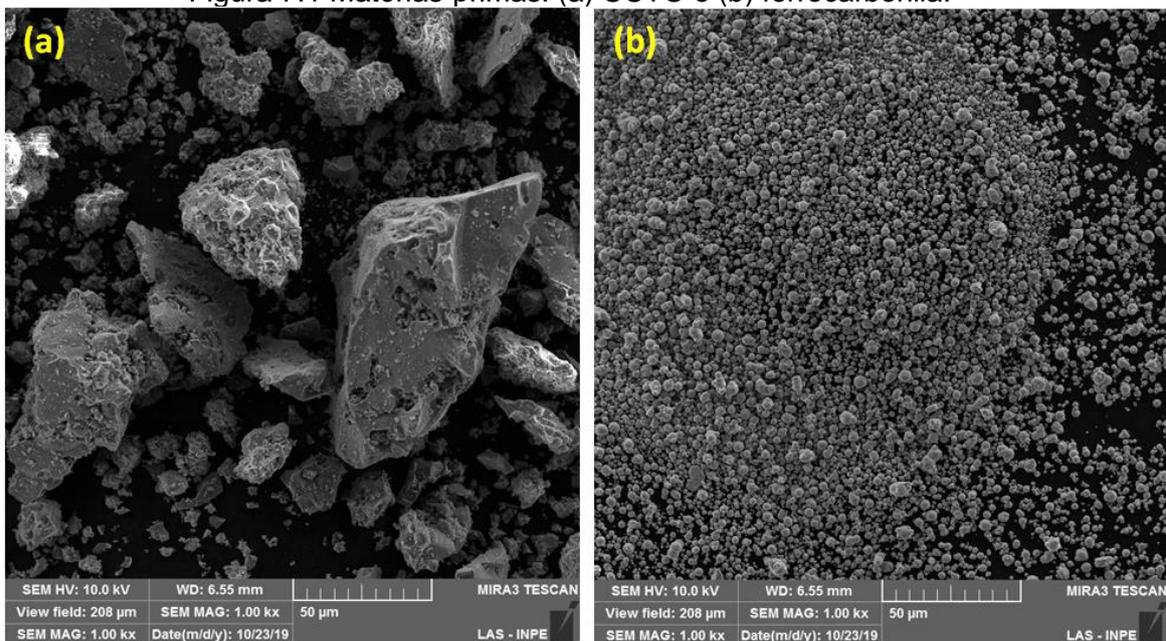
Para isso, foi escolhida a composição com propriedades intermediárias entre o CCTO e a FC. Assim, as propriedades de ambos compostos poderiam atuar na dissipação da onda eletromagnética. De acordo com a Figuras 6.1 e 6.2, a composição 30% CCTO + 30% FC foi a mais adequada para tal objetivo. O procedimento de preparação dos aditivos e compósitos está apresentado nas Seções 3.2.2.

7.1 Caracterizações dos aditivos

As imagens de MEV-FEG dos aditivos utilizados e produzidos estão apresentadas nas Figuras 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4. As matérias-primas utilizadas possuem uma grande diferença no tamanho das partículas. As partículas de CCTO (Figura 7.1.a) têm formato irregulares e são maiores, podendo chegar até

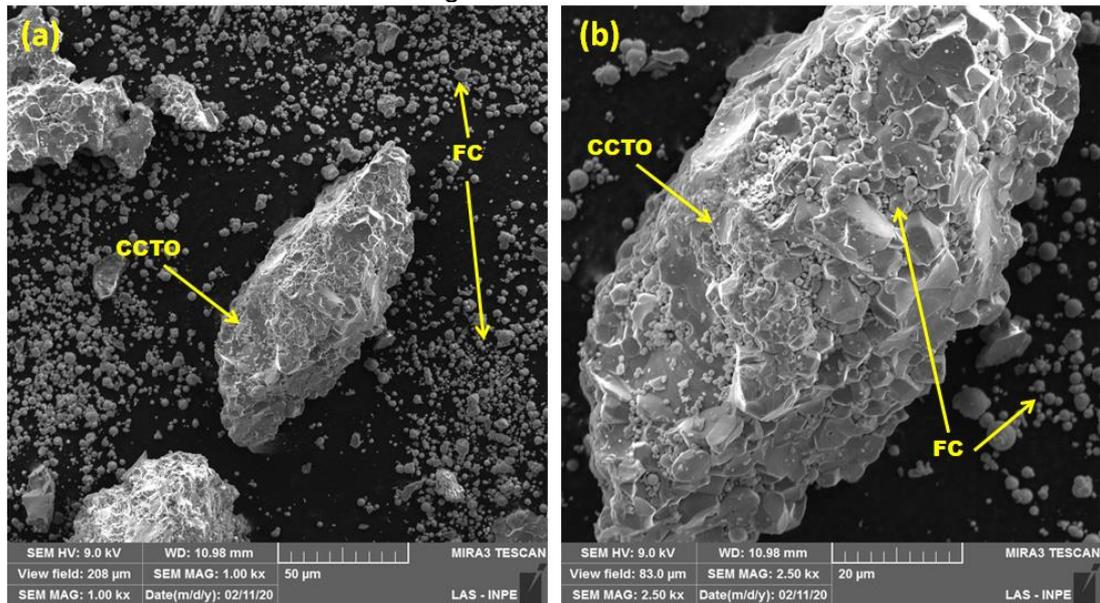
50 μm , enquanto as de ferrocarbonila (Figura 7.1.b) são esféricas e menores que 5 μm . A Figura 7.2 é a microscopia do aditivo 1 sem tratamento térmico (50% CCTO + 50% FC), nesta imagem fica perceptível a diferença de tamanho entre as partículas dos compostos utilizados, essa diferença também faz com que as partículas de FC preencha irregularidades na superfície do CCTO. Os aditivos 2 e 3 passaram pelo tratamento térmico a 200 $^{\circ}\text{C}$ e 300 $^{\circ}\text{C}$ por 2h, respectivamente. O processo de aquecimento nos aditivos causou a formação de agregados de FC distribuídos na superfície do CCTO. No caso do aditivo 2 as partículas aglomeradas estão presentes em toda a superfície do titanato (Figura 7.3). Já o aditivo 3 é parcialmente distribuído na superfície do CCTO (Figura 7.4).

Figura 7.1 Matérias-primas: (a) CCTO e (b) ferrocarbonila.



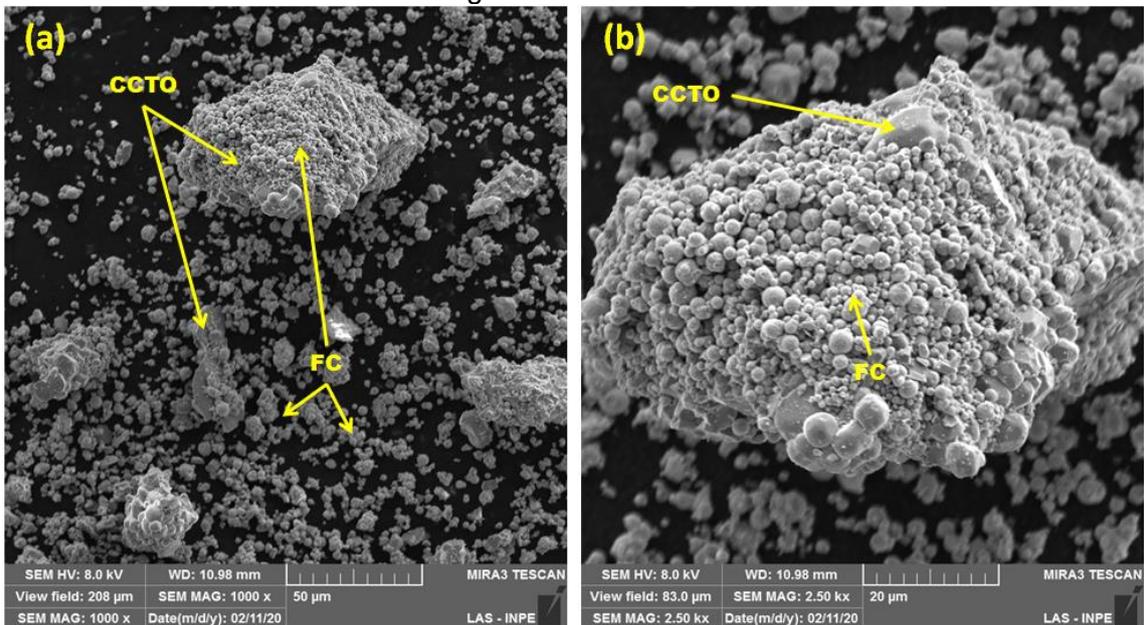
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.2 Aditivo 1.



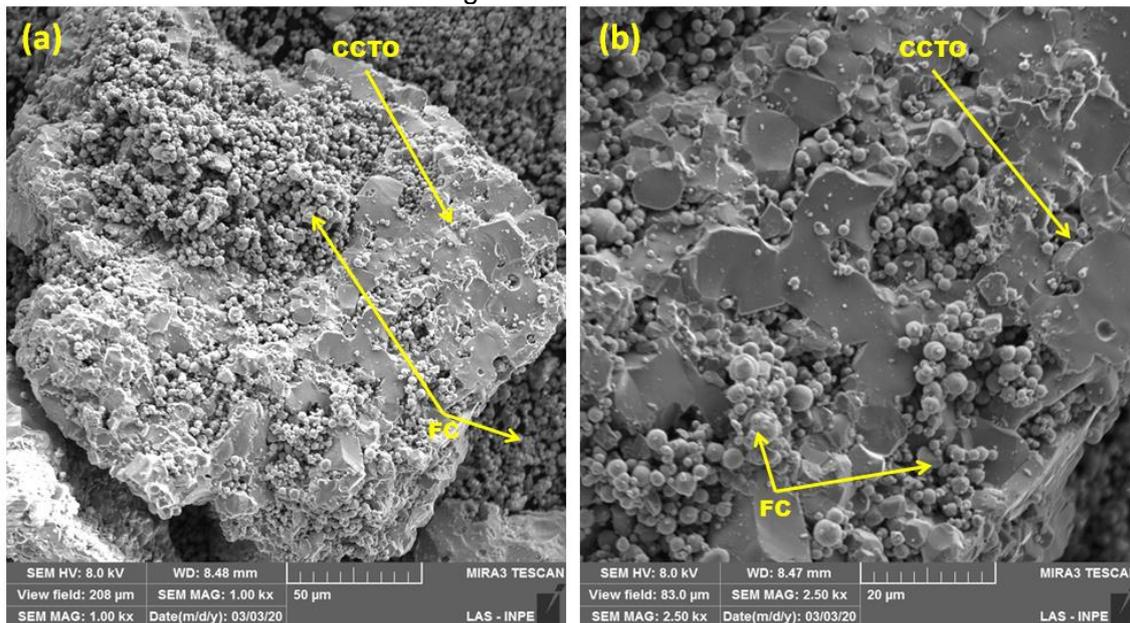
Fonte: Produção do autor.

Figura 7.3 Aditivo 2.



Fonte: Produção do autor.

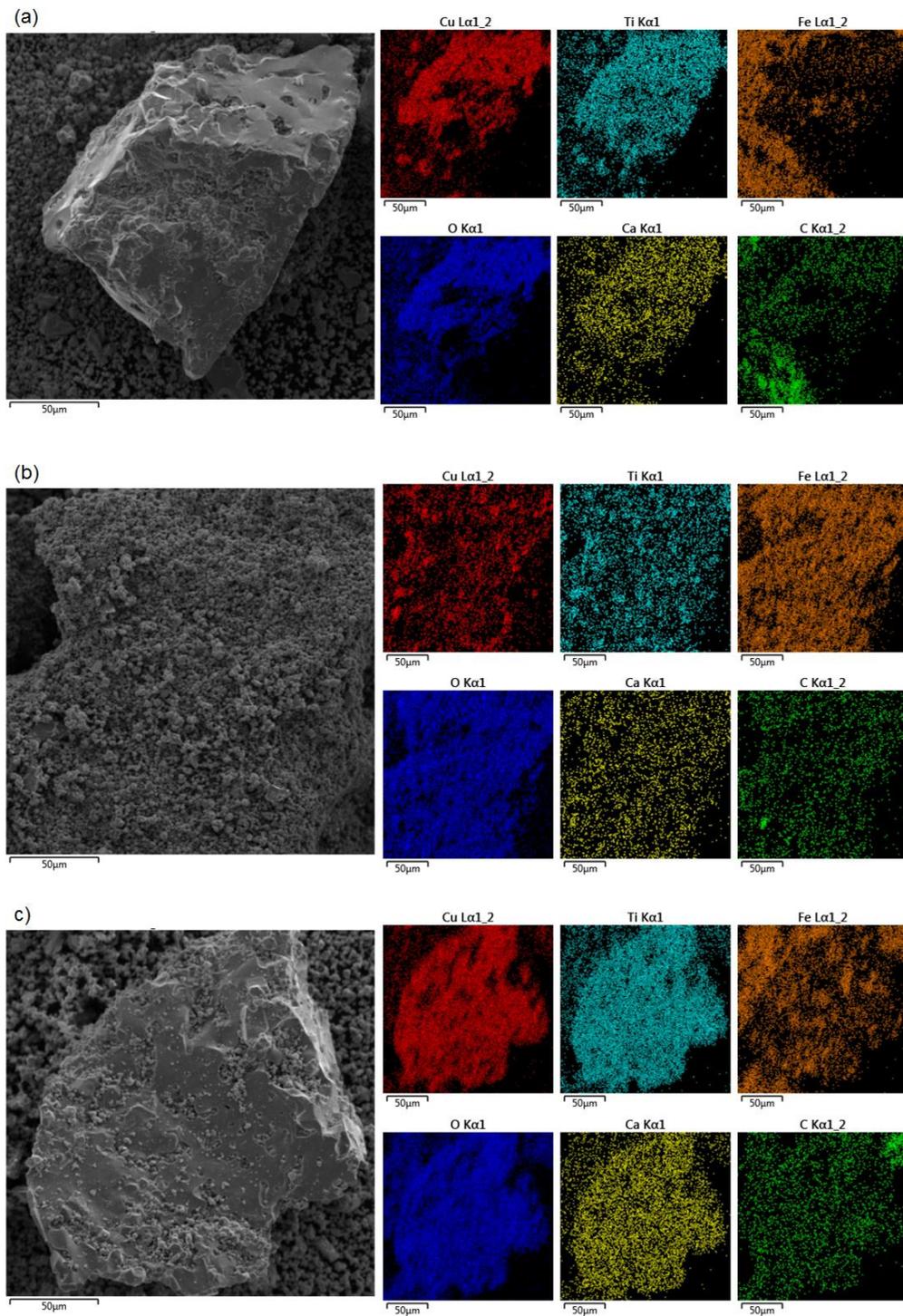
Figura 7.4 Aditivo 3.



Fonte: Produção do autor.

A distribuição de partículas e agregados de FC na superfície do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ foi confirmada usando mapeamento elemental EDS. O EDS é usado principalmente na análise qualitativa da composição elemental. Os principais elementos da ferrocarbonila são o ferro (Fe), cerca de 97%, seguido pelo carbono (C), com aproximadamente 1 a 2%, e outras impurezas (KÖNIG et al., 2017). Assim, a presença de Fe pode ser associada a FC nos mapas EDS. No aditivo 1 (Figura 7.5.a), o Fe está presente em mais áreas do que na superfície da partícula CCTO. O oposto ocorre com o aditivo 2 (Figura 7.5.b), onde o mapa Fe coincide com os mapas Ti $K\alpha$ ou Cu $L\alpha$. No aditivo 3 os agregados de FC são parcialmente distribuídos na superfície do CCTO (Figura 7.5.c).

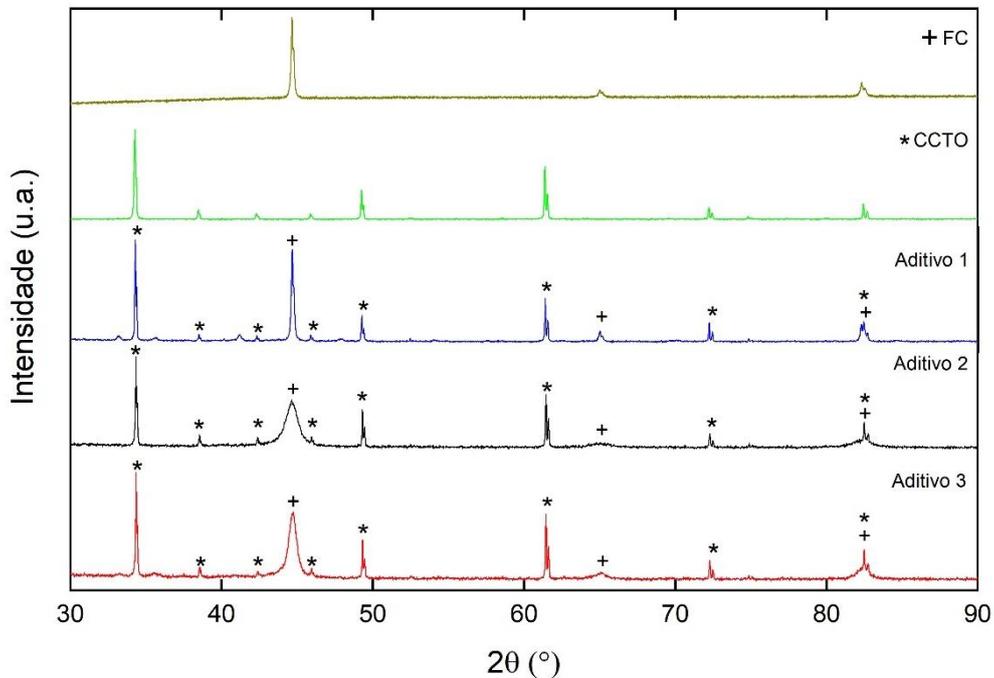
Figura 7.5 Mapas de EDS dos aditivos: (a) 1; (b) 2; e (c) 3.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 7.6 mostra a análise de DRX das matérias-primas e aditivos 1, 2 e 3. Os picos de difração para a amostra de CCTO e da ferrocarbonila estão apresentados na Seção 4.1. Não foram observadas alterações nos compostos formados pelos pós de CCTO e FC, tanto na composição somente misturada quanto nas amostras tratadas termicamente, as amostras apresentaram os picos característicos das matérias-primas, ou seja, o tempo e as temperaturas adotados não promoveram a formação de uma nova estrutura cristalina. No entanto, a largura a meia altura (FWHM) dos picos referentes a FC tiveram alterações após o tratamento térmico. Essas diferenças podem estar relacionadas ao tamanho do grão e/ou deformação interna. Para medir esta propriedade foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 3.3) (SCHERRER, 1918) no pico de difração referente ao plano (110) em $44,6^\circ$ (2θ) da ferrocarbonila (WANG et al., 2015; WEI et al., 2020) nas amostra de FC e aditivos 1, 2 e 3. Os resultados do tamanho do cristalito (d) estão apresentados na Tabela 7-1. O tratamento térmico aumentou o tamanho do grão da ferrocarbonila de 23,42 nm para 84,35 e 82,28 nm nos aditivos 2 e 3, respectivamente. Além disso, podemos inferir que houve alterações na deformação interna do particulado de FC, pois de acordo com a análise de Hall-Williamson, o valor da deformação interna (ξ) é inversamente proporcional a d (WILLIAMSON; HALL, 1953).

Figura 7.6 Padrão de difração de raios X das matérias-primas e dos aditivos 1, 2 e 3.



Fonte: Produção do autor.

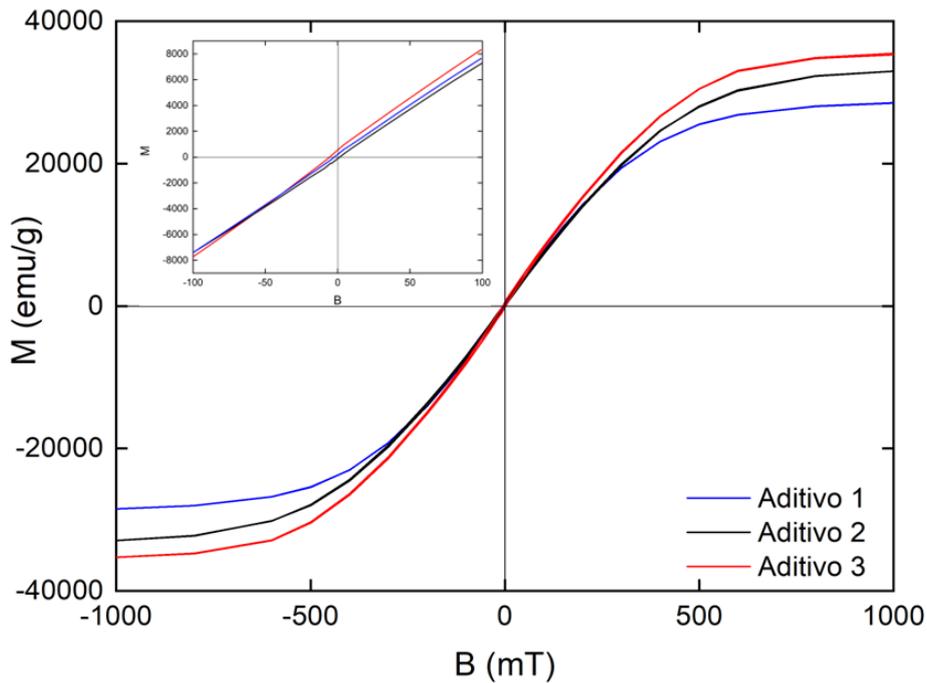
Tabela 7.1 Tamanho de cristalito (d) de acordo com a equação de Scherrer para a FC e os aditivos 1, 2 e 3.

Aditivo	d (nm)
FC	23,42
Aditivo 1	24,09
Aditivo 2	84,35
Aditivo 3	82,28

Fonte: Produção do autor.

As propriedades magnéticas dos aditivos 1, 2 e 3 foram medidas em um magnetômetro de amostra vibrante em temperatura ambiente usando um campo magnético aplicado de até 1000 mT. A histerese magnética, relação entre magnetização (M) e campo magnético (B), foi feita para determinar a magnetização de saturação (Ms) e a coercividade (Hc), na ampliação é possível observar as curvas entre -100 e 100 mT (Figura 7.7). Os resultados indicaram que os valores de Ms para cargas foram de 82,8, 98,6 e 90,1 emu/g para os aditivos 1, 2 e 3, respectivamente. Esse resultado indica que as amostras que passaram pela reação no estado sólido tiveram melhora na magnetização de saturação. Os valores de magnetização remanescente (Mr) e coercividade foram baixos para todos os aditivos (Tabela 7.2). O valor de coercividade é determinado pela forma e tensão de anisotropia do cristal. O resultado de Hc pode estar relacionado a ausência de acoplamento magnético interfacial entre as partículas de CCTO e FC. A diferença nos valores da Ms entre as amostras pode estar relacionada ao tamanho do cristalito do FC e a interface CCTO-FC (LIU et al., 2018). De acordo com Koeda *et al.* (2013) e Herzer (1990), outro efeito na Ms pode estar relacionado à distribuição das partículas de FC na superfície do CCTO. Vale ressaltar que menor Hc e maior Ms favorecem o valor da permeabilidade relativa (μ_r) melhorando as propriedades de absorção de micro-ondas.

Figura 7.7 Histerese magnética dos aditivos 1, 2 e 3.



Fonte: Produção do autor.

Tabela 7.2 Propriedade magnética dos aditivos.

Aditivo	M_s (emu/g)	H_c (mT)	M_r (emu/g)
FC	79,9	0,5	67,98
Aditivo 1	82,8	1	41,1
Aditivo 2	98,6	3	171,19
Aditivo 3	90,1	3	227,42

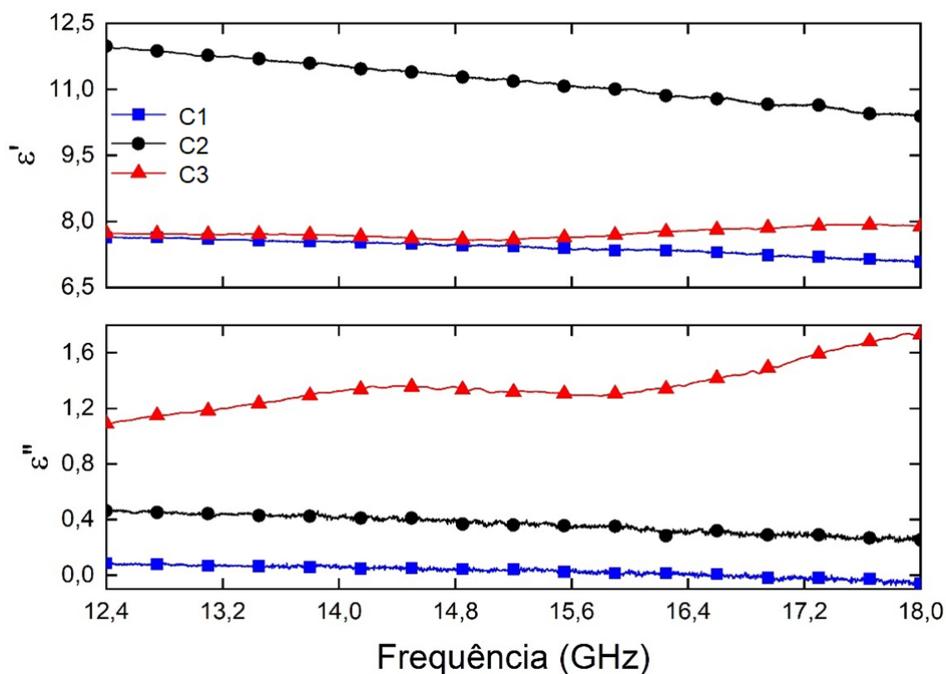
Fonte: Produção do autor.

7.2 Propriedades eletromagnéticas dos compósitos

A Figura 7.8 mostra a permissividade complexa na faixa de frequência de 12,4 - 18 GHz para os compósitos com matriz de silicone foram nomeados como C1, C2 e C3, produzidos com os aditivos 1, 2 e 3, respectivamente. A amostra produzida com aditivo 2 (C2) apresentou um elevado valor de permissividade real que pode ser atribuído ao revestimento dos grãos de CCTO com partículas FC, ocasionando num aumento da polarização dos elétrons, maximizando as

propriedades de isolamento elétrico do CCTO. Resultados semelhantes foram encontrados por He *et al.* (2018), em seu estudo, o óxido de grafeno foi reduzido revestido na superfície da ferrocarbonila, obtendo um aumento substancial na parte real da constante dielétrica. Por outro lado, Yan, Song e Wang (2018), estudou as propriedades de absorção de ondas de ferrocarbonila revestidas com SiO₂. Eles observaram uma redução substancial na constante dielétrica. Dessa forma, foi verificada que a constante dielétrica pode estar associada à quantidade e tipo de distribuição das partículas de FC e ao tratamento térmico.

Figura 7.8 Permissividade real (ϵ') e imaginária (ϵ'') dos compósitos C1, C2 e C3.

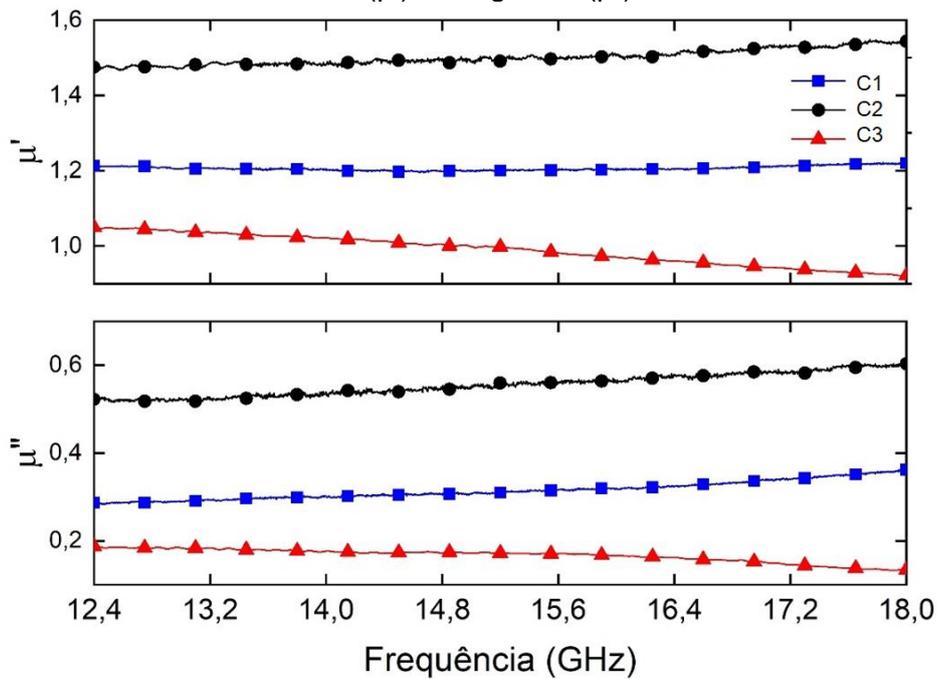


Fonte: Produção do autor.

Dentre os aditivos selecionados, somente as partículas de FC possuem propriedades magnéticas, o que significa que somente ele influencia a permeabilidade. A parte real e imaginária da permeabilidade da amostra C2 foi maior do que outras amostras na banda Ku, com μ' em torno de 1,5 e μ'' em torno de 0,52. De acordo com Wei *et al.* (2020) e He *et al.* (2012) o μ'' pode ser melhorado se o tratamento térmico melhorar a permeabilidade inicial do material. Por outro lado, o aumento de μ' depende de ξ , uma vez que a deformação interna

pode melhorar o acoplamento de troca magnética (HE; WANG; GUAN, 2012). Assim, o resultado μ' da amostra C2 pode estar relacionado à morfologia do aditivo (Figura 7.9).

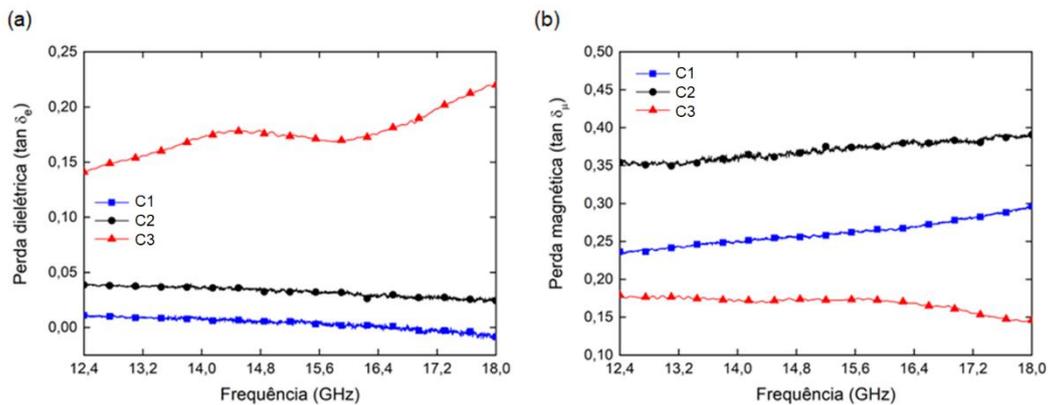
Figura 7.9 Permeabilidade real (μ') e imaginária (μ'') as amostras C1, C2 e C3.



Fonte: Produção do autor.

A tangente de perda dielétrica ($\tan \delta\epsilon$) e magnética ($\tan \delta\mu$) foram calculadas utilizando as Equações (2.18 e 2.19) e estão apresentadas na Figura 7.10. A amostra C3 apresenta o maior valor de perda dielétrica, enquanto a amostra C2 é a com perda magnética mais alta. Para determinar o desempenho de absorção de ondas eletromagnéticas, deve-se comparar as perdas dielétricas e magnéticas. A análise das perdas magnéticas e dielétricas sugere que o principal mecanismo de perda para a amostra C2 consiste na perda magnética. Para a amostra C3, a maior contribuição vem da perda dielétrica. Pode-se notar que μ' e μ'' aumentaram devido ao aumento de FC de caráter magnético na superfície do CCTO, como pode ser observado na Figura 7.9. O aumento da perda dielétrica pode estar associada à polarização interfacial entre as partículas de CCTO e partículas de FC (HENG et al., 2018).

Figura 7.10 Tangente de perda (a) dielétrica e (b) magnética das amostras C1, C2 e C3.

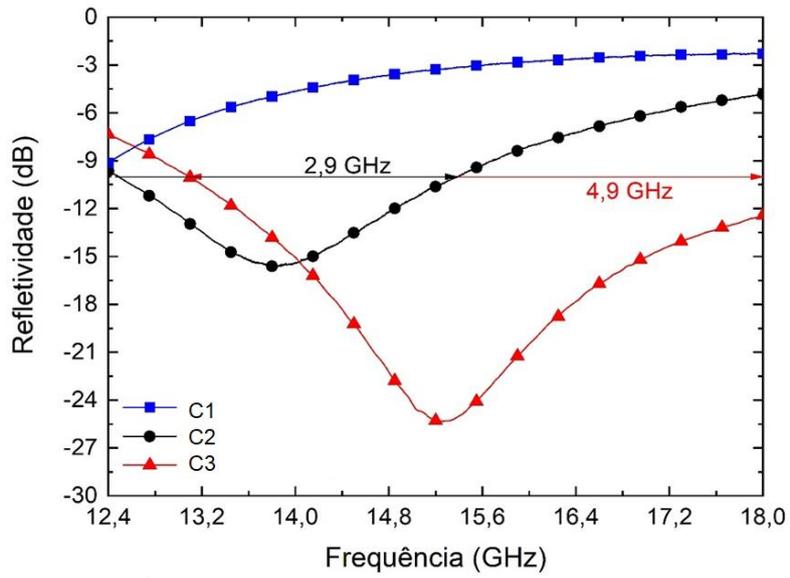


Fonte: Produção do autor.

A refletividade das amostras C2 e C3 na banda Ku revelou que o tratamento térmico criou um absorvedor com grande largura de banda e com apenas 2 mm de espessura. Para a amostra C2 foi observado uma refletividade de -15,6 dB em 13,81 GHz, com largura de banda de 2,9 GHz. Na amostra C3 os resultados foram ainda mais significativos, com largura de banda com mais de 90% de reflexão igual a 4,91 GHz (13,09 a 18 GHz) e a refletividade máximo foi -25,33 a 15,24 GHz (Figura 7.11).

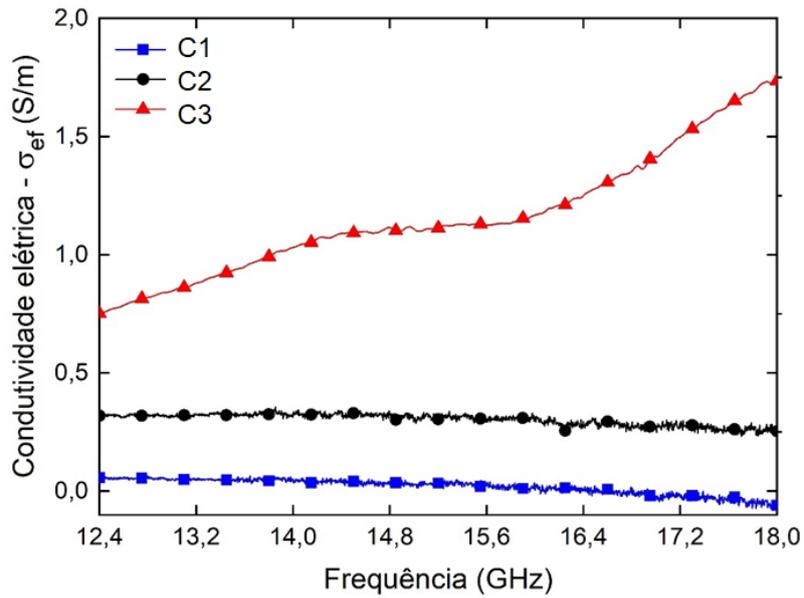
A condutividade ($\sigma_{ef} = \omega \epsilon_0 \epsilon''$) dos compósitos são mostradas na Figura 7.12. Quanto maior o ϵ'' , maior é a condutividade AC. Os resultados obtidos mostram que o tratamento térmico aumenta a condutividade elétrica. De acordo com Qing *et al.* (2009), a condição de absorção máxima é esperada quando, tanto a tangente de perda, quanto a parte imaginária da permissividade são consideradas. Em outras palavras, um valor ótimo para ϵ'' e tangente de perda é altamente desejável. A condutividade AC está relacionada com ϵ'' . Aumentar o ϵ'' resulta em aumento na reflexão das ondas eletromagnéticas.

Figura 7.11 Refletividade das amostras C1, C2 e C3.



Fonte: Produção do autor.

Figura 7.12 Condutividade das amostras C1, C2 e C3.



Fonte: Produção do autor.

7.3 Simulação computacional

A partir das equações de impedância de entrada (Z_{in}) e do modelo NRW, o programa desenvolvido por Oliveira (2021) utiliza linguagem Python para simular diferentes espessuras com base nos dados de permissividade, permeabilidade e dos parâmetros-S. Dessa forma é estabelecido um mapa de tendência da refletividade em função da frequência e da espessura. O mapa de tendência para a amostra C1, C2 e C3 estão apresentados nas Figuras 7.13, 7.14 e 7.15. As amostras C2 e C3 apresentam a possibilidade de reduzir a espessura para valores abaixo de 2 mm mantendo boas propriedades de absorção da onda eletromagnética.

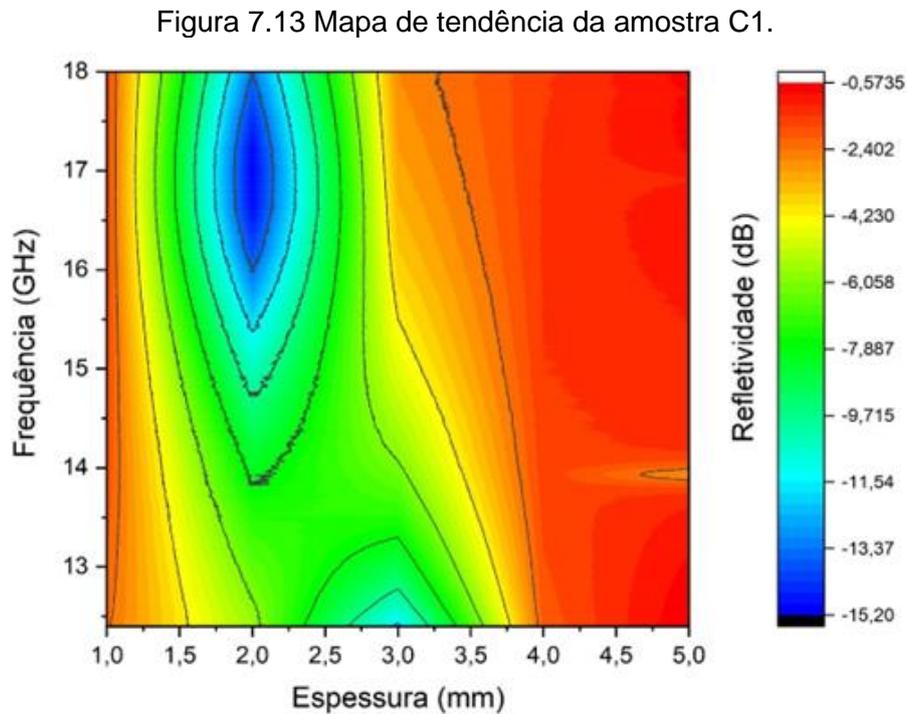
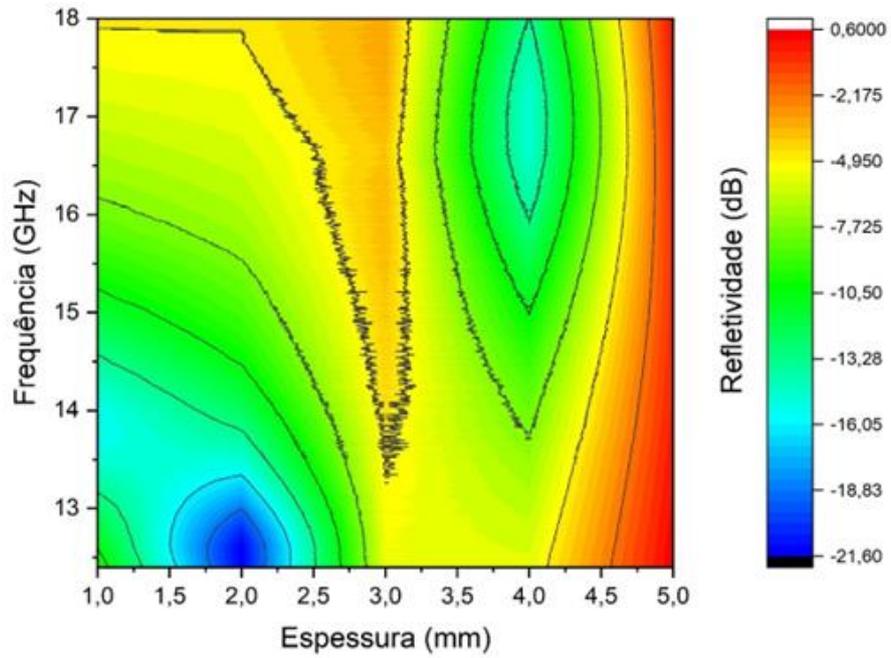
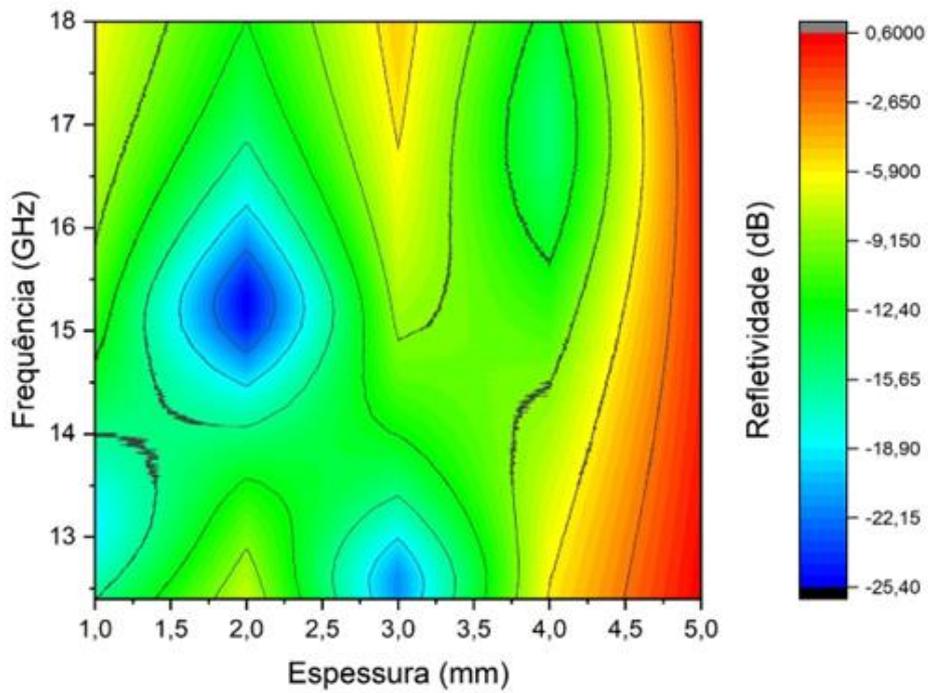


Figura 7.14 Mapa de tendência da amostra C2.



Fonte: Produção do autor.

Figura 7.15 Mapa de tendência da amostra C3.



Fonte: Produção do autor.

7.4 Análise dos resultados do compósito para aplicações em sistemas espaciais

Até os resultados do compósito fabricado com o aditivo 3, que passou pelo tratamento térmico de 300 °C por 3h, o melhor resultado de largura de banda abaixo de -10 dB havia sido apresentado no sistema multicamadas, a amostra 2mm FC + 1mm Ferrita MnZn + 2 mm CCTO obteve 3,56 GHz (de 12,82 a 16,38 GHz), correspondendo a 63,57% da faixa de frequência da banda Ku. Entretanto, considerando outros fatores que a aplicação demanda, como espessura e massa, a melhor amostra havia sido a amostra 2mm FC, com 3,1 GHz de largura de banda.

Com o resultado dos aditivos preparados a partir da reação do estado sólido do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e da ferrocarbonila o melhor resultado passou a ser o da amostra C3, com 4,91 GHz (de 13,09 a 18 GHz), ou seja, 87,7% da faixa de frequência banda Ku com valores de refletividade abaixo de -10 dB, mantendo a espessura de 2 mm da amostra 2mm – FC. A largura de banda da amostra C3 pode ser ainda maior, já que em 18 GHz o compósito apresenta -12,1 GHz de refletividade. Na Tabela 7-3 um comparativo das maiores larguras de banda para cada experimento deste trabalho é apresentado. Sendo assim, o objetivo de desenvolver um absorvedor com grande largura de banda na faixa de frequência de 12,4 até 18 GHz foi alcançada.

Tabela 7.3 Comparativo de largura de banda dos melhores resultados de cada experimento realizado nesse trabalho.

Tipo de amostra	Amostra	Largura de banda (GHz) (-10 dB)	% da banda Ku com refletividade abaixo de -10 dB
Camada simples	2mm - FC	3,1 (12,4 – 15,5)	55,4%
Multicamadas	2mm FC + 1mm Ferrita MnZn + 2 mm CCTO	3,56 (12,82 – 16,38)	63,6%
Compósito com dois aditivos	30% CCTO + 30% FC	2,21 (12,4 - 14,61)	39,5%
CCTO + FC	C3	4,91 (13,09 – 18)	87,7%

Fonte: Produção do autor.

8 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de compósitos para aplicação como materiais absorvedores de radiação eletromagnética depende da avaliação de um conjunto de propriedades dos aditivos e da matriz. Essas propriedades combinadas devem ser capazes de dissipar a onda eletromagnética na forma de calor, por mecanismos que são relacionados à ressonância e relaxamento de dipolos e/ou a inversão de momentos magnéticos.

Este trabalho buscou desenvolver um compósito de matriz polimérica capaz de atender os objetivos propostos. Para isso, foi utilizado como aditivo o titanato de cobre e cálcio ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) por possuir propriedades dielétricas muito atrativas, entretanto experimentos utilizando unicamente esse composto como aditivo não apresentaram bons resultados de refletividade. Dessa forma buscou-se associá-lo a aditivos com conhecidas propriedades de absorção, como a ferrocarbonila e a ferrita de manganês e zinco.

Assim, três conjuntos de experimentos foram realizados. O primeiro utilizando sistemas de multicamadas, conhecido por aplicações em absorvedores de banda larga, o segundo com dois aditivos em diferentes composições e o terceiro utilizando o produto de reações no estado sólido entre o CCTO e a ferrocarbonila.

Destaca-se a amostra 2mm -FC que obteve 3,1 GHz de largura de banda nos resultados de refletividade de camada única. Somente uma amostra dos compósitos que combinou dois aditivos apresentou refletividade abaixo de -10 dB. A refletividade máxima da composição de 15% CCTO + 45% FC foi de -21,53 dB em 12,5 GHz, com largura de 2,21 GHz. Apesar do baixo desempenho em largura de banda em relação ao experimento anterior, a junção dos aditivos aparentou ser promissora. Por isso, outras amostras foram produzidas, alterando propriedades da mistura através de uma reação no estado sólido dos aditivos.

Nesse terceiro experimento foram produzidas duas amostras, além da mistura, com metade em massa cada aditivo, em duas temperaturas: 200 °C e 300 °C. Como a estrutura e morfologia desses compostos foram diferentes, houve alterações na permissividade dos compósitos, aumentando principalmente a

parte imaginária, responsável pela dissipação da onda eletromagnética. Dessa forma, foi possível obter o melhor resultado do trabalho, onde mais de 87% da faixa de frequência da banda Ku foi absorvida. A amostra C3 teve largura de banda de 4,91 GHz (de 13,09 a 18 GHz) com apenas 2mm de espessura. Ainda, esse resultado pode ser mais expressivo já que em 18 GHz o compósito apresenta -12,1 GHz de refletividade, indicando potência de absorção também na banda K (18 a 26,5 GHz).

Por fim, os objetivos de desenvolver um material compósito para ser aplicado como absorvedor de radiação eletromagnética com grande largura de banda na faixa de frequência de 12,4 até 18 GHz foi alcançado. Além disso, as caracterizações morfológicas e estruturais que foram propostas no início do trabalho foram realizadas auxiliando em uma maior compreensão dos fenômenos de absorção do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. F. L.; FECHINE, P. B. A.; GÓES, J. C.; VALENTE, M. A.; MIRANDA, M. A. R.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric properties of BaTiO₃ (BTO)–CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) composite screen-printed thick films for high dielectric constant devices in the medium frequency (MF) range. **Materials Science and Engineering: B**, v. 111, n. 2–3, p. 113–123, 2004.

AMARAL JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de compósitos à base de fibras de carbono e fibras de carbono ativadas aplicados a materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência em micro-ondas de 8,2-12,4ghz**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais - Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.13.19>>. Acesso em: 22 maio 2022.

BAKER-JARVIS, J. **Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements**. Boulder, Colorado: NIST, 1990.

BASF. **Dispersions pigments**. Disponível em: <https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid827903/2406_FL_MicrowaveAbs_el.pdf>. Acesso em: 22 maio 2022.

BATISTA, A. F.; DE OLIVEIRA, A. P. S.; RODRIGUES, A. C.; DO AMARAL JUNIOR, M. A.; MINEIRO, S. L.; BALDAN, M. R. Investigation of different graphite morphologies for microwave absorption at X and Ku-band frequency range. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 21, p. 19064–19073, 2020.

BORA, P. J.; AZEEM, I.; VINOY, K. J.; RAMAMURTHY, P. C.; MADRAS, G. Morphology controllable microwave absorption property of polyvinylbutyral (PVB)-MnO₂ nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 132, p. 188–196, 2018.

- BUTLER, R. F. **Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes**. Portland: Blackwell Scientific, 2004. ISBN 086542070X.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 10.ed. [S.I.]: LTC, 2020.
- CARDOSO, A. M. **Comportamento térmico do EPDM/Ferro carbonila**. 2011. Dissertação (Mestrado Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <http://www.bd.bibl.ita.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1950>. Acesso em: 22 maio 2022.
- CHEN, K.; LIU, Y. F.; GAO, F.; DU, Z. L.; LIU, J. M.; YING, X. N.; LU, X. M.; ZHU, J. S. Ti deficiency effect on the dielectric response of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Solid State Communications**, v. 141, n. 8, p. 440–444, 2007.
- COSTA, F.; BORGESSE, M.; DEGIORGI, M.; MONORCHIO, A. Electromagnetic characterisation of materials by using Transmission/Reflection (T/R) devices. **Electronics**, v. 6, n. 4, p. 95, 2017.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray diffraction**. 3.ed. [S.I.]: Pearson, 2001.
- DANG, Z. M.; YUAN, J. K.; ZHA, J. W.; ZHOU, T.; LI, S. T.; HU, G. H. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 660–723, 2012.
- DING, L.; HUANG, Y.; LIU, X.; XU, Z.; LI, S.; YAN, J.; LIU, P. Broadband and multilayer core-shell FeCo@C@mSiO₂ nanoparticles for microwave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 812, e 152168, 2020.
- DO AMARAL JUNIOR, M. A.; MATSUSHIMA, J. T.; REZENDE, M. C.; GONÇALVES, E. S.; MARCUZZO, J. S.; BALDAN, M. R. Production and characterization of activated carbon fiber from textile PAN Fiber. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 9, n. 4, p. 423–430, 2017.
- DUAN, Y.; GUAN, H. **Microwave absorbing materials**. New York: Jenny Stanford, 2016. ISBN 9781315364704.

DUAN, Y.; LI, G.; LIU, L.; LIU, S. Electromagnetic properties of carbonyl iron and their microwave absorbing characterization as filler in silicone rubber.

Bulletin of Materials Science, v. 33, n. 5, p. 633–636, 2011.

FENG, Y. B.; QIU, T.; SHEN, C. Y.; LI, X. Y. Electromagnetic and absorption properties of carbonyl iron/rubber radar absorbing materials. **IEEE**

Transactions on Magnetics, v. 42, n. 3, p. 363–368, 2006a.

FENG, Y. B.; QIU, T.; SHEN, C. Y.; LI, X. Y. Electromagnetic and absorption properties of carbonyl iron/rubber radar absorbing materials. **IEEE**

Transactions on Magnetics, v. 42, n. 3, p. 363–368, mar. 2006b.

FRIEDERANG, A. W.; SCHLEGEL, R. BASF continues to evolve carbonyl iron powders. **Metal Powder Report**, v. 54, n. 3, p. 18–20, 1999.

GAILLOT, D. P.; CROËNNE, C.; LIPPENS, D. **Metamaterials for space applications**. 2008. Disponível em: <<http://www.esa.int/act>>. Acesso em: 30 abr. 2022.

GOEL, S.; TYAGI, A.; GARG, A.; KUMAR, S.; BASKEY, H. B.; GUPTA, R. K.; TYAGI, S. Microwave absorption study of composites based on CQD@BaTiO₃ core shell and BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 855, e157411, 2021.

HANDOKO, E.; SUSILA, A. B.; SUGIHARTONO, I.; MARPAUNG, M. A.; JALIL, Z.; ALAYDRUS, M. Microwave absorbing characteristics in multilayer absorbers based on barium ferrite and teflon. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1402, n. 4, 2019.

HE, J.; WANG, W.; GUAN, J. Internal strain dependence of complex permeability of ball milled carbonyl iron powders in 2-18 GHz. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 9, p. 1–6, 2012.

HE, L.; ZHAO, Y.; XING, L.; LIU, P.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; DU, Y. Preparation of reduced graphene oxide coated flaky carbonyl iron composites and their excellent microwave absorption properties. **RSC Advances**, v. 8, n. 6, p. 2971–2977, 2018.

HENG, L.; WANG, S.; CHEN, X.; ZOU, Y.; TANG, Z.; WANG, Z.; ZHANG, Z. Carbonyl iron/graphite microspheres with good impedance matching for ultra-broadband and highly efficient electromagnetic absorption. **Optical Materials Express**, v. 8, n. 11, p. 3319–3331, 2018.

HERZER, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 26, n. 5, p. 1397–1402, 1990.

HIEBEL, M. **Fundamentals of vector network analysis**. [S.l.]: Rohde & Schwarz, 2007. 419 p. ISBN 3939837067.

HOJJATI-NAJAFABADI, A.; GHASEMI, A.; MOZAFFARINIA, R. Magneto-electric features of BaFe_{9.5}Al_{1.5}CrO₁₉-CaCu₃Ti₄O₁₂ nanocomposites. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 244–249, 2017.

HUANG, R. F.; LI, Z. W.; KONG, L. B.; LIU, L.; MATITSINE, S. Analysis and design of an ultra-thin metamaterial absorber. **Progress in Electromagnetics Research B**, v. 14, n. 14, p. 407–429, 2009.

KARIM, S. A.; SULAIMAN, M. A.; MASRI, M. N.; BAKAR, M. B. A.; AMINI, M. H. M.; AIN, M. F.; AHMAD, Z. A. Microstructure and dielectric properties of silicone rubber/CCTO composites. **AIP Conference Proceedings**, v. 2068, n. 1, e 020049, 2019.

KAWRANI, S.; BOULOS, M.; CORNU, D.; BECHELANY, M. From synthesis to applications: Copper Calcium Titanate (CCTO) and its magnetic and photocatalytic properties. **ChemistryOpen**, v. 8, n. 7, p. 922–950, 2019.

KOEDA, M.; HARADA, A.; ONO, H.; ISHIKURA, T.; KURODA, T.; MORO, H. Investigation of carbonyl iron powder for development of power inductors for high frequency. **Electronics and Communications in Japan**, v. 96, n. 9, p. 46–52, 2013.

KOLEV, N.; BONTCHEV, R. P.; JACOBSON, A. J.; POPOV, V. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P.; ILIEV, M. N. Raman spectroscopy of (formula presented). **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 66, n. 13, p. 1–4, 2002.

KÖNIG, R.; MÜLLER, S.; DINNEBIER, R. E.; HINRICHSSEN, B.; MÜLLER, P.; RIBBENS, A.; HWANG, J.; LIEBSCHER, R.; ETTER, M.; PISTIDDA, C. The crystal structures of carbonyl iron powder: revised using in situ synchrotron XRPD. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 232, n. 12, p. 835–842, 2017.

KOTSUKA, Y. **Electromagnetic wave absorbers**. [S.l.]: Wiley, 2019. ISBN 9788578110796.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LI, T.; CHEN, Z.; CHANG, F.; HAO, J.; ZHANG, J. The effect of Eu₂O₃ doping on CaCu₃Ti₄O₁₂ varistor properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1–2, p. 718–722, 2009.

LI, W.; QIU, S.; CHEN, N.; DU, G. Enhanced dielectric response in Mg-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 8, p. 682–686, 2010.

LING, F.; YAO, J.; LIU, J.; WU, L.; LIU, T.; XU, Y. Dielectric behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics in the terahertz range. **Optics Express**, v. 19, n. 6, p. 5118–5125, 2011.

LIU, L.; HE, N.; SUN, J.; HU, P.; HE, R.; CHENG, J.; TIAN, W.; TONG, G. Tailoring impedance match and enhancing microwave absorption of Fe₃O₄/Bi₂₄Fe₂O₃₉/Bi hollow porous microrods by controlling their composition. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 28, n. 5, p. 575–583, 2018.

LIU, Y.; LIU, X.; WANG, X. Double-layer microwave absorber based on CoFe₂O₄ ferrite and carbonyl iron composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 249–253, 2014.

LOPES, B. H. K. **Ferrita Mnzn e ferro carbonila dispersos em matriz de borracha de silicone na faixa de frequência referente à banda X (8 , 2-12 , 4 Ghz)**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais -

Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020. Disponível em: <<http://mtc-m21c.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/03.05.12.48/doc/publicacao.pdf>>.

MAAZ, K.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S. K.; CEYLAN, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2, p. 289–295, 2007.

MARINS, S. S. **Síntese de ferrita de manganês e zinco por moagem quimicamente assistida e calcinação**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MENG, W.; YUPING, D.; SHUNHUA, L.; XIAOGANG, L.; ZHIJIANG, J. Absorption properties of carbonyl-iron/carbon black double-layer microwave absorbers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 20, p. 3442–3446, 2009.

MESHRAM, M. R.; AGRAWAL, N. K.; SINHA, B.; MISRA, P. S. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 271, n. 2–3, p. 207–214, 2004.

MOHAMMED, J.; TCHOUANK TEKOU CAROL, T.; HAFEEZ, H. Y.; BASANDRAI, D.; BHADU, G. R.; GODARA, S. K.; NARANG, S. B.; SRIVASTAVA, A. K. Electromagnetic interference (EMI) shielding, microwave absorption, and optical sensing properties of BaM/CCTO composites in K u - band. **Results in Physics**, v. 13, 2019.

MONTOYA, J. O. U. **Influência do eutético CuO–TiO₂ nas propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas de cerâmicas de CaCu₃Ti₄O₁₂**. 2016. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/536>>. Acesso em: 22 maio. 2022.

NAITO, Y.; SUETAKE, K. Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v.19, n.1, p. 65-71, 1971.

NEGREIROS, A. S. **Processamento de Titanato de Cobre e Cálcio (CCTO) pelo método dos precursores poliméricos para aplicação em dispositivos fotoluminescentes**. 2014. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/401>>. Acesso em: 20 maio. 2022.

NICOLSON, A. M.; ROSS, G. F. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 19, n. 4, p. 377–382, 1970.

OLIVEIRA, A. P. S. **Epóxi como material absorvedor de radiação eletromagnética na banda-ku**. 2021. Dissertação (Engenharia e Tecnologia Espaciais - Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2021.

OLMEDO, L.; HOURQUEBIE, P.; JOUSSE, F. Microwave properties of conductive polymers. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1–3, p. 205–208, 1995.

ORFANIDIS, S. J. **Electromagnetic waves and antennas**. Piscataway: Rutgers University, 2016.

PEIXOTO, J. A. **Desenvolvimento de biomateriais micro e nanoestruturados baseados em compostos da família dos fosfatos de cálcio para aplicação em regeneração óssea e reconstituição dentária**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011. Disponível em: <<http://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/3499>>. Acesso em: 22 maio 2022.

PENDRY, J.; BRIEN, S. O.; PENDRY, J. B. Electromagnetic materials enter the negative age Photonic band-gap effects and magnetic activity in dielectric composites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 4035–4044, 2002.

PENG, Y.; CHEN, L.; REN, H.; LI, L.; YI, J.; XIA, Q. Structure and properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized via sol-gel autocombustion method.

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, n. 1, p. 587–591, 2016.

PETRESCU, L. G.; PETRESCU, M. C.; IONITA, V.; CAZACU, E.; CONSTANTINESCU, C. D. Magnetic properties of manganese-zinc soft ferrite ceramic for high frequency applications. **Materials**, v. 12, n. 19, p. 1–12, 2019.

PINHO, L. C. A. B. **Materiais magnéticos e suas aplicações**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrotécnica e de Computadores) - Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59887/1/000135917.pdf>>. Acesso em: 26 maio 2022.

PINTO, S. S.; MACHADO, J. P. B.; GOMES, N. A. S.; REZENDE, M. C. The influence of morphology, structure, and weight fraction of magnetic additives on the electromagnetic characteristics of composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 484, p. 126–138, 2019.

QING, Y.; ZHOU, W.; LUO, F.; ZHU, D. Microwave-absorbing and mechanical properties of carbonyl-iron/epoxy-silicone resin coatings. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 1, p. 25–28, 2009.

QING, Y.; ZHOU, W.; LUO, F.; ZHU, D. Effect of magnetic fillers on the electromagnetic properties of CaCu₃Ti₄O₁₂-epoxy composites within the 2-18 GHz range. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 3, p. 536–541, 2013.

RICCI, F.; ALIPPI, P.; FILIPPETTI, A.; FIORENTINI, V. Multigap absorption in CaCu₃Ti₄O₁₂ and the prediction capability of ab initio methods. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 90, n. 4, e 045132, 24 jul. 2014.

RODRIGUES, M. K. C. **Estudo da viabilização do uso da mistura híbrida ferrocarbonila / ferrita de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ como material absorvedor de radiação eletromagnética**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010. Disponível em:

<<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17652>>. Acesso em: 22 maio 2022.

SADIKU, M. N. **Elementos de eletromagnetismo** . 5.ed. [S.l.]: Bookman, 2012.

SALOMÃO, P. E. A. **Síntese e caracterização de Titanato de Cálcio e Cobre (CCTO) dopado com doador e acceptor de elétrons**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

Disponível em:

<<https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/573?locale-attribute=en>>. Acesso em: 21 maio 2022.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98–100, 1918a.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98–100, 1918b.

SFALSIN, A. F. **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em negro de fumo e papel celulístico, 8,2-12,4 GHz**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de Taubaté, Taubaté, 2008. Disponível em:

<<http://repositorio.unitau.br/jspui/handle/20.500.11874/664>>. Acesso em: 22 maio 2022.

SHENGTAO, L.; YANG, Y.; WANG, H.; JIANYING, L. Dielectric properties of B-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS, 2011. **Proceedings...** 2015. p. 482–485.

SILVA, V. A.; REZENDE, M. C.; SILVA, V. A.; REZENDE, M. C. Effect of the morphology and structure on the microwave absorbing properties of multiwalled

carbon nanotube filled epoxy resin nanocomposites. **Materials Research**, v. 21, n. 5, e 20170977, 2018.

SINGH, S.; SINHA, A.; ZUNKE, R. H.; KUMAR, A.; SINGH, D. Double layer microwave absorber based on Cu dispersed SiC composites. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 9, p. 2019–2026, 2018.

SUBRAMANIAN, M. A.; LI, D.; DUAN, N.; REISNER, B. A.; SLEIGHT, A. W. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, n. 2, p. 323–325, 2000.

SUN, L.; ZHANG, R.; WANG, Z.; CAO, E.; ZHANG, Y.; JU, L. Microstructure and enhanced dielectric response in Mg doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 663, p. 345–350, 2016.

TARARAM, R. **Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades dielétricas e não-ôhmicas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/102559?locale-attribute=en>>. Acesso em: 22 maio 2022.

THAKUR, P.; CHAHAR, D.; TANEJA, S.; BHALLA, N.; THAKUR, A. A review on MnZn ferrites: synthesis, characterization and applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, e 15740, 2020.

VINOY, K. J.; KALARICKAPARAMBIL, J.; JHA, R. M.; RAKESH, M. **Radar absorbing materials: from theory to design and characterization**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996. 190 p. ISBN 9780792397533.

WANG, B.; WEI, J.; YANG, Y.; WANG, T.; LI, F. Investigation on peak frequency of the microwave absorption for carbonyl iron/epoxy resin composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 8, p. 1101–1103, 1 abr. 2011.

WANG, W.; GUO, J.; LONG, C.; LI, W.; GUAN, J. Flaky carbonyl iron particles with both small grain size and low internal strain for broadband microwave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 106–111, 2015.

WEI, H.; ZHANG, Z.; ZHOU, L.; HEIDARSHENAS, B.; ZHANG, C.; XIA, J.; ZHI, L.; SHEN, G.; WU, H. Influence of heat treatment on the microwave absorption properties of flaky carbonyl iron powder. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, v. 3, n. 3, p. 258–264, 2020.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

YAN, H.; SONG, X.; WANG, Y. Study on wave absorption properties of carbonyl iron and SiO₂ coated carbonyl iron particles. **AIP Advances**, v. 8, n. 6, e 065322, 2018.

YU, H.; LIU, H.; HAO, H.; GUO, L.; JIN, C.; YU, Z.; CAO, M. Grain size dependence of relaxor behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 22, e 222911, 2007.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o International Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São as sequências de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.