

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

PATRICIA COSTA FERNANDES DE MENEZES

CAMPINA GRANDE-PB
Janeiro/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

PATRICIA COSTA FERNANDES DE MENEZES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadoras: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo
Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

CAMPINA GRANDE-PB
Janeiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M543d Menezes, Patrícia Costa Fernandes.

Desenvolvimento e caracterização de compósitos absorvedores de radiação eletromagnética / Patrícia Costa Fernandes de Menezes. – Campina Grande, 2015.

105 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Edcleide Maria Araújo, Prof.^a Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".

Referências.

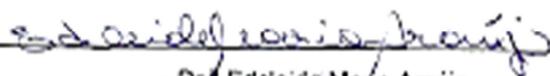
1. Ferrita NiZn. 2. Borracha de Silicone. 3. Sinalização. 4. Compósito. 5. MARE (Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética). I. Araújo, Edcleide Maria. II. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. III. Título.

CDU 666.3(043)

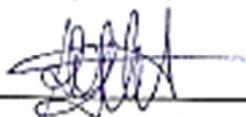
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

PATRICIA COSTA FERNANDES DE MENEZES

Tese Aprovada em 14/01/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Djane de Fátima Oliveira
Examinadora Externa
DQ/UEPB



Dr.^a Kaline Melo de Souto Viana
Examinadora Externa
EC&T/UFRN



Dr.^a Patricia Tatiana Araújo dos Santos
Examinadora Externa
UFCG



Dr.^a Debora Albuquerque Vieira
Examinadora Externa
UFCG

DEDICATÓRIA

*À DEUS,
ao meu esposo Gessé, minha amada filha Layslla,
aos meus pais e irmãos, que estão
sempre ao meu lado. Dedico.*

AGRADECIMENTOS

Deus me olhou, e decidiu realizar mais um sonho meu. Sempre que me sentia fraca, era como se ele sussurrasse ao meu ouvido: “filha você lutou tanto por isso, que chegou a hora de Eu te apresentar, quero te ver sorrir, esse momento é seu”. E eu só tenho a agradecer à Deus por tudo.

À minha família que sempre está pronta pra me apoiar em qualquer momento, seja de dificuldade ou de alegria, Jose Alcides (pai), Marilene (mãe) e Carmencita e Anna Flávia (irmãs), sem eles nada seria possível.

Ao meu esposo Gessé, que se tornou meu pilar de sustentação, com ele aprendi a lutar e a ser forte, e a nunca desistir dos meus objetivos, sejam eles difíceis ou fáceis de serem alcançados. E a minha linda Layslla, que por ela faço o possível e o impossível, só para ver aquele sorriso meigo e alegre em seu rosto.

À minha orientadora Prof.^a Edcleide Maria Araújo, pela paciência, confiança e compreensão, apesar de todas as dificuldades enfrentadas. Registrar que suas contribuições foram importantes para a conclusão deste trabalho.

À minha orientadora Prof.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, por todo o seu apoio ao longo desta jornada. Por ter acreditado em mim e no meu trabalho, apesar de todas as dificuldades, mas sempre com a certeza de que tudo daria certo no final e por nunca me deixar desistir. Com seu jeito, eu aprendi a superar as dificuldades e enxergar o lado positivo de tudo com mais serenidade e compreensão. Pela sua orientação e confiança só tenho à agradecer.

Ao Prof.^o Antônio Carlos da Cunha Migliano por disponibilizar a infra-estrutura e toda a ajuda para a conclusão deste trabalho, bem como a todos que compõem o Instituto de Estudos Avançados (IEAv).

Aos Prof.^o Daniel Cornejo (USP) e Prof.^o Manoel (UNIFEI) pela realização dos ensaios de medidas magnéticas.

As amigas Daniella Cibelle, Taciana, Pollyana e Bartira pela força, pelas alegrias, pelas dificuldades compartilhadas e por sempre estarem prontas para ajudar seja pra o que for.

Aos colegas do LabSMac, em especial à Kleberson, Isabele, Ana Izabel, Verônica, Júnior, Hiago, Iarlla, Ana Izabel, por todo carinho, apoio e companheirismo.

Aos funcionários do departamento de Engenharia de Materiais, em especial à Márcia e André pela sua colaboração e gentileza.

À CAPES pela bolsa e ao PPG-CEMat pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

E a todos que não foram citados, não se sintam esquecidos, eu guardarei a lembrança de todos.

*A vida não rende homenagens àqueles que não acreditam em si.
Duvide apenas daqueles que duvidam de você.
Dê o primeiro passo.
Tenha fé, força, coragem, esperança, perseverança e determinação.
Você chegará lá.
Certamente no meio do caminho encontrarás muitas pedras...
Mas se tropeçar... Crie forças para continuar...
Se cair,
Levante-se!
Agora, jamais,
deixe de sonhar.*

(autor desconhecido)

RESUMO

A tecnologia *Stealth* é a capacidade de navios, aeronaves e submarinos tornarem-se invisíveis à detecção de radares. Para isso, se faz necessário o uso de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética – MARE que atuem de forma efetiva no bloqueio da radiação emitida pelos radares. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi obter um compósito de matriz polimérica de borracha de silicone e carga de ferrita NiZn nanométrica em diferentes concentrações, visando sua utilização como um MARE. A carga foi sintetizada por reação de combustão e os compósitos foram obtidos com concentrações de carga variando entre 16 e 20 g e quantidade de silicone fixa de 20g. Visando investigar a melhor interação entre a carga e a matriz, a carga foi silanizada com 3-aminopropiltrióxissilano e incorporada apenas ao compósito na concentração de 20:20 de carga:silicone. As técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Medidas Magnéticas e Eletromagnéticas foram utilizadas para caracterizar a carga e os compósitos. Observou-se que a carga apresentou a fase cristalina do espinélio inverso, com tamanho de partícula nanométrico, com característica de um material magnético mole com valores de absorção de -15,2 dB na faixa de 3 a 4 GHz. Todos os compósitos apresentaram características de MARE com valores de absorção variando de -5 a -17,5 dB na faixa de 3 e 6 GHz. De forma geral, verificou-se que o aumento do teor da carga no compósito dificultou a dispersão e introduziu defeitos volumétricos do tipo poros e aglomerados da carga, porém, não influenciou nos parâmetros magnéticos. A silanização não causou alterações significativas nas propriedades da ferrita, porém contribuiu efetivamente para uma melhor interação com a matriz, resultando diretamente no compósito com o melhor valor de absorção, -14 dB na faixa de 6 GHz, indicando ser o mais promissor para a aplicação como MARE.

Palavras-Chave: Ferrita NiZn, Borracha de Silicone, Silanização, Compósito, MARE.

ABSTRACT

Define the Stealth technology as the ability of ships, aircraft and submarines become invisible to radar detection. For this, it is necessary to use materials that effectively reduce this probe, this field that can stand out the use of Radiation Absorbing Materials Electromagnetic - RAME. The objective of this research was to obtain a polymer matrix composite silicone rubber and NiZn ferrite load with different concentrations and better dispersion, for their use as a MARE. The composites were obtained with concentrations varying load between 16 and 20 g of NiZn ferrite synthesized by combustion. To improve the interaction between the cargo and the matrix, it has been silanized with 3-aminopropyltriethoxysilane silane agent and incorporated into a composite. The techniques of X-ray diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy in the region by Fourier transform (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), Magnetic and Electromagnetic measurements were used to characterize the load and composite. It was noted that the load presented to the inverse spinel crystalline phase with nanometer particle size with characteristics of a soft magnetic material with -15.2 dB absorption values in the range 3 to 4 GHz. Silanization caused no change significant feature in the ferrite, but contributed effectively for better interaction with the matrix, resulting directly in the composite with the best absorption values, -14 dB at 6 GHz range, indicating that the most promising for application as RAME. For other composites was found that increasing the filler content provided processing difficulties which resulted in the formation of agglomerates and will not influence the magnetic parameters

Keywords: NiZn Ferrite, Silicone Rubber, Silanization, Composite, RAME.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- (a) Estrutura molecular e (b) estrutura química do mero da borracha de silicone.....	22
Figura 2 - Estrutura cristalina do espinélio cúbico AB_2O_4	24
Figura 3 - Representação do óxido ferrita de níquel-zinco $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ com estrutura tipo espinélio inverso.....	25
Figura 4 - Fluxograma indicando as quantidades de átomos na estrutura do espinélio inverso da ferrita de NiZn.....	26
Figura 5 - Ciclo de Histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r e H_c	26
Figura 6 - Curvas de histerese para as ferritas com comportamento duro (a) e mole (b).	27
Figura 7- Representação esquemática da ação de modificador de superfície.	30
Figura 8 - Ilustração da molécula do silano, indicando seus grupos funcionais.	31
Figura 9- Aplicações bem sucedidas em aeronaves de MARE.	33
Figura 10- Esquema geral do princípio de conservação da energia da onda eletromagnética incidente sobre um determinado material.	36
Figura 11- Metodologias de caracterização eletromagnética em espaço livre, linha de transmissão e não-convencionais.....	37
Figura 12- Guia de onda coaxial com a amostra.	38
Figura 13 - Materiais utilizados na obtenção dos compósitos: a) Ferrita NiZn; b) BS + agente de cura; c) agente silano (APTÉS).	45
Figura 14 - Fluxograma do beneficiamento da carga Ferrita NiZn.....	46
Figura 15 - Esquema da silanização da superfície da ferrita NiZn utilizando o agente 3-aminopropiltriétoxissilano (APTÉS).	47
Figura 16 – Fluxograma da silanização da carga de ferrita NiZn.	47
Figura 17 - Fluxograma da preparação dos compósitos.....	48
Figura 18 - Molde em inox utilizado para confecção dos corpos de prova para as caracterizações eletromagnéticas.....	52
Figura 19 - Analisador de Impedância Agilent modelo 4294A com adaptador.....	53
Figura 20 - PNA utilizado para medidas das propriedades eletromagnéticas.	54

Figura 21 - Difratoograma de raios X da Ferrita NiZn e a Ferrita NiZn Silanizada.	55
Figura 22 - Espectro na região do infravermelho para a carga ferrita NiZn e Ferrita NiZn silanizada.	58
Figura 23 - Fotomicrografias obtidas por MEV da ferrita NiZn (a) 5 μ m, (b) 1 μ m.	59
Figura 24- Fotomicrografias obtidas por MEV da carga de Ferrita NiZn silanizada (a) 5 μ m; (b) 1 μ m.....	60
Figura 25 - Fotomicrografias de AFM das partículas da Ferrita NiZn (a) escala abaixo de 59 nm e (b) escala abaixo de 30,9 nm.....	61
Figura 26 - Curva de histerese M x H da carga de ferrita de NiZn (a) e ferrita NiZn silanizada (b).....	62
Figura 27 – Curvas de Permeabilidade (a) e Permissividade (b) da ferrita NiZn para a faixa de 5MHz a 10GHz.....	65
Figura 28 - Refletividade da Ferrita NiZn.....	67
Figura 29– Difratoogramas de raios X dos compósitos de silicone/ferrita NiZn.....	69
Figura 30 - Difratoograma de raios X do compósito de carga de ferrita NiZn e carga de ferrita NiZn silanizada.	70
Figura 31 - Espectro na região do infravermelho para os compósitos de borracha de silicone/ferrita NiZn.	71
Figura 32 - Espectro na região do infravermelho para o compósito de carga ferrita NiZn e carga de ferrita NiZn silanizada.....	72
Figura 33 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/16: (a) escala de 100 μ m e (b) escala de 10 μ m.	73
Figura 34 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/17: (a) escala de 100 μ m e (b) escala de 10 μ m.	74
Figura 35 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/18: (a) escala de 100 μ m e (b) escala de 10 μ m.	74
Figura 36 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/19: (a) escala de 100 μ m e (b) escala de 10 μ m.	74
Figura 37- Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/20: (a) escala de 100 μ m e (b) escala de 10 μ m.	75
Figura 38 - Fotomicrografias de superfície obtidas por MEV da superfície dos compósitos BS/20S: (a) 100 μ m e (b)10 μ m.....	75

Figura 39- Curva de histerese M x H dos compósitos de ferrita de NiZn (BS/16), (BS/17), (BS/18) e (BS/19) (a) e (BS/20) e BS/20S (b).....	76
Figura 40- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/16.	78
Figura 41- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/17.	79
Figura 42- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/18.	79
Figura 43- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/19.	79
Figura 44- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/20.	80
Figura 45- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/20S.....	80
Figura 46 - O gráfico de refletividade dos compósitos (a) BS/16, BS/17, BS/18 e na (b) os compósitos BS/19, BS/20, BS/20 e BS/20S.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Faixa de frequência das bandas do espectro eletromagnético e seu uso geral.	34
Tabela 2- Relação entre refletividade e a percentagem da energia absorvida.....	35
Tabela 3 - Denominação dos compósitos de acordo com a quantidade de carga incorporada.	48
Tabela 4 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada para a ferrita NiZn e ferrita NiZn silanizada.	56
Tabela 5 - Parâmetros de histerese da carga de ferrita NiZn e NiZn silanizada.....	63
Tabela 6 - Parâmetros de histerese dos compósitos de ferrita NiZn.	77
Tabela 7- Valores de refletividade com suas faixas de frequências (GHz) correlacionadas com a absorção da radiação incidente (%) dos compósitos.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ε'	Parte real da permissividade elétrica complexa
ε''	Parte imaginária da permissividade elétrica complexa
ε_0	Permissividade no vácuo
ε'_r	Parte real da permissividade elétrica relativa
ε''_r	Parte imaginária da permissividade elétrica relativa
ε_r^*	Permissividade complexa relativa
γ	Constante de propagação
k_0	Número de onda no vácuo
λ_c	Comprimento de onda de corte da seção da linha de transmissão
λ_0	Comprimento de onda no espaço livre
μ'	Parte real da permeabilidade magnética complexa
μ''	Parte imaginária da permeabilidade magnética complexa
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
μ'_r	Parte real da permeabilidade magnética relativa complexa
μ''_r	Parte imaginária da permeabilidade magnética relativa complexa
μ_r^*	Permeabilidade magnética complexa relativa
ω	Frequência angular
Γ	Coefficiente de Reflexão
T	Coefficiente de Transmissão
AFM	Atomic Force Microscopy
NiZn	Níquel -zinc (elemento químico)
BS	Borracha de silicone

APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Files;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Rpm	Rotações por minuto
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
AGM	Analisador de Gradiente Magnético
DRX	Difração de raios X
RTV	Room temperature vulcanizing
HTV	High temperature vulcanizing
BS/16	Borracha de silicone com 16 g de ferrita NiZn
BS/17	Borracha de silicone com 17 g de ferrita NiZn
BS/18	Borracha de silicone com 168g de ferrita NiZn
BS/19	Borracha de silicone com 19 g de ferrita NiZn
BS/20	Borracha de silicone com 20 g de ferrita NiZn
BS/20S	Borracha de silicone com 20 g de ferrita NiZn silanizada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos	20
1.1.1	OBJETIVO GERAL	20
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Compósito	21
2.2	Matriz: Borracha de Silicone	21
2.3	Carga: Ferrita de Níquel Zinco (NiZn)	23
2.4	Interface	28
2.5	Agente Silano	31
2.6	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)	32
2.7	Propriedades Eletromagnéticas	38
2.8	Estado da Arte	40
2	MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1	Materiais	45
3.2	Métodos	45
3.2.1	Preparação da Carga	45
3.2.2	Silanização - Modificação da Superfície	46
3.2.3	Preparação dos Compósitos	48
3.3	Caracterização	49
3.3.1	Difração de Raios X - (DRX)	49
3.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
3.3.3	Microscopia de Força Atômica (AFM)	50
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.3.5	Caracterização Magnética	51
3.3.6	Caracterização Eletromagnética	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	I Etapa: Avaliação dos Resultados da Carga Ferrita NiZn e Estudo do efeito da silanização	55
4.1.1	Difração de raios x (DRX)	55
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58

4.1.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	60
4.1.5 Caracterização Magnética	61
4.1.6 Caracterização Eletromagnética.....	64
4.2 II Etapa: Análise dos resultados para os compósitos e Incorporação da Ferrita NiZn silanizada ao compósito.....	69
4.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	69
4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	70
4.2.4 Caracterização Magnética	76
4.2.5 Caracterização Eletromagnética.....	78
5 CONCLUSÕES.....	84
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS	86
ANEXO A.....	93
ANEXO B.....	97
Método da Impedância	101
Método de Transmissão/Reflexão (T/R).....	103

1 INTRODUÇÃO

Desde a Primeira Guerra Mundial os militares utilizam técnicas de camuflagem e invisibilidade como poderosas armas em seus combates. Dentre estas técnicas, o corpo de madeira fixada a uma resina feita de carbono pelos alemães no modelo Horten Ho 229 pode ser considerado como o primeiro indicio do uso da tecnologia *Stealth* (ARRUDA, 2011).

A tecnologia *Stealth* pode ser definida como a habilidade de aeronaves, mísseis e outras embarcações, de escaparem da detecção dos radares, e ocupa uma posição de destaque na tecnologia de invisibilidade de alvos militares (PINHO, 2006). Para isso, se faz necessário o emprego de materiais que efetivamente reduzam esta detecção ou que blindem equipamentos. Diversos centros de pesquisa estão envolvidos com a área estratégica, campo este em que se pode destacar o uso dos Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética.

Um MARE atua convertendo a energia eletromagnética recebida em calor por mecanismos internos próprios de suas estruturas químicas e físicas (MIKHAILOVSKY, 1997; BALAGEAS, 1998).

Desta forma, para que ocorra a absorção da energia eletromagnética, torna-se necessário que o material gere uma perda de energia. Logo, um MARE deve ser constituído por compostos, com elevada perda de energia, que absorvam a radiação incidente em frequências sintonizadas e dissipem a energia absorvida sob a forma de calor, inibindo a energia necessária para o sinal de eco de detecção por radar (PINHO, 2006).

As ferritas, por apresentarem valores de magnetização de saturação elevados (90 emu/g) baixo campo coercitivo da ordem de $H_c \leq 10^3$ A/m e baixas perdas por histerese, de forma a absorver a radiação em faixas de frequências elevadas de 12 a 18 GHz. constituem assim um dos materiais mais utilizados para esta aplicação (COSTA et.al., 2009; O'HANDLEY, 1942; KRZESAJ, 2004). Existe uma variedade de ferritas quando se aborda a sua composição, desde as ternárias simples até as mistas. As mistas de NiZn, MnZn e as simples de NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄ são as que mais se sobressaem no uso como absorvedores de radiação eletromagnética. Dentre este seleto grupo, a ferrita NiZn se destaca ainda pela sua versatilidade, visto que suas propriedades estruturais

podem ser alteradas conforme método de obtenção, possibilitando seu uso em várias aplicações tecnológicas.

Em geral, as ferritas são obtidas na forma de pó, para que possam ser utilizadas como revestimentos, tintas ou placas adesivas, e constantemente têm sido incorporadas em matrizes elastoméricas, formando compósitos. Estes devem ter uma dispersão homogênea, de modo que, a peça moldada apresente estabilidade dimensional e seja reprodutível, como também a adição da ferrita na matriz exige de um percentual adequado (PINHO, 2006).

Dentre as matrizes poliméricas utilizadas, o silicone destaca-se, principalmente em função das suas características, como: estabilidade química, resistência à decomposição pelo calor, água ou agentes oxidantes. As resinas de silicone podem ser sintetizadas em várias formas e com inúmeras aplicações práticas, como agentes de polimento, vedação e proteção. São também impermeabilizantes, lubrificantes e na medicina empregadas como material básico para diversos tipos de próteses (SILICONES, 2012). Além disso, não há registro reações alérgicas provocadas por silicone em humanos. Assim, pode ser manipulado com segurança, sem o risco de provocar poluição ou danos à saúde humana. Muitos tipos de silicone são recicláveis e outros são de degradação simples, sem agressão ao meio ambiente.

O silicone é uma matriz utilizada em aplicações eletrônicas com os mais diversos tipos de cargas, como exemplos temos ferritas, ferrocarbonila, negro de fumo, polianilina dopada, fibras de carbono (PINHO, 1999), alumina trihidratada, nanosílica (BARBOSA, 2012).

Dentre os aspectos abordados visa-se desenvolver e caracterizar compósitos de borracha de silicone com carga magnética de ferrita de NiZn para serem utilizados como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética.

1.1 Objetivos

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Obter um compósito de matriz polimérica de borracha de silicone e carga de ferrita NiZn nanométrica em diferentes concentrações, visando sua utilização como um Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a carga da ferrita NiZn e a ferrita NiZn silanizada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medidas magnéticas e eletromagnéticas;
- Obter compósitos usando a carga de ferrita NiZn na matriz de borracha de silicone;
- Caracterizar os compósitos pelas técnicas: por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medidas magnéticas e eletromagnéticas;
- Promover a melhoria na dispersão da carga no compósito com a adição da carga de ferrita NiZn silanizada;
- Avaliar o comportamento absorvedor dos compósitos utilizando a técnica de guia de ondas coaxial para determinação da refletividade.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Compósito

O surgimento dos materiais compósitos foi motivado pela crescente necessidade de se combinar propriedades consideradas incompatíveis de diferentes materiais, originando um material único, que além de exibir características novas e desejáveis, também apresenta propriedades resultantes as dos materiais separados (SOUZA, 2010).

Para ser designado um compósito, é preciso que o material reúna duas fases primordiais, uma contínua (matriz) e uma dispersa (carga, reforço ou modificador), cujas propriedades são obtidas a partir da combinação das propriedades dos constituintes individuais (regra das misturas) (FOWLER et al., 2006).

A matriz é responsável pela distribuição e transferência das tensões para a carga, ligação entre as mesmas e proteção da superfície das cargas. Além do mais, confere estrutura ao material compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre a fase dispersa, mantendo-os em suas posições relativas (CAMPBELL, 2013; FOWLER et al., 2006).

À fase dispersa cabe melhorar as propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material compósito como um todo. Pode ainda surgir uma sinergia entre o material de matriz e o material de reforço, resultando no material compósito final com propriedades não existentes nos materiais originais (CAMPBELL, 2013; FOWLER et al., 2006).

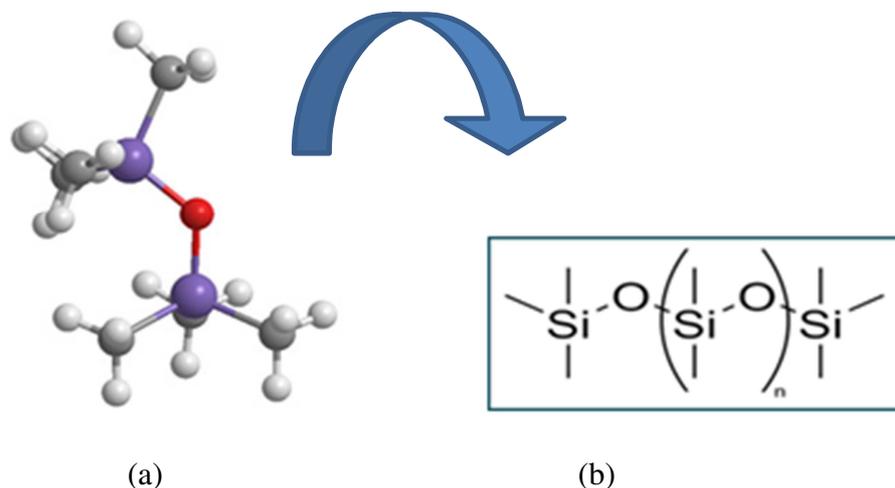
O comportamento de um compósito não é explicado somente pelas propriedades específicas de seus componentes principais, reforço e matriz. A interface entre o reforço e a matriz também é importante, sendo considerado o terceiro componente de um compósito (REZENDE et al., 2011).

2.2 Matriz: Borracha de Silicone

Os Silicones são produtos semi-orgânicos com a cadeia polimérica baseada em átomos de silício combinados principalmente com oxigênio, sendo as valências livres do átomo de silício neutralizadas pelos radicais orgânicos R (metil, etil ou fenil). A

originalidade do silicone, comparada com a sílica natural, reside nos grupos orgânicos, contendo carbono, que se encontra em sua estrutura molecular (WIEBECK e HARADA, 2005), de acordo com a fórmula apresentada na Figura 1.

Figura 1- (a) Estrutura molecular e (b) estrutura química do mero da borracha de silicone.



Fonte: Adaptado de Brookes et.al., (2009).

As propriedades do silicone que o torna um material de grande importância para os mais diversos setores industriais são: excelente estabilidade térmica, boa resistência à radiação ultravioleta, atividade superficial, boas propriedades umectantes, anti-fricção e lubrificidade, inércia hidrofóbica e fisiológica, estabilidade ao cisalhamento, excelentes propriedades dielétricas, baixa volatilidade em altos pesos moleculares e alta volatilidade em baixos pesos moleculares (COSER, 2009; RACLES et.al., 2013).

Existem três tipos de borracha de silicone, a vulcanização a quente HTV (“high temperature vulcanizing”), a vulcanização a frio RTV (“room temperature vulcanizing”) e a borracha de silicone líquida LSR (“liquid silicone rubber”). A borracha de silicone com vulcanização a quente (HTV) tanto pode ser adquirida pronta para utilizar, como pode ser formulada e misturada na empresa de artefatos de borracha que dela necessita (ZHU et al., 2006; GON et al., 1992; MUHAMMAD e MUHAMMAD, 2006; HILLBORGL e GEDDE, 1999).

A borracha de silicone com vulcanização a frio (RTV) é adquirida pronta para utilizar, podendo ser fornecida a um ou a dois componentes. Se for a dois componentes, a forma mais prática e segura de usar o RTV, o reticulante é adicionado à quantidade necessária do outro componente na percentagem indicada pelo fabricante, sendo

considerada a mais vantajosa dentre as três, pelo processo de cura ser realizado a temperatura ambiente (PAULO, 2006; COSER, 2009).

Nenhum outro elastômero supera a borracha de silicone no intervalo de temperatura de seu emprego, sem perder as características. Esta propriedade de baixa sensibilidade a mudança de temperatura juntamente com boa característica dielétrica tornam este elastômero de grande atrativo comercial. Esta larga faixa de possibilidade de emprego é alcançada sem plastificantes. A ausência de tais aditivos, frequentemente voláteis, contribui para o longo tempo de vida útil (HADDAD et.al., 2014).

Cargas e agentes de cura incorporados devem ser escolhidos de maneira criteriosa, levando em consideração a temperatura de exposição do material resultante. Negro de fumo, por exemplo, gaseifica em torno de 200°C. O óxido de titânio exerce menor reforço do que o carbono, mas resiste a temperaturas mais altas. A sílica também é uma carga utilizada para aumentar a resistência a tração da borracha de silicone. Um fato muito importante é a possibilidade de interferência da carga na cura da borracha, como ocorre com o negro de fumo (SANTANA et al., 2008; PAULO, 2006).

Assim como outros elastômeros, as propriedades de cura são dependentes de uma variedade de fatores como a escolha da carga, a proporção da carga usada e as próprias condições de cura (PAULO, 2006).

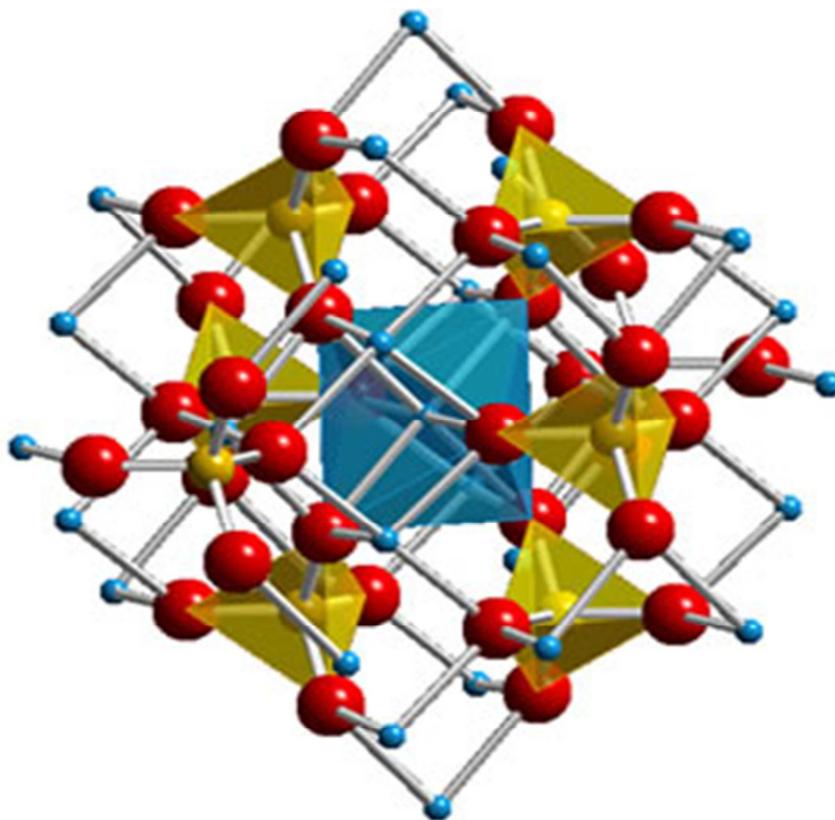
A introdução de carga ao material polimérico era associada somente à redução de custos do produto final, mas a adição da carga promove uma melhoria em relação às propriedades mecânicas do material em que está misturada, como também alterar significativamente outras propriedades: magnética, óptica e térmica. Um aspecto de fundamental importância é a concepção de carga como um componente de um material conjugado e não um simples aditivo de polímero (SANTANA et al., 2008; COSER, 2009).

2.3 Carga: Ferrita de Níquel Zinco (NiZn)

A ferrita NiZn é uma das ferritas do tipo espinélio mais estudadas científica e tecnologicamente, principalmente devido às suas aplicações na indústria eletroeletrônica como dispositivo magnético de alta resistividade. Esse material é comercialmente usado em circuitos para radiofrequência, substrato de antenas e núcleo de transformadores, além de outros dispositivos como conversores DC/DC, indutores e supressores de sinais (MOURA, 2008).

A ferrita mista NiZn é uma cerâmica ternária ferrimagnética formada por uma mistura dos óxidos de metais divalentes NiO, ZnO e óxido de metal trivalente Fe₂O₃. Sua estrutura cristalina é baseada na estrutura do espinélio que é composta por oito unidades do tipo AB₂O₄, onde **A** corresponde ao cátion divalente nos interstícios tetraédricos e **B** ao cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio (BRITO, 2007; PAULO, 2006). Na Figura 2 é apresentada a estrutura cristalina do espinélio cúbico AB₂O₄.

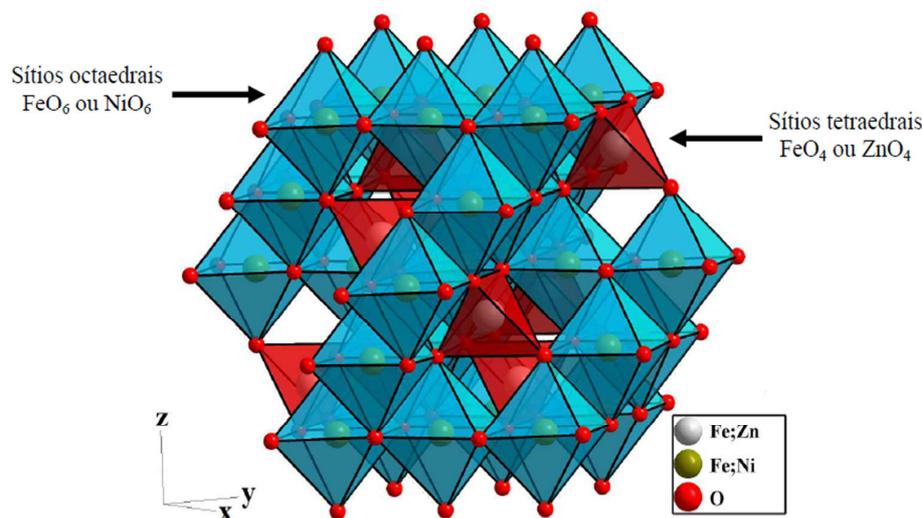
Figura 2 - Estrutura cristalina do espinélio cúbico AB₂O₄.



Fonte: Adaptado de Silva, (2014).

No caso do espinélio inverso ocorre a troca de posições de alguns ou todos os íons metálicos (A^{2+}) com o mesmo número de íons metálicos (B^{3+}) o que resulta numa estrutura onde todos os íons (A^{2+}) estão nos sítios octaédricos e metade dos íons (B^{3+}) estão na posição tetraédrica, o que explica a inversão na estrutura do espinélio (ORLOV et al., 2011). Conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Representação do óxido ferrita de níquel-zinco $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com estrutura tipo espinélio inverso.



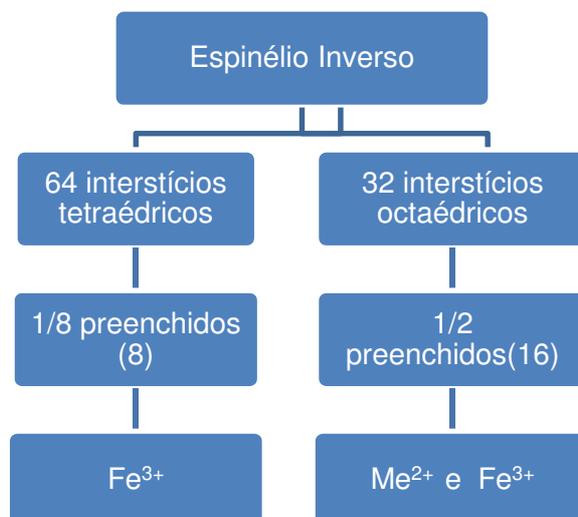
Fonte: Bellucci, (2013).

Logo, o que ocorre na ferrita de NiZn é adição dos íons Zn^{2+} à estrutura do espinélio inverso da ferrita de níquel, na qual os íons deslocarão cátions Fe^{3+} da posição **A** para a posição **B**. Sendo assim, os íons ferro ocuparão tanto as posições **A** quanto as posições **B**, sendo a distribuição desses íons em tais posições dependente da proporção Ni/Zn da ferrita, assim os sítios octaédricos são ocupados igualmente por átomos metálicos divalentes e Fe^{3+} , sendo os interstícios tetraédricos preenchidos apenas por átomos de ferro na forma trivalente. Desta forma, a célula unitária espinélio inverso de uma ferrita do tipo Ni-Zn pode ser então considerada como sendo formada de oito sub-unidades do tipo:



Assim, o número de íons divalentes são 8 (A), e o número de íons trivalentes que ocupam a posição octaédrica são 16 (B) e 32 íons oxigênio (O). Como pode ser visualizado na Figura 4 abaixo, a proporção de íons de 8:16:32.

Figura 4 - Fluxograma indicando as quantidades de átomos na estrutura do espinélio inverso da ferrita de NiZn.

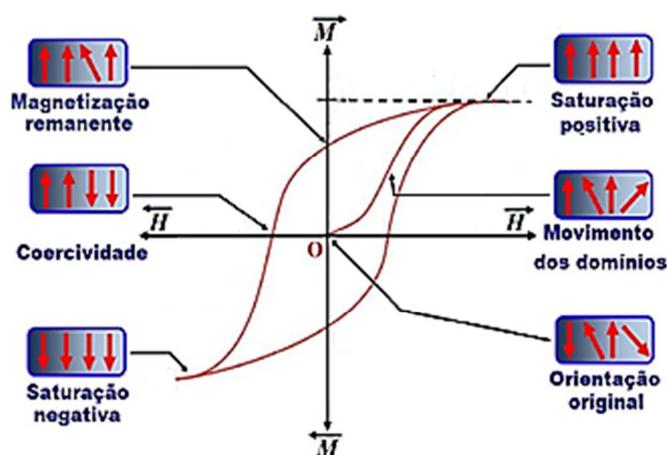


Fonte: Própria, 2014.

Dependendo do percentual em mols dos óxidos divalentes e da sua distribuição catiônica nas posições cristalográficas da estrutura cristalina, é possível obter uma grande variedade de composições, que produz ferritas NiZn com propriedades magnéticas diferenciadas (FILHO, 2009).

O ciclo de histerese é responsável por exibir este comportamento ferrimagnético quando a ferrita é exposta a um campo magnético, como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Ciclo de Histerese com seus principais parâmetros: M_s , M_r e H_c .



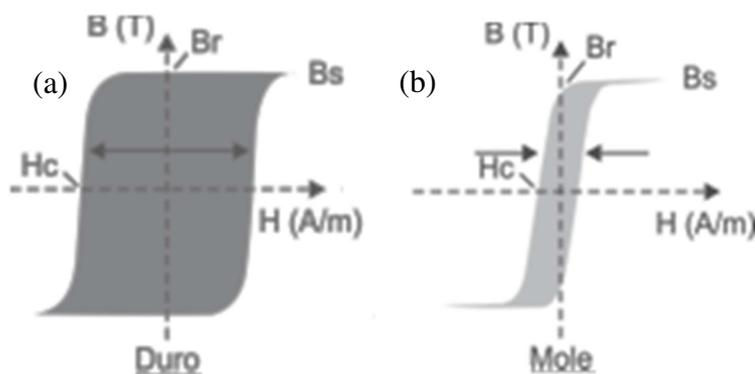
Fonte: Adaptado de Sung e Rudowicz, (2010).

A rapidez da resposta da magnetização e a alta resistividade são algumas propriedades obtidas por meio do ciclo de histerese. A obtenção de dados do ciclo se dá por meio da aplicação de um campo magnético (H) que inicialmente é nulo e aumenta gradativamente até o material não mudar mais sua magnetização de saturação (M_s) com a aplicação do campo. Em seguida, o campo é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente o valor da magnetização não é o mesmo da magnetização inicial, sendo chamada de magnetização remanescente (M_r) ou simplesmente remanência.

O sentido do campo é então invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_c). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo (BEZERRA, 2007).

Desta forma, a classificação para materiais que apresentam baixos valores de coercividade são considerados do tipo mole, como a ferrita NiZn, que são facilmente magnetizados e desmagnetizados. Em geral, um material com uma coercividade maior que 104 A/m é duro, e outro que tenha coercividade menor que 500 A/m é mole (SINNECKER, 2000). Na Figura 6 está apresentada a curva de magnetização e ciclo de histerese típica das ferritas (materiais magnéticos).

Figura 6 - Curvas de histerese para as ferritas com comportamento duro (a) e mole (b).



Fonte: Adaptado de Costa et. al., (2013).

O tamanho e forma da curva de histerese determina a área dentro da curva representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material, pelo ciclo de magnetização e desmagnetização. Esta perda de energia é manifestada como calor gerado dentro da espécie magnética e é capaz de elevar sua temperatura (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

O estudo do comportamento magnético de materiais é importante devido à grande variedade de aplicações. Os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos submetidos a campos magnéticos alternados, e nos quais as perdas de energia devem ser baixas como, por exemplo, em núcleos de indutores e transformadores (MOURA, 2008). Por esta razão a área relativa dentro da curva de histerese deve ser pequena, como está representado na Figura 6 (b).

Consequentemente, um material magnético mole deve ter alta permeabilidade inicial e uma coercividade baixa (SINNECKER, 2000; CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Um material que possui essas propriedades pode atingir magnetização de saturação com aplicação de um campo magnético relativamente baixo (isto é, magnetiza-se e desmagnetiza-se facilmente) e ainda terá baixa perda de energia de histerese (energia dissipada que corresponde a área da curva de histerese). Entre as várias categorias, as ferritas NiZn com estrutura do tipo espinélio inverso, em função de suas propriedades e baixo custo de produção compõem uma das categorias dos materiais cerâmicos mais utilizados em aplicações magnéticas na indústria eletroeletrônica, como dispositivos magnéticos moles de alta resistividade em frequências acima de 1 MHz (VIEIRA, 2013).

2.4 Interface

A principal função da interface é transferir eficientemente a tensão da matriz para o reforço. Uma interface forte aumenta a integridade do compósito e transfere a tensão aplicada à carga, com o uso da matriz, resultando em compósitos mais resistentes sob esforços mecânicos, como por exemplo, tração ou flexão. Para isso, a interface pode ser alterada por modificações físico-químicas da matriz, das características da carga e da adição de um agente de adesão (REZENDE et al., 2011; NOHARA, et al., 2007; FELIX, 2002).

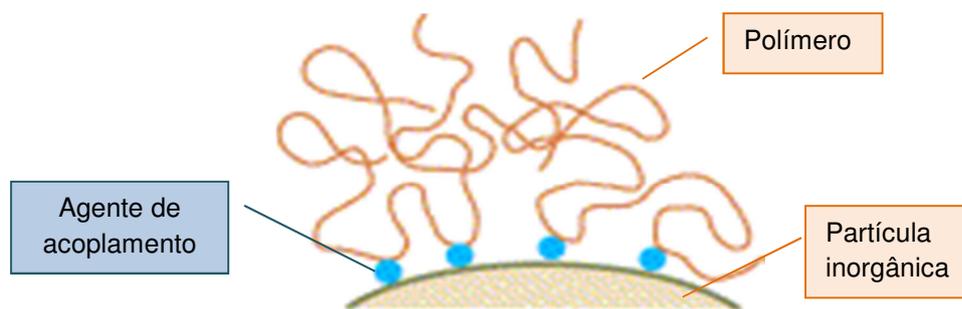
Os principais fatores que influenciam a interação reforço/matriz polimérica são as propriedades de cada constituinte e a natureza dos mecanismos de adesão (químico, físico e/ou mecânico) do compósito. A adesão química ocorre se entre os componentes existir ligações químicas na interface, enquanto a adesão física se dá pela redução da energia livre de um sistema, quando duas superfícies com tensões superficiais γ_f e γ_m se juntam para formar uma interface com uma nova tensão interfacial γ_{fm} de valor menor que a dos componentes iniciais (REZENDE et al., 2011).

A adesão mecânica por sua vez, ocorre quando a matriz se ancora mecanicamente no reforço. Nesse caso, a rugosidade e a molhabilidade do reforço têm papéis importantes nas propriedades da interface. Contudo, quando os constituintes não apresentam uma boa adesão devido a fatores como, incompatibilidade, reatividade química, propriedades de superfície, coeficiente de expansão térmica entre matriz/carga e a aglomeração da carga de nanopartículas, torna muito difícil formar um vínculo forte adesivo entre as mesmas (PAPE, 2011). E se for o caso, a adesão não sendo perfeita, surgirão vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material e interferindo nas propriedades finais do compósito (REZENDE et al., 2011).

Estes problemas podem ser superados pela modificação da superfície das nanopartículas inorgânicas. Para melhorar a estabilidade da dispersão de nanopartículas em matrizes poliméricas, é essencial que haja a modificação da superfície das partículas, envolvendo-as com moléculas surfactantes ou outros modificadores que geram uma forte repulsão entre as nanopartículas e promovendo uma melhor dispersão das nanopartículas nas matrizes (KANGO et al., 2013).

Na Figura 7 é apresentada uma ilustração da representação esquemática da ação do agente silano com a função de modificação de superfície de uma carga inorgânica e a matriz polimérica. O silano é adsorvido na superfície das nanopartículas inorgânica na sua extremidade hidrofílica e interage com os grupos hidroxila, que são pré-existent na superfície da nanopartícula (ROTHON, 2011).

Figura 7- Representação esquemática da ação de modificador de superfície.



Fonte: Adaptado de Rothon, (2011).

Existem várias maneiras de modificar a superfície de nanopartículas inorgânicas, por meio de tratamentos químicos tais como: a absorção de agentes de acoplamento, por reação com alcóxidos de metais, epóxidos, tais como óxido de propileno, e os isocianatos de alquilo ou arilo (LIN, 2006).

Outra abordagem para modificar as superfícies de materiais inorgânicos é baseada em enxertos de polímeros sintéticos na superfície do substrato, o que melhora a funcionalidade química e altera a topologia de superfície dos materiais inorgânicos. Geralmente os monômeros poliméricos tem um baixo peso molecular, desta forma eles podem penetrar nas nanopartículas aglomeradas e reagir com os locais ativos na superfície da nanopartícula (KANGO et al., 2013).

O volume intersticial no interior dos aglomerados das nanopartículas torna-se parcialmente preenchido com cadeias macromoleculares enxertadas, e as nanopartículas aglomeradas tornam-se mais separadas. Além disso, as superfícies das nanopartículas tornar-se hidrofóbica, importante para a miscibilidade da carga e a matriz (KANGO et al., 2013).

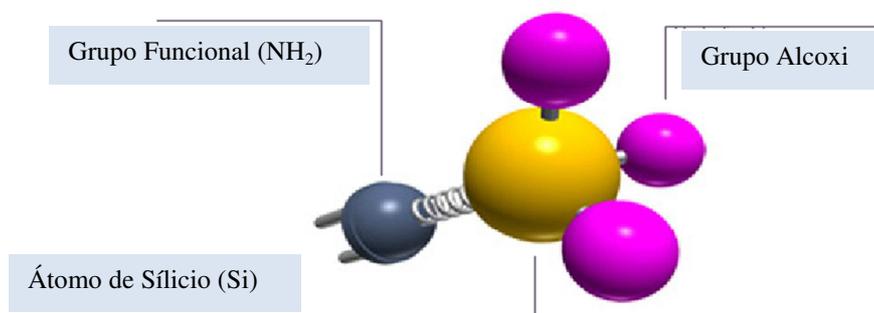
Outros métodos para a modificação da superfície de nanopartículas inorgânicas têm sido relatados, incluindo adsorção de dispersantes poliméricos e na modificação da superfície *in situ*. A modificação da superfície por adsorção de dispersantes poliméricos é um dos métodos mais simples para melhorar o comportamento de dispersão de nanopartículas em sistemas aquosos. As nanopartículas hidrofílicas podem ser dispersas em solventes orgânicos altamente polares utilizando dispersantes poliméricos aniônicos ou catiônicos. Estes dispersantes geram forças repulsivas estéricas entre as cadeias de polímero e aumenta a carga de superfície, resultando uma melhor dispersabilidade das

nanopartículas. Como um exemplo de agentes tenso ativos aniônicos, os vários tipos de ácidos policarboxílicos e os seus sais têm sido utilizados para dispersar muitos tipos de nanopartículas de óxido, como o TiO_2 (SATO et al., 2007), Al_2O_3 (PALMQVIST et al., 2008), e Fe_2O_3 (NSIB et al., 2006).

2.5 Agente Silano

Um silano é uma molécula contendo um átomo de silício central, ligado a dois tipos de grupos: grupos alcoxi e grupos funcionais orgânicos. Estes dois tipos de grupos exibem reatividade diferentes e permitem reações sequenciais. As porções orgânicas dos silanos podem reagir com muitos produtos químicos, por reações típicas da química orgânica. Para selecionar um silano para uma aplicação em polímeros, por exemplo, o grupo reativo orgânico deve coincidir com o grupo orgânico da ligação do polímero (SILANES COUPLING AGENTS CENTER, 2012). Na Figura 8 é apresentada uma ilustração representativa da molécula de silano.

Figura 8 - Ilustração da molécula do silano, indicando seus grupos funcionais.



Fonte: SILANES COUPLING AGENTS CENTER, 2012.

Os organossilanos mais utilizados são do tipo bifuncional: Y-Si (OR)_3 sua aplicabilidade é determinada pelas reatividades dos seus grupos X no extremo da cadeia orgânica R ligado ao átomo de silício. O X é um grupo funcional orgânico incluindo amina, carboxílico, fosfato, vinil, cianeto e metacrilato. O Y representa grupos haleto ou alcóxido (RO) que reage facilmente com substratos hidroxilados formando-se uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície do óxido. Um aspecto importante está relacionado às duas extremidades reativas da molécula de silano, que

estando livres, podem sofrer modificações químicas, separadamente ou simultaneamente, dependendo das condições de reação (YAMAURA et al., 2002).

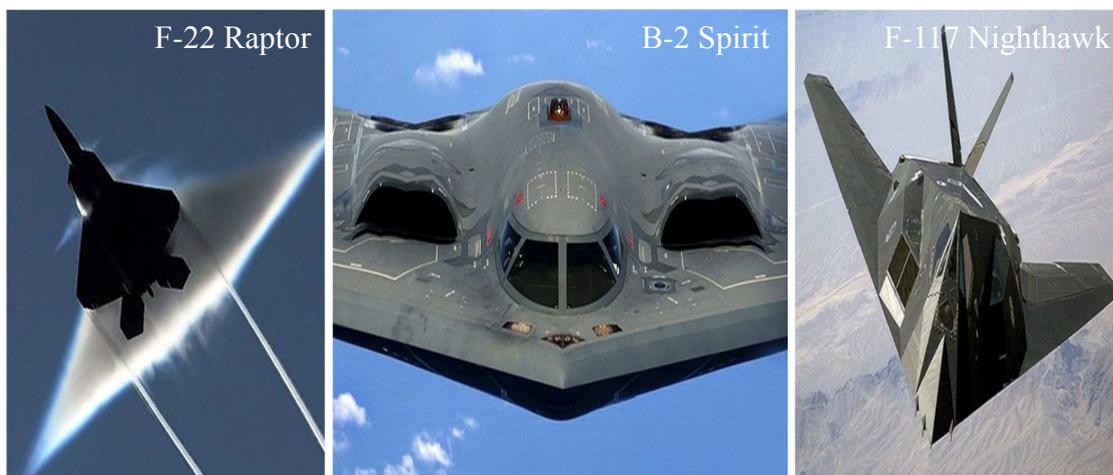
A reatividade do grupo trialcoxi e a natureza específica do grupo funcional X são determinantes na ligação dos organossilanos à superfície dos óxidos. De um modo geral, dependendo do grupo funcional X ancorado na superfície do óxido, o novo material pode ser utilizado na adsorção de íons metálicos de soluções para métodos analíticos como em cromatografia bem como para técnica de tratamento de efluentes; pode ser utilizado como suporte de catalisadores, nos ensaios de hormônios e enzimas e podem ser usadas na medicina, como ferrofluidos (SOPPIMATH et al., 2001; SINCAI et al., 2001).

2.6 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)

Definem-se materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) como materiais capazes de promover a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica, devido às características intrínsecas de determinados componentes. Entre alguns materiais com estas características podem-se citar alguns tipos de materiais carbonosos, polímeros condutores e ferritas (DIAS et al., 2000).

Exemplos de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica (Figura 9), na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves, na fabricação de artefatos utilizados na área de telecomunicações, podendo-se citar a proteção eletromagnética em edifícios e câmaras anecóicas, em sistemas de cabeamento de controle de ruídos espúrios e em programas de vigilância; na indústria de eletroeletrônicos, na segurança de fornos de micro-ondas; e no monitoramento inteligente de camuflagem e na blindagem de equipamentos utilizados na área médica.

Figura 9- Aplicações bem sucedidas em aeronaves de MARE.



Fonte: Silva, (2008).

Quando o sinal de micro-ondas emitido por uma antena de radar atinge a superfície de um alvo, a radiação incidente, além de ser refletida, também gera uma onda secundária que se propaga paralelamente à superfície do objeto até encontrar uma descontinuidade, como uma falha, uma junta ou lâmpada pontiaguda, e nesse ponto a radiação é refletida pela estrutura. A radiação refletida (eco ou retorno) pelo alvo retorna ao radar, onde um detector indica a presença do objeto e sua distância. No entanto, quando a onda secundária encontra um elemento absorvedor na superfície do objeto, parte da radiação pode ser dissipada e/ou absorvida, e a energia que seria utilizada para a detecção do sinal da aeronave por meio de um radar é inibida parcial ou totalmente e o objeto revestido com material absorvedor torna-se invisível ao radar (PINHO, 2009).

Geralmente, os radares operam nos limites das frequências relacionados na Tabela 1. Essas bandas de frequência cobrem o espectro eletromagnético de 3 MHz a 300 GHz, sendo que a maioria dos radares de uso aeronáutico operam na faixa de micro-ondas, designadas como bandas L, S, C, X e K_u. A Tabela 1 também relaciona os usos típicos de cada banda do espectro eletromagnético (PEREIRA, 2007).

Tabela 1-Faixa de frequência das bandas do espectro eletromagnético e seu uso geral.

DESIGNAÇÃO DA BANDA	FAIXA DE FREQUENCIA (MHZ)	USO GERAL
HF	3-30	Sistemas de vigilância aérea de altíssimo alcance
VHF	30-300	
UHF	300-1.000	
L	1.000-2.000	Sistemas de vigilância aérea de longo alcance, controle de rotas de tráfego aéreo.
S	2.000-4.000	Sistemas de vigilância de médio alcance, controle próximo de tráfego aéreo, radares meteorológicos de longo alcance
C	4.000-8.000	Monitoramento a longas distancias, radares meteorológicos aero-embarcados
X	8.000-12.000	Monitoramento a curtas distancias, sistemas guias de mísseis, radar marinho, sistemas de interceptação de aeronaves
K _u	12.000-18.000	Mapeamento de alta resolução, altimetria de satélites.
K	18.000-27.000	Pouco utilizado devido à interferência com o vapor de água
K	27.000-40.000	Mapeamento de altíssima resolução, sistemas de vigilância de aeroportos.
Milimétrica	40.000-300.000	Experimental

Fonte: Adaptado de Pereira, (2007).

Dentre as bandas de frequência do espectro eletromagnético, a faixa de frequências compreendidas entre 8-12 GHz, também denominada banda X, é utilizada pelos radares om alta resolução de detecção, identificação e traqueamento de alvos, como os encontrados em sistemas de defesa anti-aérea baseados em terra e mísseis guiados (PEREIRA, 2007).

Esses materiais podem ser divididos em duas classes, os materiais que absorvem os campos magnéticos (absorvedores magnéticos) que são obtidos pela adição de aditivos com características magnéticas, exemplo clássico, as ferritas. E os materiais que absorvem os campos elétricos (absorvedores dielétricos) que são obtidos pela adição de pequenas partículas de carbono, grafite ou partículas de metal pulverizadas em uma matriz polimérica (SILVA, 2008).

Os mecanismos de absorção das ondas eletromagnéticas pelos absorvedores magnéticos são mais complexos em relação aos materiais dielétricos, pois os materiais magnéticos interagem com os campos magnético e elétrico da onda eletromagnética, resultando no fenômeno de polarização magnética (alinhamento dos dipolos magnéticos), desta forma esses materiais apresentam perdas dielétricas e magnéticas (SILVA, 2008).

Desta forma, além das características eletromagnéticas, também são características importantes para o material absorvedor: ser o mais leve possível; ser de fácil aplicação e aderente à estrutura a ser protegida; ter elevada durabilidade (deve ter resistência mecânica para resistir ao esmagamento e estabilidade química/eletroquímica no ambiente de trabalho); e ter bom desempenho em uma ampla faixa de frequências (SILVA, 2008; SILVA, 2011).

A eficiência de um material absorvedor é medida em função da densidade do fluxo de energia refletida pelo objeto, normalizada pela densidade do fluxo da radiação incidente, na direção da fonte receptora. Esta razão é denominada refletividade e é expressa em dB (decibel -1 décimo de um bel) . A relação entre a atenuação em dB e a porcentagem da radiação eletromagnética absorvida (energia absorvida pelo material) é apresentada na Tabela 2 (SILVA, 2008; SILVA, 2011).

Tabela 2- Relação entre refletividade e a porcentagem da energia absorvida.

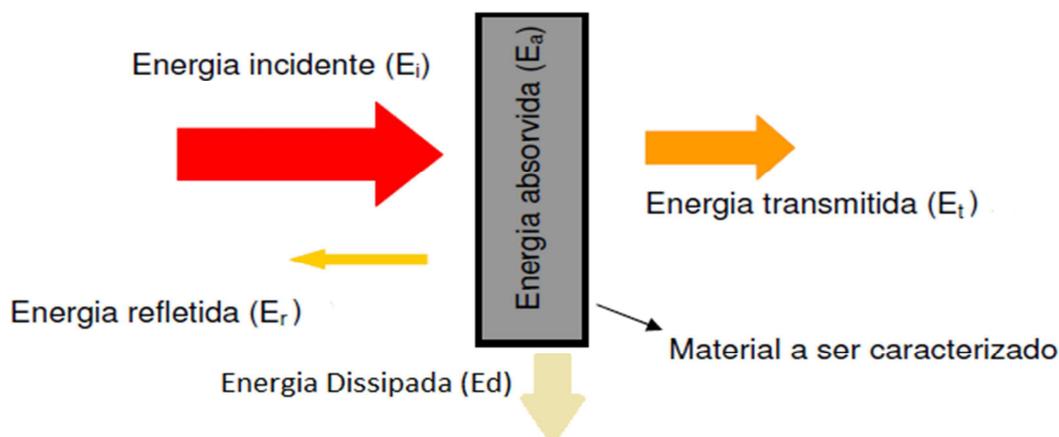
Atenuação da radiação (dB)	Absorção da radiação Incidente (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

Fonte: Adaptado de Silva, (2008); Lee, (1991).

2.6.1 Caracterização Eletromagnética

Os métodos de caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de radiação envolve a distribuição das energias incidente e refletida, relacionadas com a interação entre a onda eletromagnética e o material. De acordo com o principio da conservação da energia, a onda eletromagnética com energia E_i incide no material e sua energia pode ser total ou parcialmente refletida (E_r), atenuada (E_a) ou transmitida (E_t), conforme esquematizado na Figura 10.

Figura 10- Esquema geral do princípio de conservação da energia da onda eletromagnética incidente sobre um determinado material.



Fonte: Silva, (2011)

E_i = energia incidente, representa o total da energia emitida pelo equipamento. Considera-se 100% para efeito de cálculo;

E_t = energia transmitida, representa a parcial da energia que atravessa a estrutura do material sem ser absorvida ou refletida;

E_r = energia refletida, representa a parcial da energia que é refletida do material;

E_a = energia absorvida, representa a parcial da energia que é atenuada devido a composição do material;

E_d = energia dissipada, representa a parcial da energia dissipada no meio ambiente no caminho entre a fonte e o detector da onda eletromagnética, considerada desprezível para efeito de cálculo da energia absorvida.

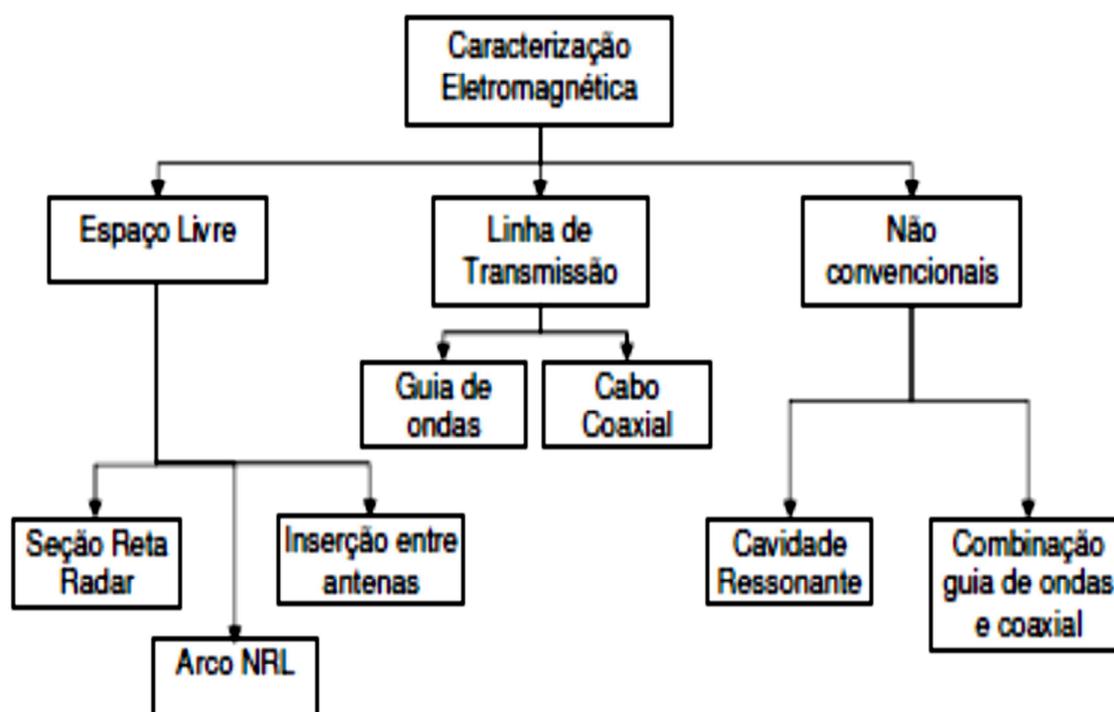
Portanto, a energia absorvida é a componente da energia da onda eletromagnética que sofre a conversão da energia eletromagnética para a energia térmica, devido às propriedades dielétricas (permissividade complexa) e magnéticas (permeabilidade complexa) do material. Pelas propriedades dielétricas é definida a tangente de perdas ($tg d$), caracterizando o potencial de perda ôhmica da energia, e esta é consequência da condutividade do material e da corrente de deslocamento em função da frequência (PEREIRA, 2007).

A partir das propriedades magnéticas é definida a tangente de perdas magnética ($tg dm$), caracterizado pelos mecanismos de absorção devido ao alinhamento e rotação de spins de magnetização dentro do domínio do material. A energia absorvida está

relacionada com a absorção intrínseca do material, ou seja, a magnitude da energia absorvida depende das tangentes de perdas dielétricas e magnéticas (GAMA, 2011).

As metodologias utilizadas na caracterização eletromagnética de materiais são divididas em 3 tipos: Espaço Livre, Linha de Transmissão e Não convencionais, apresentado na Figura 11 (PEREIRA, 2007).

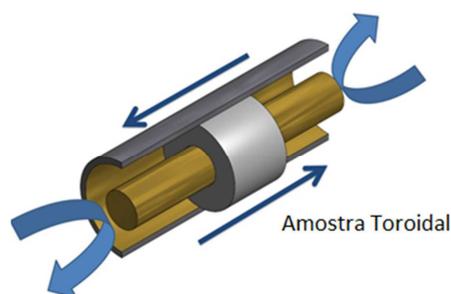
Figura 11- Metodologias de caracterização eletromagnética em espaço livre, linha de transmissão e não-convencionais.



Fonte: PEREIRA, (2007)

A caracterização eletromagnética tipo Linha de Transmissão, a onda eletromagnética propaga-se em ambiente confinado, ou seja, em guia de ondas ou cabo coaxial. Nas medidas efetuadas com cabo coaxial, o material em teste é em formato toroidal, e inserido no interior do porta- amostra, como mostra a Figura 12. Existem outros tipos de caracterizações eletromagnética, que não serão detalhados, por não serem abordados neste trabalho, como por exemplo, do tipo Espaço Livre, os métodos Seção Reta Radar e Arco NRL, guia de ondas utilizado em conjunto com antenas, cavidade ressonante, entre outros (CUNHA, 2014).

Figura 12- Guia de onda coaxial com a amostra.



Fonte: Adaptado de Cunha, (2014).

Para isso a caracterização eletromagnética é essencial para compreender os mecanismos de interação destes materiais com a radiação eletromagnética a fim de converter a energia irradiada sobre o material em energia térmica, absorvendo desta maneira a radiação eletromagnética incidente.

2.7 Propriedades Eletromagnéticas

A obtenção dos valores de permissividade (ϵ) e permeabilidade (μ) complexas auxilia na compreensão dos fenômenos de absorção da radiação eletromagnética pelo MARE, além de fornecer dados para a simulação computacional do comportamento destes materiais, pelo uso de programas específicos, que simulam o nível de atenuação desejada, a espessura e a frequência de maior atenuação, otimizando, desta forma, o processo de obtenção destes materiais associado à economia de matéria-prima. Seus componentes reais e imaginários permitem avaliar a dissipação da energia na forma de calor em um MARE (PEREIRA, 2007; SILVA, 2008; SILVA, 2011).

2.7.1 PERMEABILIDADE

Sendo uma propriedade intrínseca da ferrita, a permeabilidade magnética, μ , é a facilidade com o qual o material pode ser magnetizado, e é frequentemente expressa como um parâmetro relacionado à densidade do fluxo magnético B induzida por um campo magnético de intensidade H , que é dada pela equação.

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Quando o meio for o vácuo, a permeabilidade magnética, expressa em valores do SI, tem como definição $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m. Em geral, costuma-se comparar a permeabilidade do meio com a do vácuo, introduzindo um fator μ_r conhecido como permeabilidade relativa. Segundo a definição, μ_r é adimensional, seu valor e seu comportamento definem o tipo do meio no qual se estabelece a indução magnética (SILVA, 2008).

O processo rotacional dos spins e o movimento das paredes de domínio magnético contribuem com os valores de permeabilidade magnética. Os valores de permeabilidade magnética complexa (μ^*) são importantes para absorvedores de micro-ondas e interferências eletromagnéticas, por estarem ligados às perdas. A permeabilidade complexa é representada pela equação . (SILVA, 2008)

$$\mu^* = \mu' - j\mu''$$

Onde

μ' = parte real da permeabilidade e indica a quantidade de energia acumulada

μ'' = parte imaginaria da permeabilidade e indica a energia dissipada do material

2.7.2 PERMISSIVIDADE

A permissividade elétrica esta relacionada com as características dielétricas do material. Da mesma forma que a permeabilidade, a permissividade é dependente da frequência e assume valores complexos quando a condutividade elétrica no material é diferente de zero (SILVA, 2008).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

Onde:

ε' está associado ao deslocamento da densidade de corrente, e

ε'' está ligado à corrente de condução.

Analisando-se um material absorvedor de radiação eletromagnética, tem-se que quanto maior é a componente imaginária da permissividade complexa, maiores são as

perdas impostas à onda incidente. O sinal negativo da permissividade complexa ($\epsilon_r' - \epsilon_r''$) significa que o meio é dissipativo (PEREIRA, 2007).

Em materiais absorvedores de radiação eletromagnética, a condutividade elétrica e a permissividade complexa não são constantes em toda a faixa de frequências. Esses parâmetros podem mudar com a frequência, temperatura, formulação, pressão e estrutura molecular dos materiais (SILVA, 2011).

2.7.3 REFLETIVIDADE

O parâmetro de refletividade é um indicador qualitativo do quanto este material pode refletir as ondas eletromagnéticas considerando as propriedades intrínsecas do material. Entretanto, isto não significa que a parte do sinal que não é medida na refletividade seja completamente transmitida. Certos materiais possuem a capacidade de absorver parte do sinal incidente, sendo que este sinal absorvido não é refletido e nem transmitido (CUNHA, 2014).

De acordo com a teoria de linha de transmissão, a perda por reflexão (RL) pode ser calculada a partir do valor de impedância do material, Z_{in} , e da impedância característica do ar, Z_0^{ar} . A impedância do material é calculada com base na permissividade e permeabilidade relativa complexa, através da equação (COLLIN, 2001):

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\epsilon_r^*}} \tanh \left[j \left(\frac{\omega \cdot d}{c} \right) \sqrt{\mu_r^* \epsilon_r^*} \right]. \quad ()$$

Desta maneira, a refletividade é calculada em decibéis utilizando-se a equação:

$$RL = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|. \quad ()$$

2.8 Estado da Arte

Os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) são geralmente constituídos de materiais com características magnéticas, como ferritas ou

ferrocarbonilas, que podem estar isolados ou inseridos em matrizes poliméricas, tais como elastômeros à base de poli-isoprenos, neoprenos, epóxi, nitrilas e silicones (SILVA, 2009). Na literatura encontram-se alguns trabalhos que utilizam compósitos obtidos com matrizes poliméricas e carga de ferrita. Entre alguns podemos citar os trabalhos de Paulo (2006), Li et al. (2007), Bueno et al. (2008), Santos et al. (2009), Zou et al. (2011); Gama et al. (2011); Pessoa, et al. (2013); Wang et al. (2014).

Paulo (2006) utilizou carga de ferrita NiZn na matriz de borracha de silicone bicomponente SQ 8000 - procedência SILAEX QUÍMICA (elastômero com propriedade de baixa sensibilidade à mudança de temperatura e características dielétricas) para a obtenção de compósitos. A ferrita NiZn foi produzida por reação de combustão e incorporada na borracha de silicone em carregamentos de 100 pcr (50% em peso) e 200 pcr (66,7% em peso). O compósito com carregamento de 200 pcr, nas espessuras de 10 e 11 mm, teve o melhor desempenho absorvedor de micro-ondas na faixa de frequência de 2 a 4 GHz, o que o torna material promissor para o projeto de artefatos atenuadores de interferência eletromagnética de estruturas próximas a radares de bordo que operam nessa faixa de frequência.

Li, et al. (2007) avaliaram compósitos a base de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e carga de ferrita de bário dopada com Cobre com diferentes tamanhos de partículas, com o intuito de investigar de que forma o tamanho de partícula afetam as propriedades elétricas e magnéticas, pelo método de guia de ondas. O pó foi obtido pelo método convencional de mistura de óxidos, prensado em forma de pastilhas e sinterizadas. Em seguida, as pastilhas foram moídas e o pó foi separado em tamanho de partícula médio variando em 75-150, 38-50, 10-30 μm . Os corpos de prova diferenciaram no formato de acordo com a análise a ser feita, em círculo (10 x 20 x 2 mm) para teste de permeabilidade, em disco (12 x 1,2 mm) de teste elétrico, e em retângulo (22,86 x 10,12 x 2mm) para guia de onda. As propriedades magnéticas e elétricas dos compósitos foram medidas nas faixas de 10 MHz a 1,5 GHz. Os resultados mostraram que os comportamentos magnéticos e elétricos são fortemente dependentes do tamanho das partículas, tendo o compósito com tamanho entre 75-100 μm obtendo o valor de 44dB na faixa equivalente a banda X.

O objetivo do estudo de Bueno et al. (2008) foi sintetizar nanoferrita de NiZn (fase espinelio) pelo método do citrato precursor. E avaliar o seu caráter de absorvedor através da medida da refletividade utilizando o método de guia de ondas, por meio da mistura entre o pó da nanoferrita NiZn com a resina epóxi. A formação da fase foi

estudada pela aplicação de diferentes atmosferas de calcinação, tais como ar e argon e diferentes temperaturas, 350°/3,5hs; 500°/3hs; 1000°C/3hs e 1200°/3hs. A ferrita NiZn pura só foi observada quando calcinada na atmosfera de argon em 1000 e 1100°C e as fases foram analisadas pelo método de Rietveld, para determinação do tamanho de partícula e confirmação da formação da fase única da ferrita NiZn sem a segunda fase hematita, para a estequiometria $Ni_{0,5}Zn_{0,5}$. Os valores para os tamanhos de partícula médio obtidos pelo método Rietveld foram confirmados pelos valores determinados pela microscopia eletrônica de varredura, de 0,5µm a 1000°C e 1,0-1,5µm a 1100°C. Por meio da curva de histerese foi constatado que as amostras de ferrita NiZn com tamanho de grão acima de 1 µm apresenta maiores valores de magnetização de saturação ($M_s=84,62$ emu/g justificados pela facilidade de movimentação nas paredes dos domínio na aplicação do campo. Diante dos resultados obtidos para estas amostras, os pós foram misturados a resina epóxi e obtendo-se o melhor valor de refletividade para o pó calcinado a 1100°C com 96.6% de absorção, indicando que este seria a condição para se obter o pó mais promissor para uso como centro absorvedor.

Santos et al. (2009) estudou a caracterização eletromagnética (permissividade/permeabilidade/refletividade) na faixa de 8,2 a 12,4GHz de materiais absorvedores de micro-ondas baseados na hexaferrita de Ca $[Ca(CoTi)_{0,2}Fe_{11,6}O_{19}]_{96,0}(La_2O_3)_4$ pelo método de metalurgia do pó. Os corpos-de-prova de MARE foram preparados pela mistura de 40, 50, 60, 70 e 80% em massa da hexaferrita na resina epóxi e vazados em moldes metálicos de latão de (23 x 11 x 10) mm³, obtidos do próprio trecho de guia de ondas utilizado na caracterização eletromagnética. A substituição realizada pelos íons mencionados mostra, via análises de MAV, que a ferrita apresenta baixos valores de magnetização de saturação (123,65 Am²/kg) e de campo coercitivo (0,07 T), indicando o seu amolecimento. Amostras de MARE preparadas com diferentes concentrações desta hexaferrita (40 – 80% em massa) apresentam mudanças nos parâmetros complexos de permeabilidade e permissividade e no desempenho da atenuação da radiação incidente. Valores de atenuação da radiação incidente entre de -5,0 a -25,3 dB, que correspondem a 40 e 98%.

Zou et al. (2011) obtiveram material absorvedor de micro-ondas a partir da mistura mecânica da borracha de silicone e uma variedade de composições a base de ferrita de bário ($BaFe_2O_4$), para a avaliação dos seguintes fatores: permissividade complexa e refletividade nas diferentes estruturas cristalinas da ferrita Ba. Também foram avaliados os efeitos de modificação de superfície e da influência da quantidade de

ferrita sobre as propriedades mecânicas, processamento, desempenho e absorção. A ferrita de bário, tipo-W dopada Sr apresentou melhor propriedade de absorção em altas frequências (8-18 GHz) que os outros dois tipos (Tipo M e Tipo Y). A propriedade de absorção de um material RMAM na ferrita de bário dopada com Sr foi melhor onde a largura de banda de frequência (10 dB) foi cerca de 8GHz e a área de absorção é de 99 dB. À medida que a espessura da mistura e da quantidade de ferrita aumentou no material obtido, a largura da banda de frequência ficou estreita. A espessura ótima foi de 1,5 a 1,7mm e a quantidade de ferrita foi de 450 partes por centenas de borracha (pph). A modificação da superfície com um agente silano pode melhorar as propriedades mecânicas e o processamento pelos resultados obtidos para o módulo de elasticidade que sofreu variações dependentes da quantidade de cada elemento.

Gama et al. (2011) obtiveram material absorvedor (RAM) de borracha de silicone com adição de várias frações de ferrita de Mn-Zn. Eles avaliaram a permeabilidade complexa (μ_r) e permissividade dielétrica (ϵ_r) das amostras. A carga magnética foi adicionada à matriz elastomérica por mistura mecânica. Os resultados mostraram que a permeabilidade complexa e os espectros de permissividade aumentaram diretamente com o aumento da fração em volume de ferrita. Com a ferrita MnZn fração em volume (f_v)= 0,20 apresentou a maior largura da banda de 4,5 GHz na frequência de 10dB, enquanto a ferrita com $f_v=0,15$ e $f_v=0,27$ de 3.0GHz para a mesma frequência. Tanto o tipo de ferrita utilizada, quanto a espessura do material RAM influenciam nas propriedades de absorção de micro-ondas.

Pessoa et al. (2013) sintetizaram a ferrita espinélio de $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ dopada com magnésio e cobre pelo método dos citratos precursores, para pesquisar a influência desses íons na refletividade do pó. Os pós foram calcinados a 350, 500 e 900 °C e caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetômetro de amostra vibrante e refletividade do pó. Houve a formação de fase única do tipo espinélio cúbico a 350 e 500 °C. O pó calcinado a 900 °C mostrou uma pequena porcentagem de fase de óxido de cobre e fase espinélio majoritária. O processo de difusão do magnésio e do cobre formou solução sólida homogênea nos pós-calcinados a temperaturas baixas de calcinação. Em temperatura elevada, uma pequena parte do cobre na amostra formou (segregou) a fase de óxido de cobre pura. As histereses ferrimagnéticas dos pós calcinados a 350, 500 e 900 °C revelaram que, quanto maior o tamanho das partículas maior o efeito total da magnetização das ferritas. As partículas nanométricas do pó calcinado a 350°C mostraram baixa magnetização

total ($M_s = 6,20 \text{ Am}^2/\text{Kg}$). No entanto, as partículas com tamanho aproximado de 400 nm, na qual as partículas maiores (calcinação a $900 \text{ }^\circ\text{C}$), apresentaram $M_s=66,54 \text{ Am}^2/\text{Kg}$. O pó obtido a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ é nanométrico e apresentou baixa magnetização e menos de 10% de absorção de radiação. A magnetização e a absorção de radiação aumentaram com o aumento do tamanho de partículas ($> 0,4 \text{ }\mu\text{m}$), que causou aumento do volume dos domínios magnéticos. O pó calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ h}$ obteve atenuação máxima de -6,4 dB (77 % de absorção de radiação) abrangendo a região de microondas de 8,2 GHz e diminuindo na faixa da banda X. Esses materiais magnéticos que absorvem acima de 35% de radiação na faixa de microondas podem ser aplicados no desenvolvimento de antenas para telefonia celular.

No estudo de Wang et. al (2015) o objetivo foi investigar as propriedades eletromagnéticas dos compósitos obtidos por polimerização in-situ de polianilina (PANI) e a ferrita $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (obtida pelo método de co-precipitação), com variação na proporção dos constituintes, de 3:1; 2:1;1:1;1:2;1:3, respectivamente. Foram caracterizados por DR-X, FTIR, TG, MEV, medidas magnéticas e medidas de permeabilidade/permissividade complexas pelo método de linha co-axial. As propriedades de absorção eletromagnéticas dos compósitos são melhoradas e atribuídas principalmente à perda dielétrica, perda magnética, bem como a melhor combinação de impedância. Particularmente, o pico de perda de reflexão forte pode ser obtida com R L de -41 dB a 12,8 GHz, sob uma espessura de 2,6 mm (compósito 1:2). Mais importante ainda, a largura de banda de absorção superior a -10 dB pode chegar a 5 GHz. Os resultados indicam que a combinação de polímeros condutores e partículas magnéticas permitem que os novos materiais híbridos para ser usado como leves e de alta eficiência materiais de absorção de ondas eletromagnéticas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A carga em pó de ferrita NiZn foi sintetizada pelo método de reação de combustão em grande escala de acordo com a metodologia de Vieira, (2013), no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande - PB. A matriz polimérica adquirida comercialmente foi a borracha de silicone (RTV 615), da marca Momentive Performance Material. Para o processo de silanização foi utilizado o agente silano 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) $[H_2N(CH_2)_3Si(C_2H_5)_3]$ adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich. Os materiais citados apresentam-se na Figura 13. Os catálogos da borracha de silicone e do agente silano encontram-se nos Anexos A e B, respectivamente.

Figura 13 - Materiais utilizados na obtenção dos compósitos: a) Ferrita NiZn; b) BS + agente de cura; c) agente silano (APTES).



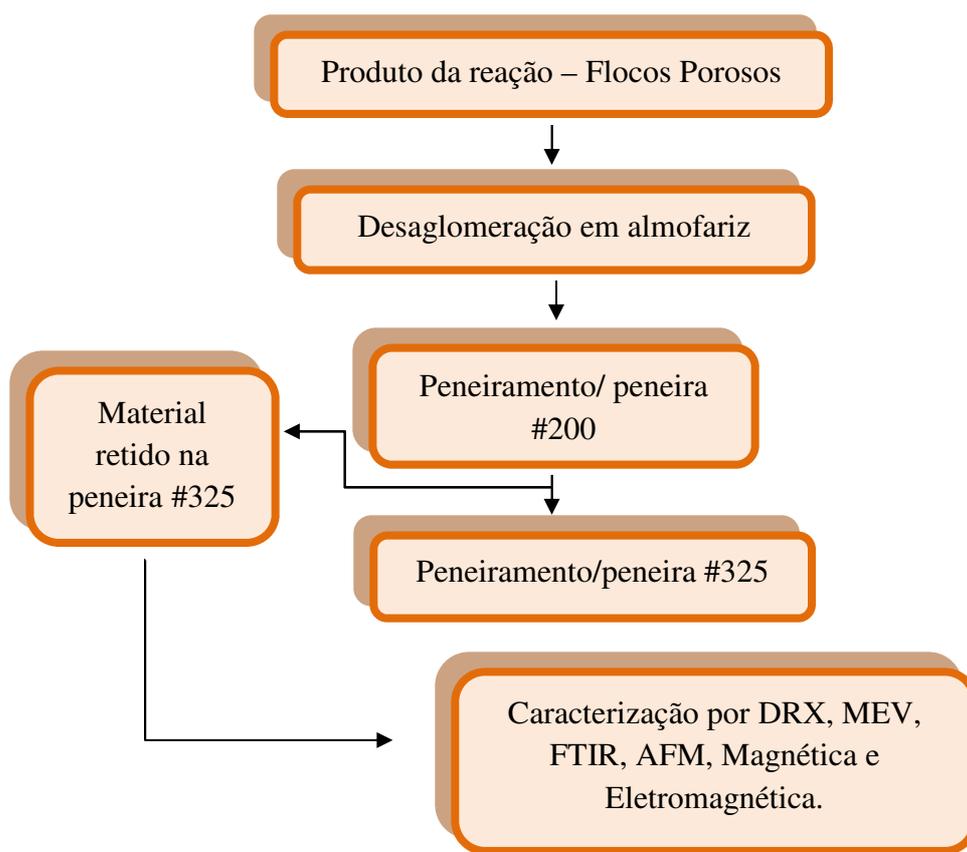
Fonte: Própria, (2014).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação da Carga

Realizou-se o beneficiamento da ferrita NiZn utilizando o processo de desaglomeração em almofariz e peneiramento em malha de 200 (abertura 75 μm) e malha 325 (abertura 44 μm), sendo utilizado o material que ficou retido na malha 325 com o intuito de desprezar as partículas mais finas. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** ilustra o fluxograma descrito do beneficiamento da carga.

Figura 14 - Fluxograma do beneficiamento da carga Ferrita NiZn.

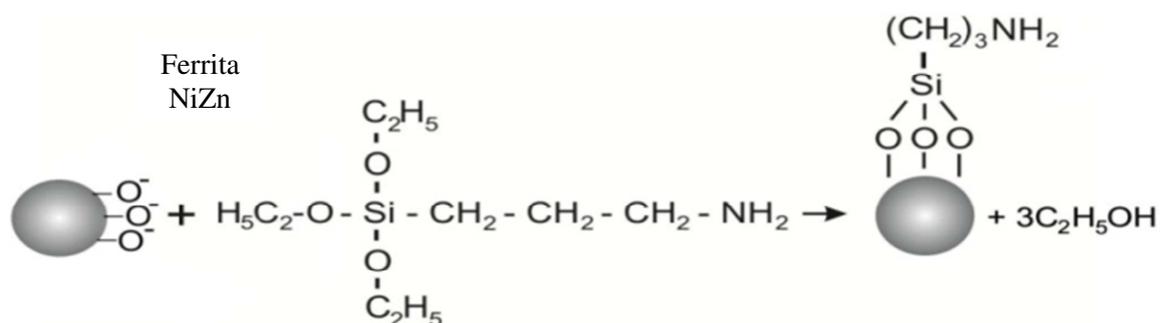


Fonte: Própria, (2014).

3.2.2 Silanização - Modificação da Superfície

A modificação da superfície da carga de ferrita NiZn foi realizada pelo processo de silanização usando o agente 3-aminopropiltriétoxissilano $[H_2N(CH_2)_3Si(C_2H_5)_3]$. A reação de silanização utilizada foi baseada na metodologia proposta por Camilo, (2006), e, adaptada por Santos, (2011), de acordo com a Figura 15.

Figura 15 - Esquema da silanização da superfície da ferrita NiZn utilizando o agente 3-aminopropiltrióxissilano (APTES).

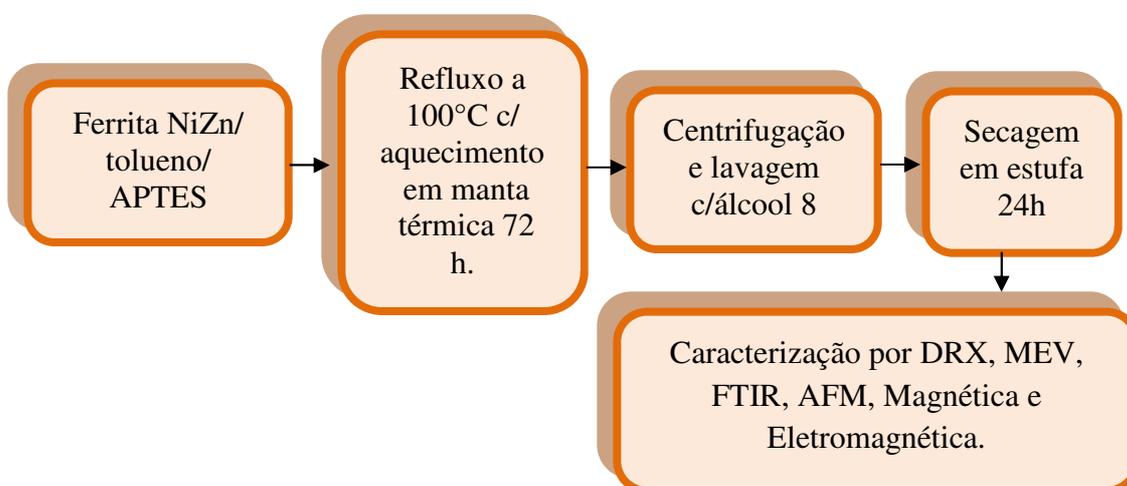


Fonte: Adaptado de Santos, (2011).

Para o processo de silanização foi colocado 5g da carga de ferrita NiZn, previamente seca em estufa a 110° C, com 5mL do agente 3-aminopropiltrióxissilano. Esta mistura foi colocada em um balão, com 50 mL de tolueno anidro [C₆H₅C(O)OH]. O balão foi mantido sob refluxo em manta térmica a 100°C por 72 horas.

Em seguida, houve a sedimentação da solução em centrífuga, FANEM[®], modelo baby, com velocidade 500 rpm por 3 min. Posteriormente, lavagem com álcool etílico [CH₃CH₂OH], repetindo-se a lavagem por 8 vezes. Em seguida secagem em estufa, FANEM[®], modelo 315, a 100°C por 24 horas, como descrito no fluxograma da Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma da silanização da carga de ferrita NiZn.



Fonte: Própria, (2014).

3.2.3 Preparação dos Compósitos

Os compósitos produzidos foram denominados a partir da quantidade em gramas de cada componente. A matriz de borracha de silicone (BS) fixada em 20g e a carga de ferrita NiZn variando de 16g até um máximo de 20g. O compósito adicionado da carga de ferrita NiZn silanizada são diferenciados pela presença da letra (S), conforme a Tabela 3.

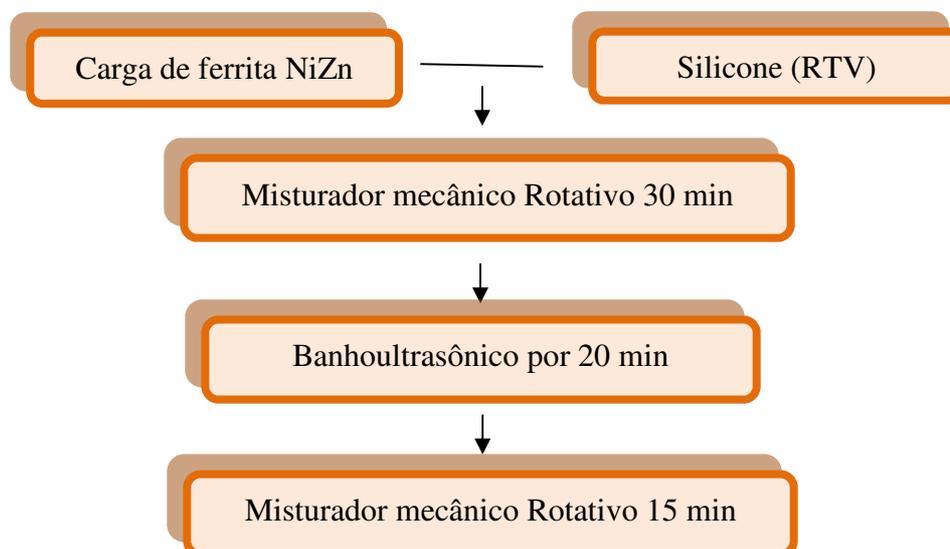
Tabela 3 - Denominação dos compósitos de acordo com a quantidade de carga incorporada.

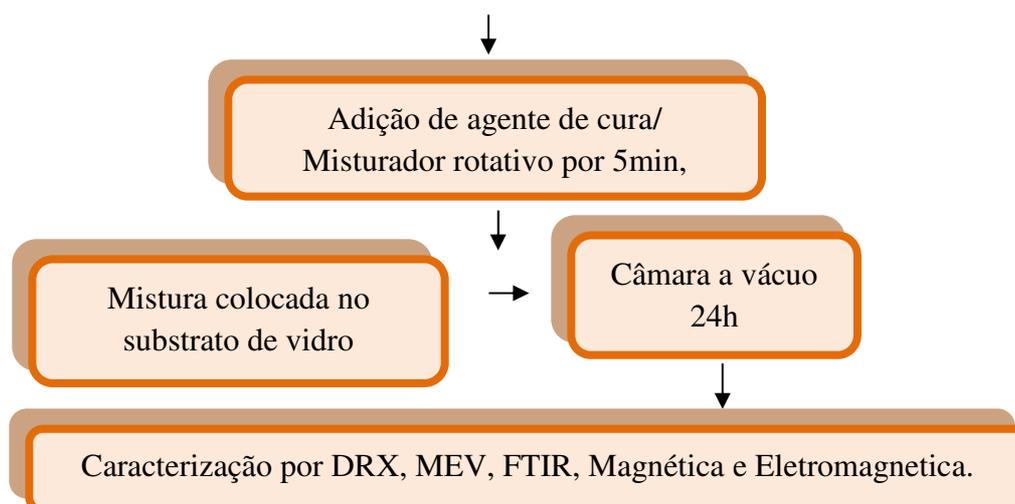
Compósito	Quantidade de matriz	Quantidade de carga
BS/16	20g	16g
BS/17	20g	17g
BS/18	20g	18g
BS/19	20g	19g
BS/20	20g	20g
BS/20S	20g	20g*

*Ferrita NiZn silanizada.

Todos os compósitos seguem o mesmo procedimento de obtenção, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 17. Para a incorporação da ferrita NiZn silanizada foi escolhido o compósito de maior quantidade de carga (BS/20).

Figura 17 - Fluxograma da preparação dos compósitos.





FONTE: Própria, 2014.

A mistura foi realizada em misturador mecânico rotativo, FISATOM® modelo 713 e rotação de 1000 rpm, por 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi colocada em um banho ultrassônico, modelo Utra Cleaner1450A, marca Unique®, por 20 minutos. Em seguida, retorna ao misturador adicionando-se o agente de cura B em concentração de 1% em peso (2g), conforme recomendação do fabricante. E novamente, a mistura retorna ao misturador, por 5 minutos. Após, os compósitos foram obtidos pelo método de *casting*, onde a solução foi vertida sobre um substrato de vidro e, este foi depositado em uma câmara de vácuo para eliminação das bolhas e para ocorrer à cura dos compósitos, à temperatura ambiente, por 24 horas. Esta metodologia foi baseada nos estudos de Paulo, (2006) e Coser, 2009, com adaptações.

3.3 Caracterização

3.3.1 Difração de Raios X - (DRX)

Para a carga de ferrita NiZn e ferrita NiZn silanizada foi realizada a a caracterização para a determinação das fases presentes e tamanho de cristalito. Já para os compósitos apenas a determinação das fases presentes. Todas as amostras foram caracterizadas utilizando um difratômetro de raio-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA) no equipamento pertencente ao Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais

UAEMA/CCT/UFCG. A varredura utilizada para obtenção dos difratogramas de raios X foi de 15 a 70°.

O tamanho de cristalito para a carga de ferrita NiZn e ferrita NiZn silanizada foram calculados a partir das linhas de alargamento de raios X principais do espinélio inverso (ferrita NiZn) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do céσιο policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å- Cu α), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β deve ser corrigido utilizando-se a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{(\beta_{\text{exp}})^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (2)$$

3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A carga ferrita NiZn, ferrita NiZn silanizada e os compósitos foram analisados em um espectrômetro modelo 400 FT-IR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras, pertencente ao CERTBIO-Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais/ UFCG.

3.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras de ferrita NiZn e NiZn silanizada foram analisadas por um microscópio de força atômica Agilent Technologies 5420, com pontas HQNSC19 Mikromash, para determinação do seu tamanho de partícula. As amostras foram colocadas em disco de mica (Ted Pell INC) com superfície altamente plana. O procedimento de preparo de amostras de nanopartículas foi por meio da adição do pó em um becker com água destilada e permanência em banho ultrassom por 10 min para desaglomerar as partículas, que posteriormente foram colocadas no disco de mica, e

seca a temperatura ambiente. A imagem foi obtida por AFM de contato intermitente, isto é, a ponta oscila a uma certa frequência e a força aplicada está relacionada com um valor determinado da mudança da amplitude dessa oscilação. Esse modo é mais adequado já que ele permite uma interação mais "delicada" entre a ponta e a amostra. A ponta utilizada foi a NSC19 da Mikromasch. As fotomicrografias foram analisadas com o software Gwyddion (imagem em 3D). No Laboratório de Sistemas Eletromagnéticos (LSE) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv /ITA).

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aspecto morfológico da carga ferrita NiZn e silanizada e dos compósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras da carga ferrita NiZn e ferrita NiZn silanizada foram dispersas em acetona e desaglomerada em ultrassom. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta amostra, previamente polido com alumina, o qual foi recoberto com uma fina película de carbono (que atua como meio condutor) para realização da análise. As amostras dos compósitos foram recobertos apenas por carbono. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500 no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais/ CCT/UFCG.

3.3.5 Caracterização Magnética

Os parâmetros magnéticos da carga ferrita NiZn, silanizada e dos compósitos foram analisados, a partir do gráfico da curva de histerese em que foram determinados: a coercividade, magnetização de saturação, campo remanescente e permeabilidade inicial, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano.

As perdas por histerese são determinadas pela área da curva $M \times H$. O ciclo de histerese magnética foi obtido em magnetômetro de gradiente alternado (AGM), desenvolvido pelo Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos do Departamento de Física da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo - SP.

A magnetização de saturação foi determinada fazendo um fitting dos dados do campo aplicado para a função $M=M_s(1-\alpha/H)$, em que M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado.

3.3.6 Caracterização Eletromagnética

Para obtenção dos dados necessários para caracterização eletromagnética das ferritas e dos compósitos, foram utilizados dois equipamentos: um analisador de impedância e um analisador de redes.

A ferrita NiZn foi colocada no porta-amostra e submetida as medidas do parâmetro S. Os compósitos foram moldados corpos-de-prova na forma de toróides (Figura 18) com a utilização de molde em inox com as seguintes medidas, diâmetro externo 7mm, diâmetro interno 3mm e altura 10mm, seguindo a mesma metodologia de preparação da mistura da borracha de silicone e ferrita NiZn já descrita anteriormente.

A partir dessas medidas foram calculados os valores de permeabilidade e permissividade complexas para baixas e altas frequências, obtidas, respectivamente, pelos métodos de impedância e de transmissão/reflexão.

Figura 18 - Molde em inox utilizado para confecção dos corpos de prova para as caracterizações eletromagnéticas.



Fonte: Própria,(2014).

As medidas na faixa de frequência de 40 MHz a 110 MHz foram realizadas com o analisador de impedância Agilent, modelo 4294A (Figura 19). Este analisador foi calibrado com o conjunto de calibração Agilent, modelo 85054D, utilizando o método

SOL (*Short-Open-Load*), que utiliza padrões em curto, aberto e carga (CHEN, et al., 2004). As amostras no formato toroidal foram posicionadas em um conector tipo N ligado a um adaptador modelo 42942A da Agilent.

Figura 19 - Analisador de Impedância Agilent modelo 4294A com adaptador.



Fonte: Zanella, (2013)

Na faixa de frequência entre 100 MHz e 10 GHz, foi utilizado um analisador de redes programável (*Performance Network Analyzer – PNA*) da Agilent, modelo N5231A (Figura 20). As medidas dos parâmetros S foram realizadas utilizando duas portas do PNA. Para conectar os cabos ao porta-amostra coaxial, foi utilizado um adaptador do padrão SMA para o padrão tipo N. Este porta-amostra possui as dimensões de 3,04 mm de diâmetro interno e 7 mm de diâmetro externo. O conjunto de calibração utilizado foi o Agilent 85052D, seguindo o método SOLT (*Short-Open-Load-Through*) que, semelhante ao método SOL, utiliza padrões em curto, aberto e carga. A calibração para o padrão direto (*Through*) foi realizada conectando os cabos e o porta-amostra vazio, fazendo assim uma linha direta entre as duas portas (DE LIMA, 2013).

Figura 20 - PNA utilizado para medidas das propriedades eletromagnéticas.



Fonte: Zanella, (2013)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

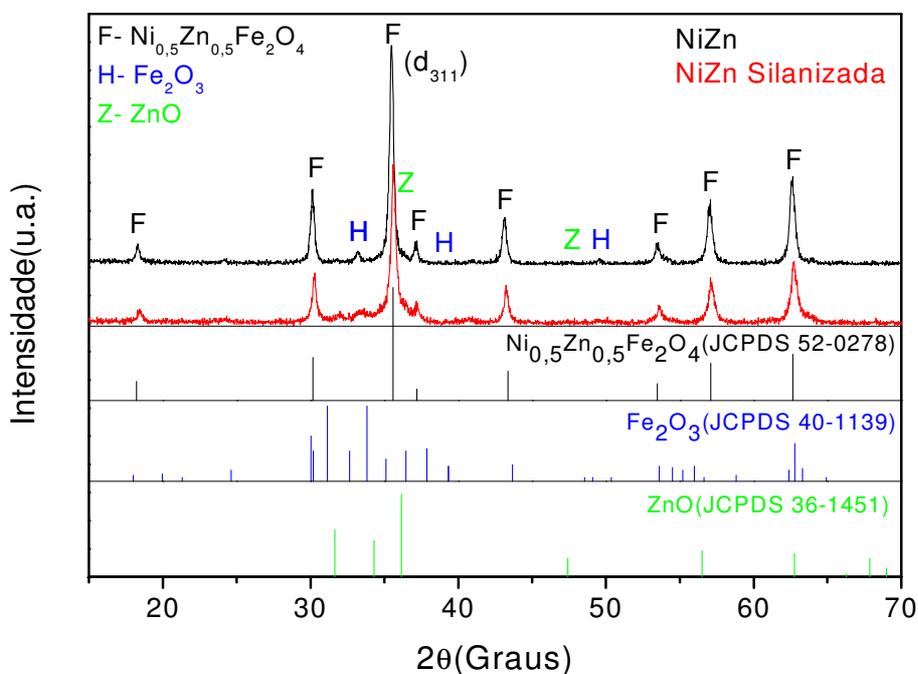
Os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa estão divididos em duas etapas: a primeira, corresponde à avaliação quanto à estrutura e a morfologia da carga de ferrita NiZn, e o efeito da silanização da ferrita com 3-aminopropiltriétoxissilano [H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃], usando o método de refluxo; a segunda, corresponde à preparação e caracterização dos compósitos e a incorporação da carga silanizada ao compósito.

4.1 I Etapa: Avaliação dos Resultados da Carga Ferrita NiZn e Estudo do efeito da silanização

4.1.1. Difração de raios x (DRX)

A Figura 21 apresenta o difratograma de raios X da amostra de ferrita NiZn e NiZn silanizada com agente silano 3-aminopropiltriétoxissilano.

Figura 21 - Difratograma de raios X da Ferrita NiZn e a Ferrita NiZn Silanizada.



Fonte: Própria, (2014).

De acordo com o difratograma de raios X da Figura 21, verifica-se que as amostras de ferrita NiZn e NiZn silanizada apresentam os oito picos de maior intensidade correspondentes à fase cristalina majoritária cúbica do espinélio inverso da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS 52-0278), e ainda traços da segunda fase hematita Fe_2O_4 (JCPDS 40-1139) e óxido de zinco ZnO (JCPDS 36-1451) para ambas as amostras. Para a ferrita NiZn observa-se que os picos apresentaram-se bem definidos, com elevada intensidade e largura basal de todas as reflexões visualizadas. A relação entre estes dois parâmetros permite avaliar que as partículas têm características nanométricas e boa cristalinidade. Estes aspectos corroboram com os relatados por Vieira et al., (2014) quando estudou a reprodutibilidade da síntese por reação de combustão da ferrita NiZn em grande escala laboratorial, na qual também verificou a presença da fase majoritária da ferrita NiZn e traços da segunda fase hematita e óxido de zinco. Segundo os autores a presença de segunda fase não interfere na característica nanométrica do pó obtido.

Para a ferrita NiZn silanizada observa-se uma menor intensidade dos picos em relação a ferrita NiZn, provavelmente este comportamento está associado a presença do agente silano que é amorfo. No entanto, sua presença não interferiu na formação da estrutura do espinélio da ferrita NiZn como confirmado pela presença dos picos característicos da fase do espinélio cúbico $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

Na Tabela 4 encontra-se os resultados calculados para o tamanho de cristalito em relação ao pico principal (d_{311}), para a ferrita NiZn e NiZn silanizada.

Tabela 4 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada para a ferrita NiZn e ferrita NiZn silanizada.

Amostra	Tamanho de cristalito $d_{(311)}$ (nm)
Ferrita NiZn	33
Ferrita NiZn Silanizada	28

De acordo com os resultados de tamanho de cristalito determinados pelos dados de difração para o pico principal $d_{(311)}$, observa-se que os valores obtidos para a ferrita NiZn e NiZn silanizada apresentaram uma pequena redução entre seus tamanhos de

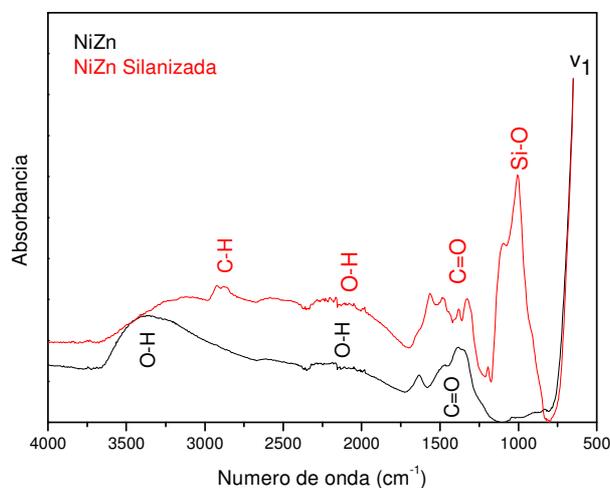
crystalito, em torno de 15%, indicando que realmente o agente silano interfere apenas no comportamento dos picos, tornando-os menos intensos, porém não altera as características estruturais da ferrita. Estas observações corroboram com as relatadas por Santos et al., (2012) em seu estudo, quando verificou pelos difratogramas da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtida por reação de combustão em comparação com a mesma ferrita silanizada com o 3-aminopropiltrimetoxisilano, que não houve alteração da estrutura da ferrita pelo agente silano, apenas diminuição de 4% no tamanho de cristalito, confirmando que a característica amorfa do silano interfere apenas na diminuição do tamanho de cristalito.

4.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 22 exibe o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, da ferrita NiZn e NiZn silanizada. De acordo com o espectro da ferrita NiZn, observa-se duas bandas fracas de absorção na região por volta de 3400 e 2200 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento do grupo O-H devido água livre e/ou absorvida, por contato com umidade e atmosfera. Outra banda fraca de absorção pode ser observada em volta de 1400 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação C=O decorrente do nitrato usado para obtenção da ferrita, grupo presente no produto da reação de combustão.

De acordo com Yu et al., (2006) na faixa de $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, as bandas no infravermelho dos sólidos são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. Para as ferritas, as principais bandas estão no intervalo por volta de 650 e 400 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos da ligação metal-oxigênio nos sítios, tetraédricos (ν_1) e octaédricos (ν_2) da estrutura cristalina do espinélio inverso, observações que corroboram com as apresentadas na Figura 22, onde espinélio inverso tem sua presença confirmada pela banda de absorção ν_1 localizada na faixa de aproximadamente 650 cm^{-1} , atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos (WU et al., 2005; WALDRON, 1995; HAFNER et al., 1961).

Figura 22 - Espectro na região do infravermelho para a carga ferrita NiZn e Ferrita NiZn silanizada.



Fonte: Própria, 2014.

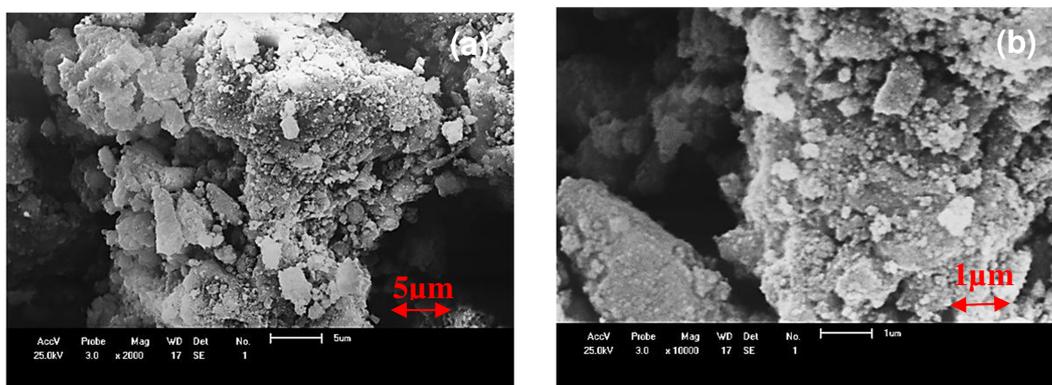
Na Figura 22 também se observa o espectro para a ferrita NiZn silanizada, verifica-se as bandas de estiramento na região de 2950 a 2800 cm^{-1} atribuídas a vibração (C-H) alifático tipo sp^3 . Em 1735 cm^{-1} observou-se uma banda de estiramento referente a C=O, que indicou possivelmente a coordenação com metais. As bandas múltiplas em torno de 1124 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico Si-O possivelmente pertencente à presença do silano.

Nos resultados reportados por Silva, (2011) quando utilizou os agentes silano 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) e 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) para modificação da superfície do espinélio ZAE, o autor observou que as bandas múltiplas em torno de 1157 e 1046 cm^{-1} correspondiam ao estiramento assimétrico (Si-O) dos silanos. Camilo et al., (2008), quando estudou nanopartículas de CoFe_2O_4 recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) obtidas via processo sol-gel, também observou que as bandas na faixa 1200-900 cm^{-1} , eram referentes ao grupo Si-O do silano. Logo, os resultados observados na Figura 17 para o espectro da ferrita NiZn silanizada corroboram com os resultados reportados por Silva, (2011) e Camilo et al. (2008).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 23 e 24 são apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV para a ferrita NiZn e NiZn silanizada, respectivamente. De acordo com as fotomicrografias apresentadas na Figura 23 (a) e (b), os pós da ferrita NiZn possuem uma morfologia heterogênea, constituída de aglomerados irregulares, porosos, não densos, que são caracterizados como aglomerados moles, ou seja, de fácil desaglomeração. As amostras apresentam porosidade entre os aglomerados, indicando que a quantidade de gases liberada durante a síntese foi relativamente alta, levando a formação de partículas ligadas fracamente.

Figura 23 - Fotomicrografias obtidas por MEV da ferrita NiZn (a) 5 μ m, (b) 1 μ m.

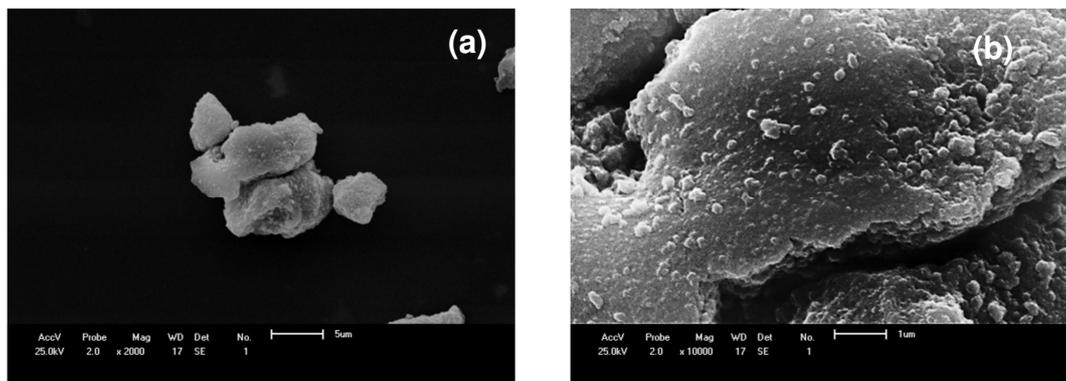


Fonte: Própria, 2014.

Estes aspectos morfológicos corroboram com Costa et al., (2009) quando obteve por reação de combustão os pós de ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sem tratamento térmico, observaram que a característica nanométrica das partículas geravam uma alta tensão superficial, fornecendo uma força motriz para a formação de aglomerados. Vieira, (2013), quando obteve a ferrita NiZn por reação de combustão, comprovou a existência da aglomeração por parte da alta área superficial das nanopartículas da ferrita, e sua fácil desaglomeração por ocorrência de porosidade entre os aglomerados que foi atribuída à libertação de grandes quantidades de gases durante o processo de combustão.

A Figura 24 apresenta as fotomicrografias da Ferrita NiZn silanizada observa-se aglomerados na forma de blocos com tamanho irregulares, Figura 24 (a), nestes aglomerados as partículas estão mais interligadas, o que é um indicativo da ação do agente silano que envolve as partículas diminuindo sua área superficial, e desta forma reduzindo a formação de aglomerados.

Figura 24- Fotomicrografias obtidas por MEV da carga de Ferrita NiZn silanizada (a) 5 μm ; (b) 1 μm .



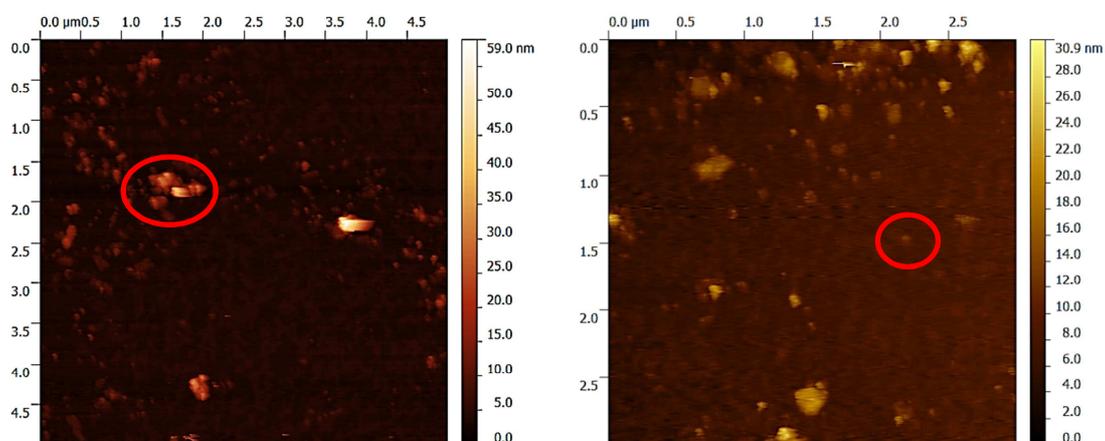
Fonte: Própria,2014.

Este mesmo efeito de minimização do estado de aglomeração por modificação da superfície por agente silano foi observado por Camilo et al., (2008), quando preparou nanopartículas de magnetita modificadas com o 3-aminopropiltrietoxisilano por reação de silanização direta, as fotomicrografias de MEV revelaram que as partículas de magnetita silanizada tinham aglomerados de tamanho inferior em relação a amostra de magnetita pura. Este efeito deve-se a diminuição da área superficial das nanopartículas pela modificação da superfície por ação do agente silano, que promove uma diminuição no tamanho dos aglomerados. Estas alterações morfológicas indicam a modificação da superfície das partículas de ferrita NiZn pelo agente silano.

4.1.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figuras 25 apresenta as fotomicrografias da ferrita NiZn por Força Atômica, respectivamente. De acordo com as figuras, foram identificadas estruturas na escala nanométrica, com dimensão inferior a 100 nm.

Figura 25 - Fotomicrografias de AFM das partículas da Ferrita NiZn (a) escala abaixo de 59 nm e (b) escala abaixo de 30,9 nm



Fonte: Própria, 2015.

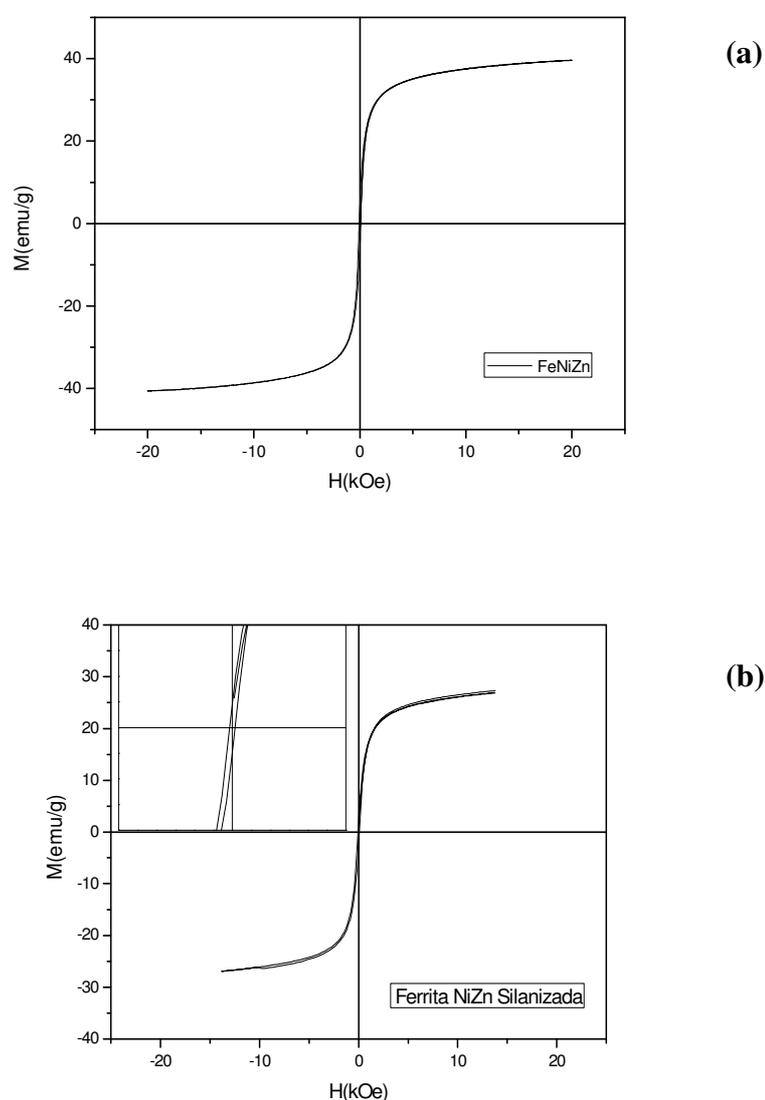
Para as nanopartículas da ferrita NiZn, Figuras 25 (a) e (b), identifica-se nanopartículas aglomeradas com geometria aproximadamente esférica e com uma distribuição entre 59,0 e 10 nm (áreas em destaque). É possível visualizar há ocorrência de aglomerados de partículas na ordem de 5nm, obviamente suas partículas individualmente possuem tamanhos bem inferiores. Devido ao alto índice de aglomeração das nanopartículas e tamanho muito reduzido, não foi possível a determinação exata do tamanho das partículas.

Esta mesma estrutura nanométrica para a ferrita NiZn foi observada por Bellucci, (2013), quando obteve pelo método Poliol Modificado diversas concentrações de ferrita para preparar nanocompositos com borracha natural vulcanizada. Através das fotomicrografias de Força atômica, o autor comprovou que suas partículas eram nanométricas, com tamanho entre 25 e 40 nm, e presença de pequenos aglomerados. A formação de pequenos aglomerados é explicada pelo autor como uma típica característica do processamento de materiais nanométricos. Porém, pode-se destacar que as nanopartículas que compõem estes aglomerados estão ligadas debilmente entre si através de interações secundárias de origem eletrostáticas.

4.1.5 Caracterização Magnética

A Figura 26 apresenta a magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para a carga ferrita NiZn e a ferrita NiZn silanizada. Analisando as curvas foi possível a determinação dos parâmetros magnéticos, como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s). As perdas magnéticas foram estimadas a partir do cálculo da área (WB) da curva de histerese ($M \times H$).

Figura 26 - Curva de histerese $M \times H$ da carga de ferrita de NiZn (a) e ferrita NiZn silanizada (b).



Fonte: Própria, (2014).

Verifica-se que na Figura 26 o ciclo de histerese para a Ferrita NiZn (a) e para a NiZn Silanizada (b) apresentam comportamentos semelhantes com o ciclo bem estreito,

sendo este comportamento característico de materiais ferrimagnéticos moles, indicando que estes materiais quando submetidos a um campo magnético, tem a capacidade de magnetizar-se e desmagnetizar-se espontaneamente (CULLITY, 1972). A diferença entre as amostras está nos valores dos parâmetros magnéticos, que para a ferrita NiZn silanizada foram inferiores. Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), campo coercivo (H_c) e perdas por histerese (W_b) calculados a partir da curva de histerese $M \times H$ da carga de ferrita NiZn e NiZn silanizada.

Tabela 5 - Parâmetros de histerese da carga de ferrita NiZn e NiZn silanizada.

Amostra	M_s ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_r ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	H_c (kOe)	W_b ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \times \text{kOe}$)
Ferrita NiZn	40	5	0,08	708,80
Ferrita NiZn silanizada	27	3	0,07	-

Fonte: Própria, (2014)

A Figura 26 (a) para a Ferrita NiZn, apresentou parâmetros de histerese de acordo com os valores de magnetização remanente $M_r = 5$ (emu/g) e coercividade $H_c = 0,08$ (kOe) foram pequenos, porém diferentes de zero. O valor de magnetização de saturação (M_s) obtido foi de 40 (emu/g) e as perdas por histerese (W_b) foram de 708,80 ($\text{emu/g} \times \text{kOe}$). Resultados semelhantes foram reportados por Vieira (2013) quando obteve para suas amostras de ferrita NiZn sintetizadas por reação de combustão, o autor observou que a magnetização de saturação de todas as amostras reproduzidas não tiveram alterações expressivas, variando de 37 a 47 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ mostrando que as características magnéticas permaneceram próximas em todas as amostras sintetizadas apresentando boa reprodutibilidade, dentre elas pode-se destacar a amostra P5m, que apresentou o valor de magnetização de saturação de 40 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, de magnetização remanente de 4 $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$, e valores de campo coercivo de 0,080 kOe, valores semelhantes aos apresentados na Tabela 5.

Para a Figura 26 (b) observa-se que a característica ferrimagnética para a Ferrita NiZn silanizada não foi alterada, apesar dos valores inferiores para os parâmetros magnéticos (Tabela 5), quando comparada com a Ferrita NiZn. O valor obtido para

magnetização de saturação $M_s = 27$ (emu/g), magnetização remanente $M_r = 3$ (emu/g) e coercividade $H_c = 0,07$ (kOe).

No estudo de Liu et al., (2012) preparou-se nanocompositos de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4/SiO_2$ para aplicações no setor biológico como absorvedor de albumina. Foi constatado pelos autores que as nanopartículas de ferrita NiZn normalmente tem problemas de toxicidade nos sistemas biológicos, e se fazia necessário o uso de um revestimento protetor de sílica para reduzir a toxicidade, sem que houvesse alterações nas suas propriedades magnéticas, mas foi observado que sua adição promovia uma diminuição no estado de aglomeração das partículas. Através da avaliação das características magnéticas dos nanocompositos obtidos foi verificado que todas as amostras tiveram o ciclo de histerese estreito, indicando sua natureza ferrimagnética, como também uma diminuição nos valores de magnetização de saturação (M_s) para os nanocompositos que tinham maior teor de sílica e conseqüentemente menores quantidades de aglomerados. De acordo com os autores esta redução no valor de M_s é esperado pelos seguintes fatores, primeiro, a presença do SiO_2 não-magnética na superfície das nanopartículas impede o a propagação do fluxo magnético. Segundo, a adição do SiO_2 promoveu a redução da área superficial pela diminuição no tamanho dos aglomerados de partícula, como consequência uma diminuição dos monodomínios magnéticos afetando nos valores de magnetização de saturação para valores inferiores.

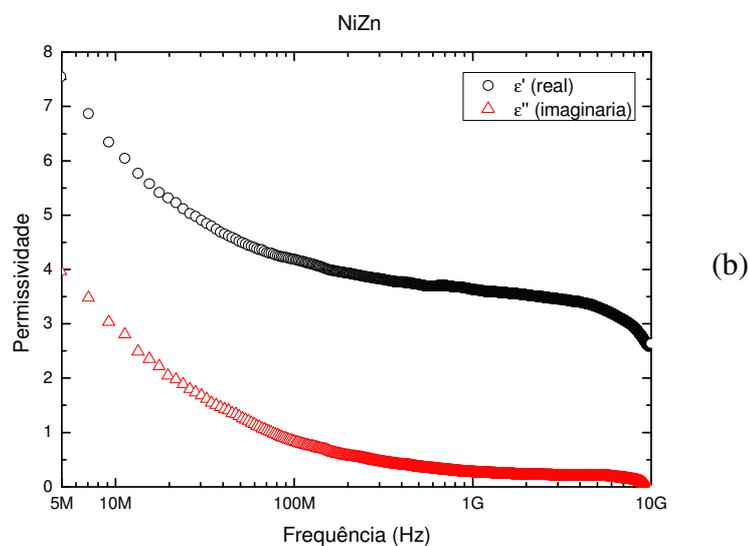
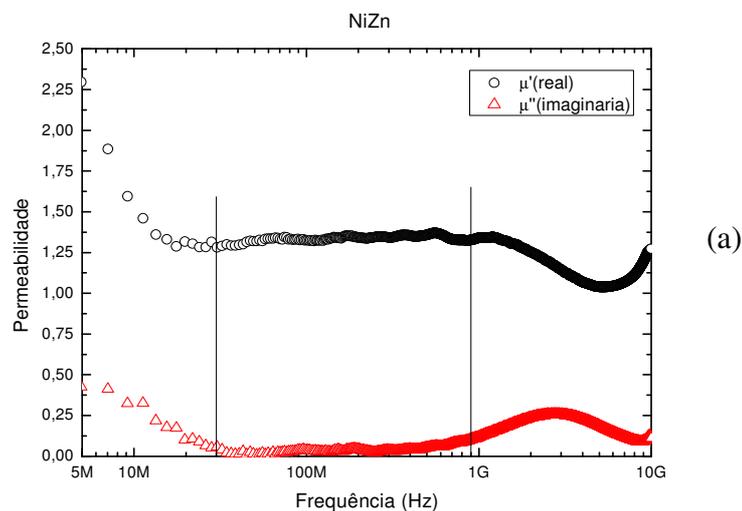
De acordo com o que foi relatado por Liu et al. 2012, a diminuição dos valores dos parâmetros magnéticos da ferrita NiZn silanizada em relação a ferrita NiZn, podem ser atribuídos a presença de uma agente modificador de superfície, o 3-aminopropiltriétoxissilano, que por não ser magnético impedi a propagação do fluxo magnético, como também atua na diminuição do estado de aglomeração das nanopartículas, diminuindo os monodomínios magnéticos e conseqüentemente os valores de M_s .

4.1.6 Caracterização Eletromagnética

A seguir são apresentadas as medidas de permeabilidade magnética e permissividade elétrica para baixas (5 MHz a 100 MHz) e altas (100 MHz a 10 GHz) frequências obtidas, respectivamente, pelos métodos de impedância e de transmissão/reflexão. A Figura 27 (a) apresenta a curva de permeabilidade real (μ')

/imaginária (μ'') e a Figura 27 (b) a curva de permissividade real (ϵ') / imaginária (ϵ''), ambas para a ferrita NiZn na faixa de 5MHz a 10GHz.

Figura 27 – Curvas de Permeabilidade (a) e Permissividade (b) da ferrita NiZn para a faixa de 5MHz a 10GHz.



Analisando a Figura 27 (a) com relação à permeabilidade da ferrita NiZn observa-se que a curva da parte real permanece em um patamar constante na faixa de 30 MHz a 900 MHz, com valor de 1,3, respectivamente. A parte imaginária referente a esta mesma faixa, manteve-se próxima de valor zero, indicando que não houve perdas.

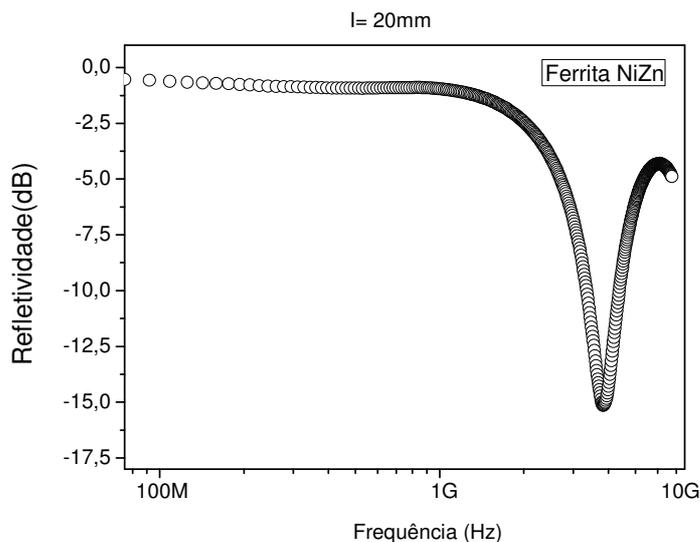
Para altas frequências, ou seja, acima de 100 MHz, a parte real da permeabilidade apresentou um decaimento na curva que representa perda de

propriedade magnética, estas perdas são confirmadas pelo distanciamento da curva da parte imaginária de zero. Logo, a ferrita NiZn mantém sua propriedade magnética (permeabilidade) num patamar constante em uma larga faixa de frequência, em torno de 30MHz a 900MHz, característica atribuída as propriedades intrínsecas da própria ferrita. As perdas magnéticas são maiores durante o processo de deslocamento das paredes de domínios magnéticos e durante a frequência natural de ressonância ferromagnética. Contudo, a literatura mostra que as ferritas NiZn possuem permeabilidade magnética relativamente alta em frequências elevadas. Em geral elas apresentam um valor aproximadamente constante até uma determinada frequência, acima da qual esta propriedade diminui drasticamente (BRITO et al., 2006). No caso de ferritas NiZn esta frequência está por volta de 1-10 MHz, como relatados por Brito et al., (2005) e Bera e Roy (2005) em seus estudos. Para a ferrita NiZn em estudo a permeabilidade apresenta valores constantes até 900MHz, indicando o quanto este resultado é surpreendente em se tratando de um material nanométrico. Valores constantes em altas frequências dão indícios de que este material tem uma possível aplicação para MARE.

Para a Figura 27 (b) que representa a permissividade da ferrita NiZn, observa-se que na faixa de 5 MHz a 100MHz houve um decaimento da parte real. O valor da permissividade da parte real ϵ' (em 5 MHz é próximo de 7,0) e com o aumento da frequência, este valor de ϵ' mantém sua diminuição para 4,2 em 100 MHz. A parte imaginária (ϵ'') apresenta um decaimento em sua curva, chegando próximo à zero em 10 GHz. Este decaimento na curva de permissividade é típico para as ferritas por se tratar de material dielétrico.

Os dados de permissividade e permeabilidade complexas são utilizados para calcular a impedância do meio com a amostra que, por sua vez, são usadas para calcular a refletividade. Na Figura 28 é apresentado o gráfico de refletividade da ferrita NiZn.

Figura 28 - Refletividade da Ferrita NiZn.



Fonte: Própria, (2014).

O menor valor de refletividade observado foi de -15,2 dB em 6GHz. Isto significa que mais de 99,9% da onda não foi refletida, ou seja, absorção de 96,9% a 99% da onda eletromagnética (Lee, 1991). A menor refletividade se dá por conta da boa interação entre a propriedade intrínseca do material (μ e ϵ) com o comprimento da amostra. Também é importante ressaltar que uma refletividade de 99,9% não é equivalente a uma absorção de 99,9%. Devido às propriedades dos materiais podem ocorrer perdas significativas quanto à absorção.

Desta forma, observa-se que a ferrita NiZn obtida pelo método de reação de combustão apresenta aglomerados de partículas em tamanho nanométrico com absorção acima de 90% na faixa de 6 GHz, a qual se mostra-se um resultado promissor e superior, quando relacionada a outros estudos, como no estudo de Pessoa et. al, (2013) que obteve a ferrita NiZn dopada com magnésio pelo método dos citratos onde observou-se a necessidade da calcinação para promover o crescimento das partículas, pois de acordo com o autor, partículas nanométricas não tem estrutura de domínios magnéticos que torna-se o fator principal na absorção de radiação. Já no estudo de Lima, et. al (2008) a amostra de ferrita NiZn também necessitou de calcinação a 1100°C/ 3hs em atmosfera de argon, para obter uma ferrita pura e com tamanho de partícula na ordem de 1,0 a 1,5 μ m que apresenta-se resultados satisfatórios, de -15dB de refletividade na faixa de 12Ghz. Porém, a ferrita NiZn obtida por reação de combustão, pertencente a este estudo, apresenta aglomerados de ordem nanométrica compostos por

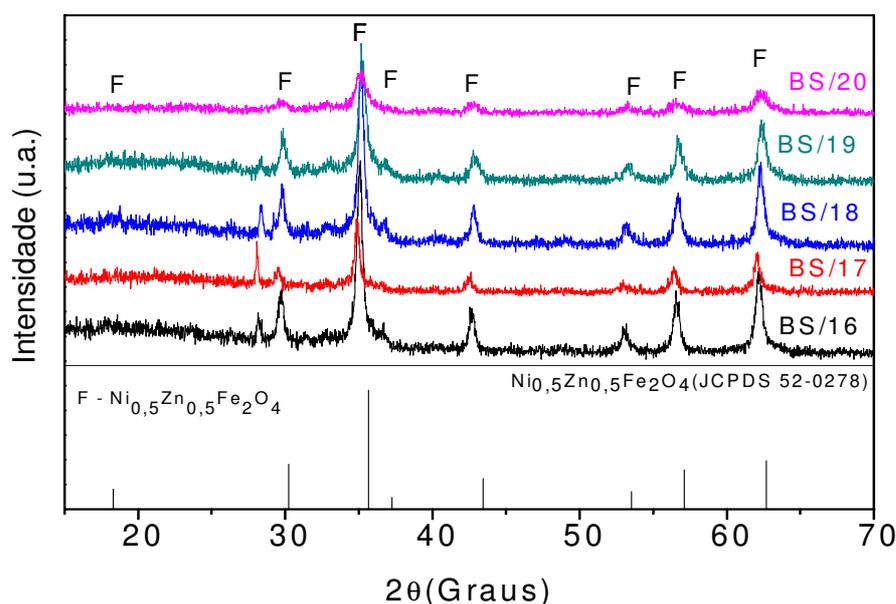
partículas na ordem de nanômetros, apresentaram resultados superiores a partículas de tamanho da ordem de microns (Tanaka, 2005), afirmando ser desnecessários o uso de processos para aumentar o tamanho de partícula, para tornar um material absorvedor de radiação eletromagnética.

4.2 II Etapa: Análise dos resultados para os compósitos e Incorporação da Ferrita NiZn silanizada ao compósito.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 29 encontram-se os difratogramas de raios X dos compósitos de silicone/ferrita NiZn.

Figura 29– Difratogramas de raios X dos compósitos de silicone/ferrita NiZn.

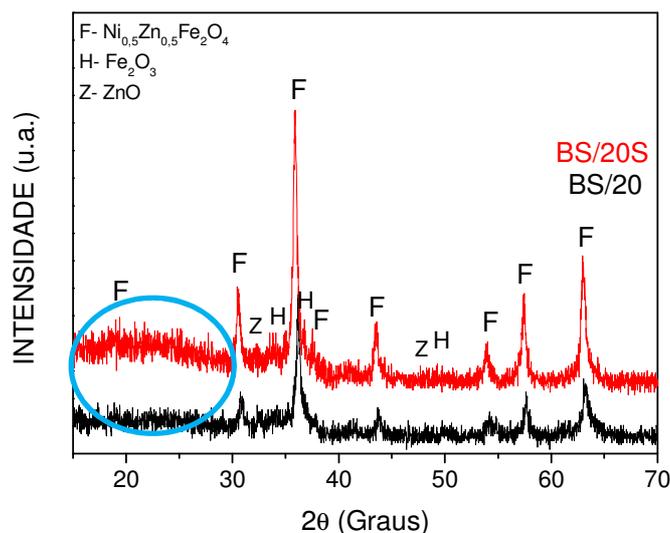


Fonte: Própria, 2014.

Pode-se observar em todos os compósitos a presença dos picos principais de difração que identificam a ferrita NiZn com estrutura típica do espinélio inverso. Verifica-se, de forma muito discreta a presença de uma banda amorfa característica da borracha de silicone identificada pela ficha padrão (JCPDS 30-1918). Esta banda amorfa que identifica a borracha de silicone foi também reportada no trabalho de Barbosa et. al., 2012 quando avaliou a adição de 20% em peso de alumina trihidrata (ATH) na borracha de silicone, a matriz de silicone causa uma diminuição nos picos característicos da alumina, devido a sua característica amorfa, resultando numa maior largura basal nos picos de difração característicos da carga.

A Figura 30 ilustra os difratogramas de raios X dos compósitos obtidos com a incorporação da ferrita NiZn silanizada (BS/20S) em comparação ao compósito BS/20 e ao difratograma padrão do pó de ferrita NiZn (JCPDS 52-0278).

Figura 30 - Difratograma de raios X do compósito de carga de ferrita NiZn e carga de ferrita NiZn silanizada.



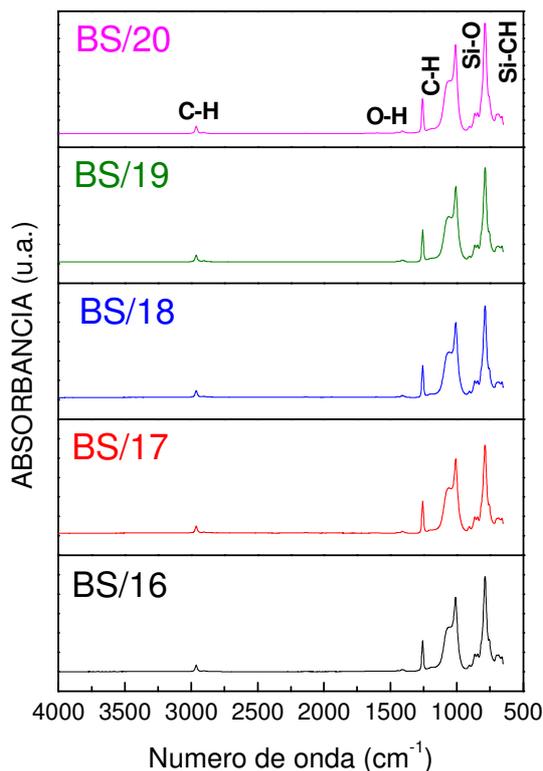
Fonte: PRÓPRIA, 2014.

Os difratogramas revelam para os dois compósitos, como já era previsto, a presença dos picos principais de difração que identificam a ferrita NiZn com estrutura cristalina típica do espinélio inverso. Verifica-se, de forma muito discreta a presença de uma banda amorfa característica da borracha de silicone (área destacada) identificada pela ficha padrão (JCPDS 30-1918). A identificação do silicone por uma banda ou halo amorfo também foi visualizado por Gomes Jr et al, (2012) quando caracterizou nanocompósitos de borracha de silicone, ATH e sílica para isolamento elétrico, os autores descrevem a borracha como material amorfo, o mesmo observado no difratograma da Figura 30.

4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 31 ilustra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} dos compósitos de borracha de silicone/ ferrita NiZn.

Figura 31 - Espectro na região do infravermelho para os compósitos de borracha de silicone/ferrita NiZn.



Fonte: Própria, 2014.

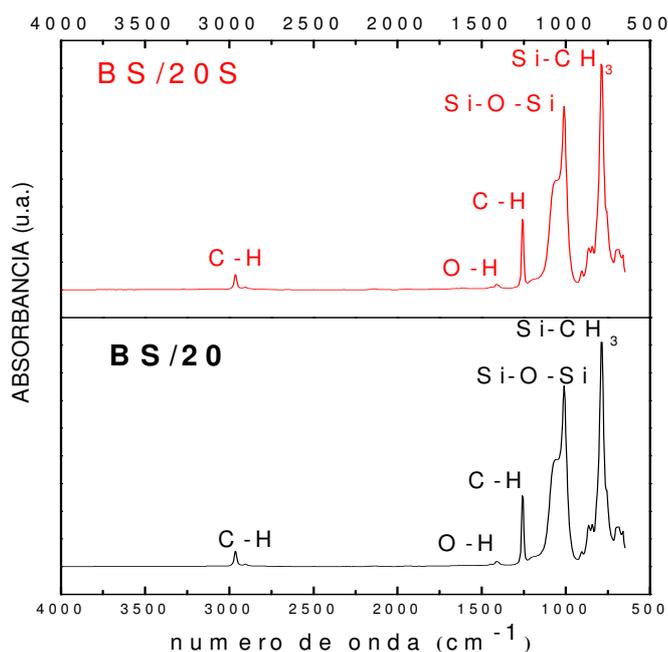
De acordo com os espectros dos compósitos, observa-se a banda em 2900 cm^{-1} atribuída à vibração (C-H), outra banda de absorção por volta de 1600 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do grupo O-H devido à água livre e/ou absorvida da carga e as bandas características da vibração Si-O em aproximadamente 1200 cm^{-1} que pertencem à borracha de silicone. Não foi possível a visualização das bandas do estiramento do espinélio que de acordo com Yu et al., 2006, encontram-se no intervalo de 650 a 400 cm^{-1} .

Estas bandas referentes à borracha de silicone também foram visualizadas no estudo de Coser (2009) que caracterizou a borracha de silicone utilizada em isoladores elétricos, onde o espectro revelou que a banda em 1020 cm^{-1} é atribuída à vibração da

ligação Si-O-Si, pertencentes a cadeia principal da borracha de silicone, as bandas que aparecem em 2960 e 1258 cm^{-1} são atribuídas as vibrações C-H e Si-CH₃, respectivamente, que envolvem os grupos laterais CH₃ da borracha, confirmando sua presença. Comparando os resultados visualizados na Figura 31 com o autor citado, fica evidenciada a presença das bandas referentes à borracha de silicone, indicando a formação do compósito pela presença da matriz.

A Figura 32 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho das amostras, na faixa de 4000 - 650 cm^{-1} , para os compósitos de carga de ferrita NiZn (BS/20) e com carga de ferrita NiZn silanizada (BS/20S).

Figura 32 - Espectro na região do infravermelho para o compósito de carga ferrita NiZn e carga de ferrita NiZn silanizada.



Fonte: PRÓPRIA, 2014

A Figura 32 ilustra o espectro dos compósitos com ferrita NiZn (BS/20) e com Ferrita NiZn silanizada (BS/20S) observa-se que não ocorre alteração nos espectros das amostras, apesar da presença do silano na amostra BS/20S. Observa-se a presença de uma banda em 2900 cm^{-1} atribuída à vibração (C-H), outra banda de absorção por volta de 1600 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do grupo O-H devido à água livre e/ou

absorvida da carga e as bandas características da vibração Si-O em aproximadamente 1200 cm^{-1} que pertencem à borracha de silicone.

Os resultados observados nos espectros corroboram com os resultados observados por Rezaei et al., (2013) quando avaliou isoladores de borracha de silicone submetidos as condições ambientais, que também identificou através do espectro de FT-IR a presença da borracha de silicone nos isoladores pelo pico em 1260 cm^{-1} da ligação Si-CH₃, 1015 cm^{-1} (Si-O-Si), na faixa de 3670 a 3570 cm^{-1} (O-H), 2960 cm^{-1} (C-H) e 795 cm^{-1} (Si-CH₃)₂. No trabalho de Camilo, (2006) reportou-se que o composto 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) é caracterizado pelas bandas na região de 2938 - 2921 a 2881 cm^{-1} correspondentes aos grupos alquill (-CH) e bandas na região de 1200 a 900 cm^{-1} assinadas pelos grupos (-Si-O), desta forma, os resultados obtidos na Figura 32 estão de acordo com os resultados observados pelos autores citados.

Portanto, os compósitos BS/20 e BS/20S não apresentaram diferenciação em seus espectros. Embora a presença do agente silano 3-aminopropiltriétoxissilano (BS/20S), não tenha sido identificada por uma suposta sobreposição das vibrações do grupo silanol (Si-O) da borracha de silicone e do agente.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 33, 34, 35 e 36 apresentam as fotomicrografias para os compósitos de silicone ferrita NiZn com diferentes concentrações de carga.

Figura 33 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/16: (a) escala de $100\text{ }\mu\text{m}$ e (b) escala de $10\text{ }\mu\text{m}$.

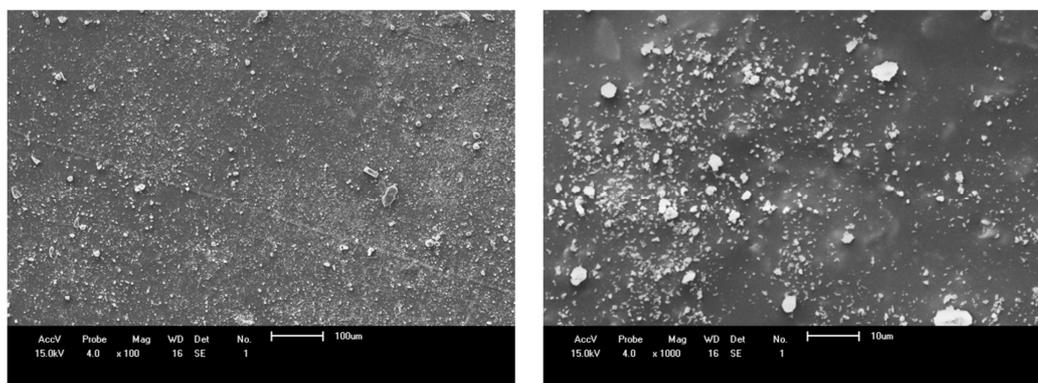


Figura 34 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/17: (a) escala de 100 μm e (b) escala de 10 μm .

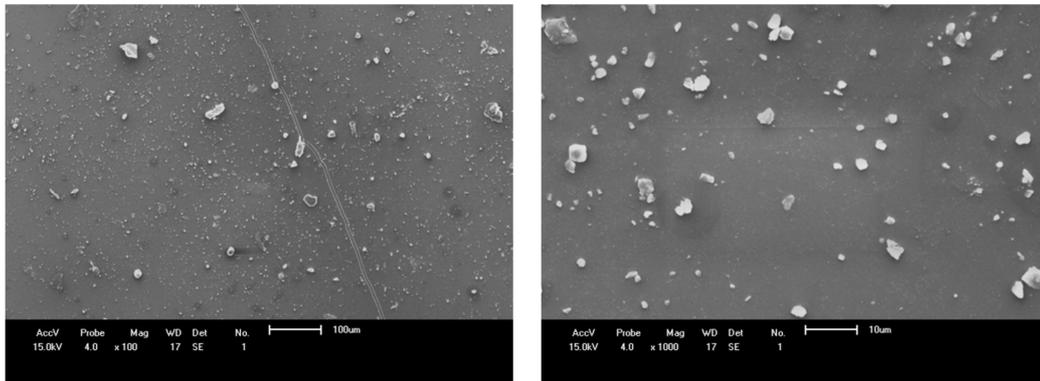


Figura 35 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/18: (a) escala de 100 μm e (b) escala de 10 μm .

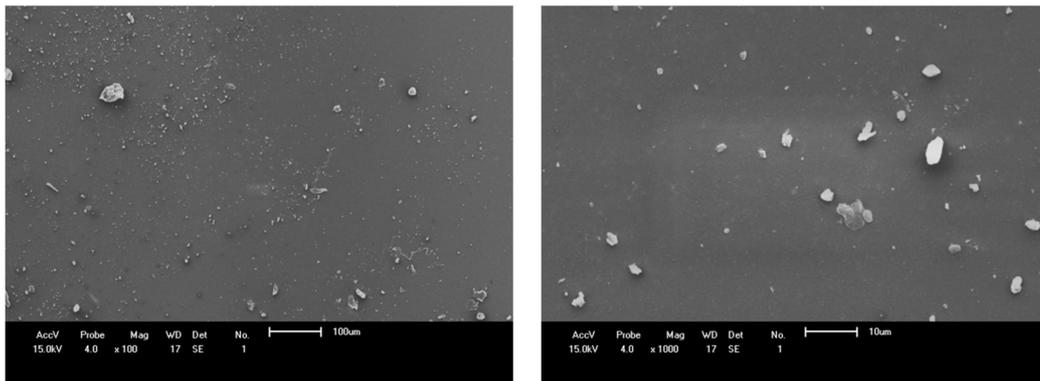
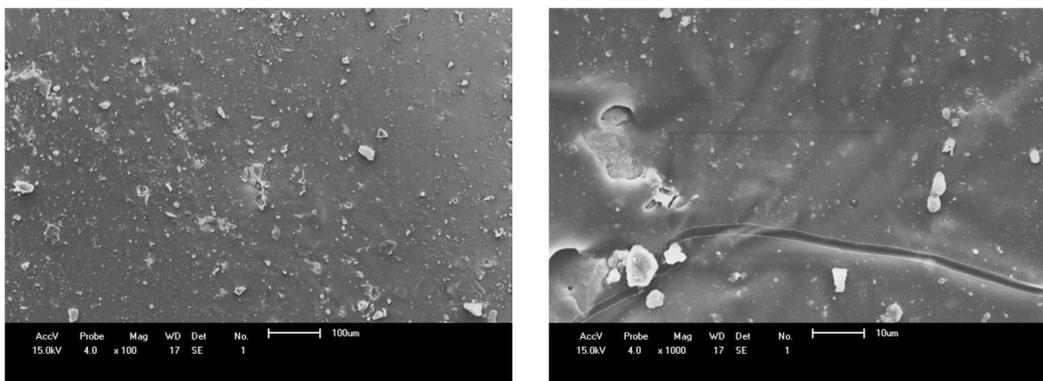


Figura 36 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/19: (a) escala de 100 μm e (b) escala de 10 μm .



Fonte: Própria, 2014.

Pode-se observar por meio das Fotomicrografias dos compósitos obtidos a presença de aglomerados da ferrita NiZn dispersas na matriz de borracha de silicone. Para os compósitos com menor quantidade de carga BS/16 (Figura 33), BS/17 (Figura 34) e BS/18 (Figura 35) verificou-se a presença de aglomerados da ferrita NiZn com regiões com ausência de carga. À medida que se aumenta a quantidade de ferrita na matriz, observou-se a formação de defeitos BS/19 (Figura 36) e aglomerados maiores dispersos de forma heterogênea. Estas observações podem ser atribuídas a uma maior dificuldade de mistura entre a borracha de silicone e a ferrita NiZn, pois a mistura tende a aumentar sua viscosidade.

Figura 37- Fotomicrografias obtidas por MEV dos compósitos BS/20: (a) escala de 100 μm e (b) escala de 10 μm .

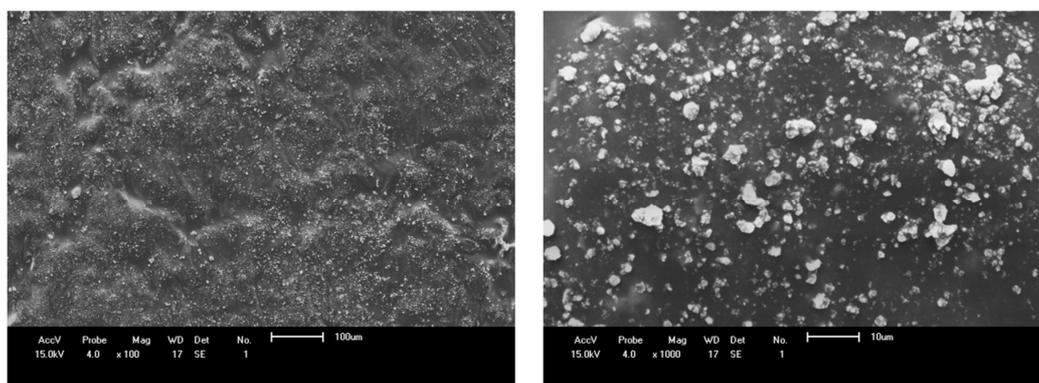
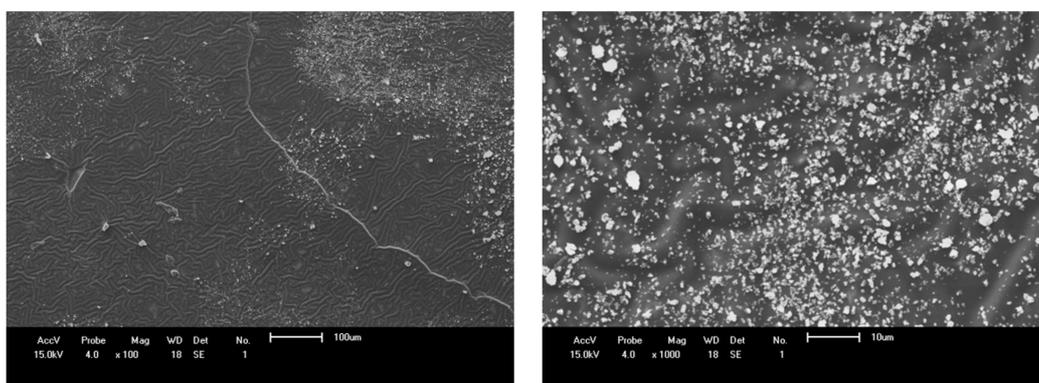


Figura 38 - Fotomicrografias de superfície obtidas por MEV da superfície dos compósitos BS/20S: (a) 100 μm e (b) 10 μm .



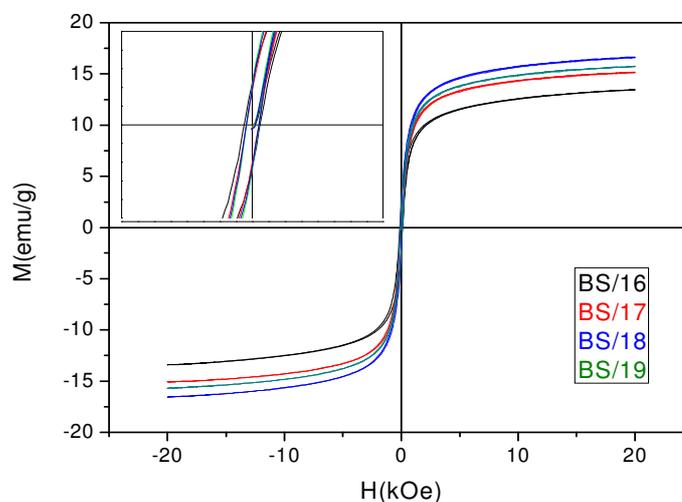
Fonte: Própria, 2014.

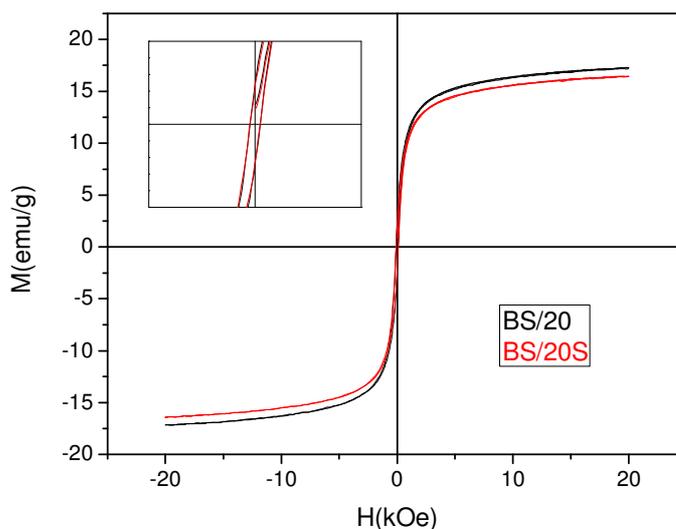
As Figuras 37 e 38 ilustram o compósito com carga de Ferrita NiZn (BS/20) e ferrita NiZn silanizada (BS/20S) observa-se nos compósitos obtidos há presença de aglomerados da ferrita NiZn dispersas na matriz de silicone. Para o compósito BS/20 houve dispersão da carga ao longo da matriz de maneira homogênea. Para o compósito com ferrita NiZn silanizada (C202S) as mudanças ocorreram com relação a dispersão, houve uma diminuição no tamanho dos aglomerados. Estas observações podem ser atribuídas ao fato do agente silano promover uma diminuição da área superficial das partículas minimizando o efeito de aglomeração, resultando numa melhor dispersão. Com a melhoria na morfologia dos compósitos pela introdução do agente silano espera-se que ocorra um aumento nos valores dos parâmetros magnéticos, pois não haverá a interferência dos defeitos de processamento.

4.2.4 Caracterização Magnética

A Figura 39 (a) e (b) ilustra a dependência da magnetização em função do campo magnético aplicado (H) para os compósitos de ferrita NiZn e NiZn silanizada. Por meio das curvas foi possível a determinação dos parâmetros magnéticos, como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s). As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese ($M \times H$).

Figura 39- Curva de histerese $M \times H$ dos compósitos de ferrita de NiZn (BS/16), (BS/17), (BS/18) e (BS/19) (a) e (BS/20) e BS/20S (b).





Fonte: Própria, 2014

Na Tabela 6 se encontram os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), campo coercivo (H_c) e perdas por histerese (W_b) calculados a partir da curva de histerese $M \times H$ dos compósitos com ferrita NiZn.

Tabela 6 - Parâmetros de histerese dos compósitos de ferrita NiZn.

Amostra	M_s ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_r ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	H_c (kOe)	W_b ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \times \text{kOe}$)
BS/16	13	2	0,01	231,80
BS/17	15	2	0,09	266,89
BS/18	16	2	0,09	292,94
BS/19	15	2	0,09	276,68
BS/20	17	2	0,02	305,30
BS/20S	16	2	0,02	290,86

Para a Figura 39 (a) observou-se que o ciclo de histerese para todos os compósitos comportou-se de maneira semelhante, ciclo estreito típico dos materiais ferrimagnéticos moles. Houve um aumento nos valores de M_s , à medida que aumentou-se a quantidade de ferrita no compósito, apenas o BS/19 teve valor inferior, o que

provavelmente está associado ao fato de esta ter sido a amostra que apresentou, de acordo com as fotomicrografias de MEV, maior presença de defeitos.

Verifica-se que, na 39 o ciclo de histerese para o compósito de Ferrita NiZn e NiZn silanizada apresentam comportamento semelhante, com ciclo bem estreito, característico de materiais ferrimagnéticos moles (CULLITY, 1972). O compósito BS/20S apresentou valor de magnetização de saturação superior quando o comparando com o compósito BS/20, porém, os dois compósitos possuem valores bem inferiores em relação à ferrita NiZn, pois a matriz de borracha de silicone presente no compósito atua como uma barreira, impedindo a propagação da onda eletromagnética, já que a matriz polimérica tem natureza inerte.

A presença do silano no compósito BS/20S não favoreceu melhores resultados de magnetização possivelmente por sua natureza orgânica atuar como uma barreira, porem sua ação na dispersão dos aglomerados poderá influenciar em bons resultados para a aplicação como material absorvedor de radiação eletromagnética por minimizar os defeitos.

4.2.5 Caracterização Eletromagnética

As Figuras 40, 41, 42, 43, 44 e 45 apresentam os gráficos de permeabilidade e permissividade complexas (para baixas e altas frequências) dos compósitos, BS/16, BS/17, BS/18, BS/19, BS/20 e BS/20S, respectivamente.

Figura 40- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/16.

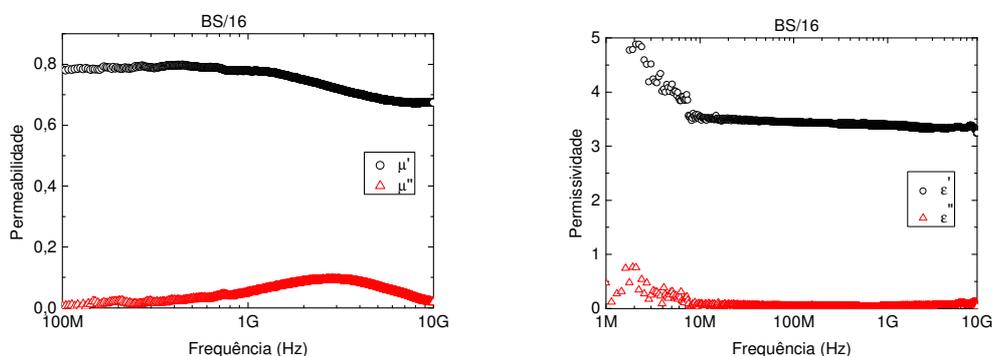


Figura 41- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/17.

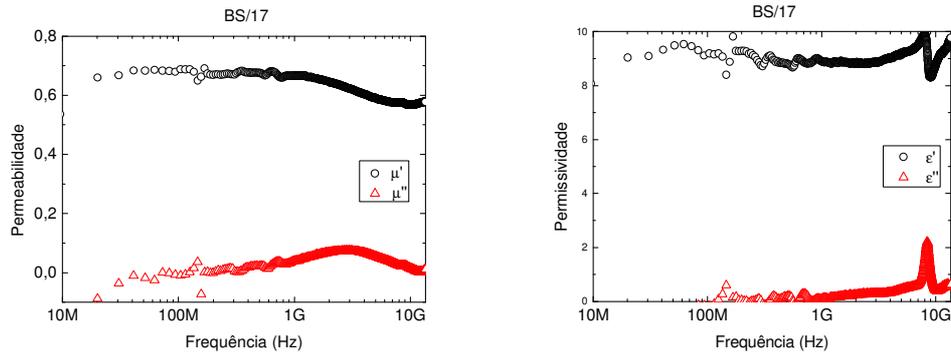


Figura 42- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/18.

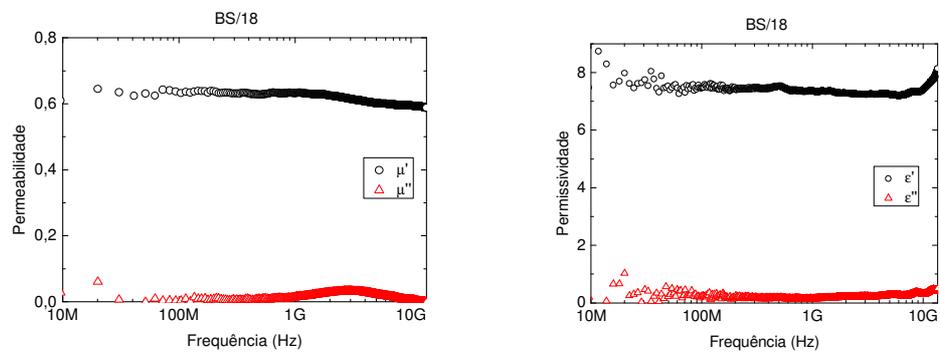


Figura 43- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/19.

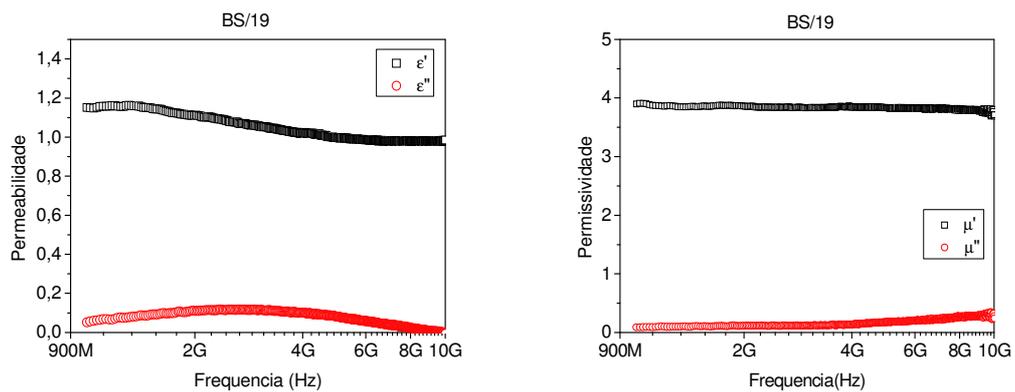


Figura 44- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/20.

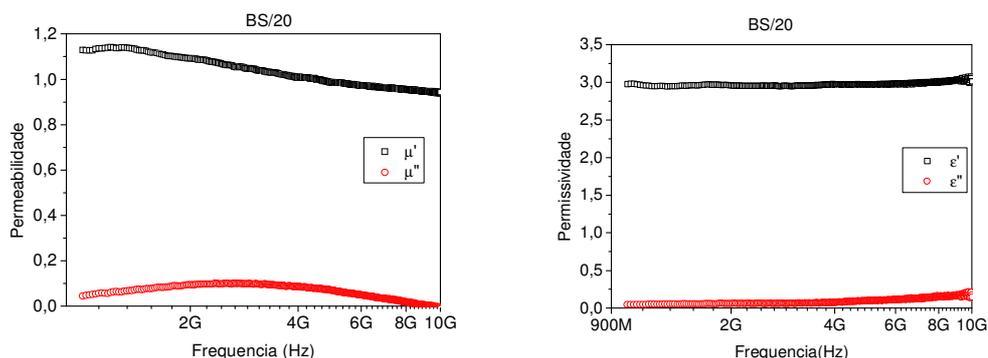
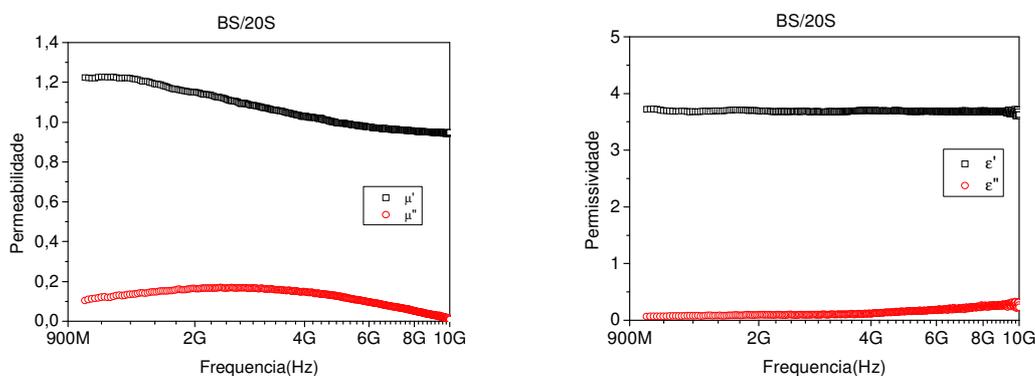


Figura 45- Permeabilidade e Permissividade complexa do compósito BS/20S.



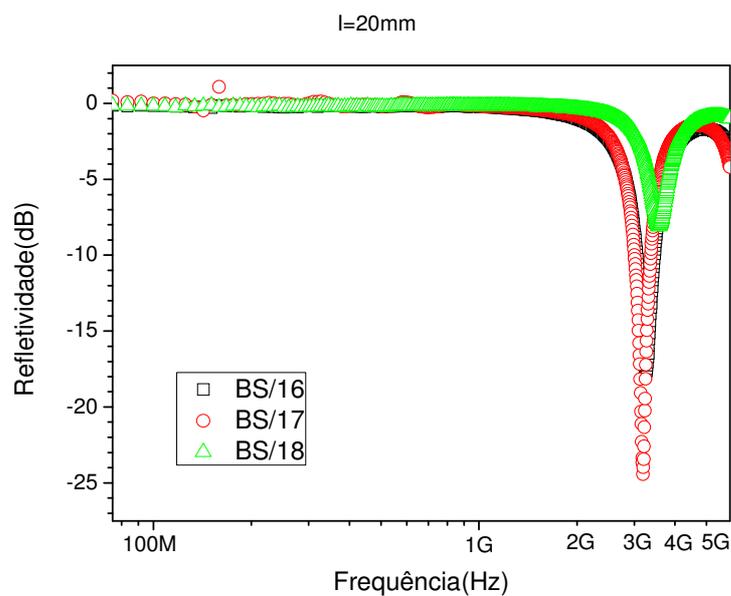
Fonte: Própria, 2014.

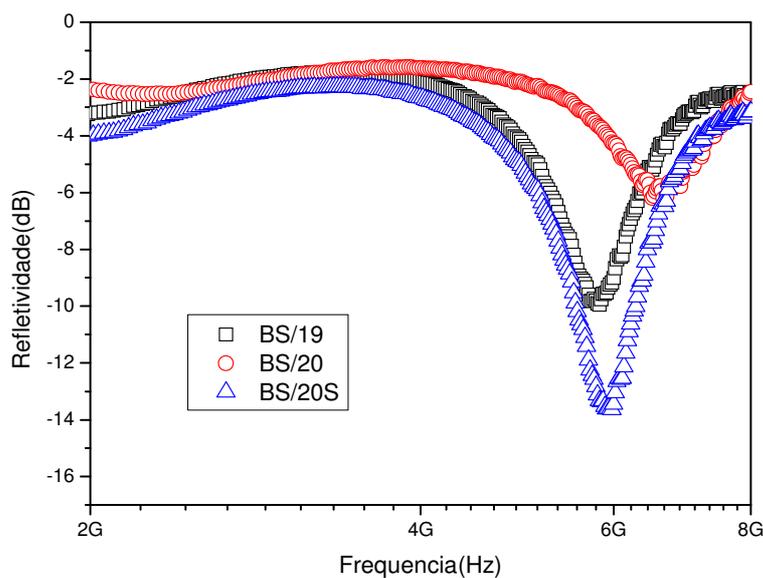
Para o compósito BS/16, Figura 40, observa-se que a permeabilidade manteve seu valor em 0,8 na faixa de 100 MHz a 2,6 GHz, não apresentando uma boa linearidade para parte real (μ'). Já a permissividade manteve constante na faixa de 10 MHz a 10 GHz no valor de 3,5 e sua parte imaginária (ϵ'') foram constantes e próximas de zero. A permeabilidade e permissividade para o compósito BS/17, Figura 41, não observa-se boa linearidade nas curvas, com oscilação dos valores, que podem ser justificados por esta amostra apresentar defeitos de processamento (vazios) que impedem a realização de medidas eficientes. A Figura 42, apresenta a permissividade e permeabilidade do compósito BS/18, com curvas lineares, indicando a ausência de defeitos de processamento. As partes reais apresentaram altos valores, $\mu'=0,65$ e $\epsilon'=4,8$, em uma larga faixa de frequência de 100M a 3GHz. Os compósitos BS/19, BS/20 e BS/20S, Figuras 43, 44 e 45 apresentaram comportamentos semelhantes em relação a

linearidade e valores de μ' e ε' das curvas, BS/19 ($\mu'=1,1$ e $\varepsilon'=4,0$), BS/20 ($\mu'=1,1$ e $\varepsilon'=3,0$) e BS/20S ($\mu'=1,1$ e $\varepsilon'=3,7$), respectivamente. Como foi observado pela morfologia das amostras, houve uma melhor dispersão da carga e ausência de defeitos para essas amostras o que supostamente influenciou na melhora dos resultados.

Nas Figuras 46 (a) e (b) observa-se o gráfico de refletividade dos compósitos. Os dados de refletividade foram calculados a partir dos dados de permissividade e permeabilidade de cada compósito, supondo a espessura de 20 mm. Na Figura 46 (a) são apresentados o gráfico de refletividade dos compósitos BS/16, BS/17 e BS/18, na Figura 46 (b) os compósitos BS/19, BS/20, BS/20, BS/20S.

Figura 46 - O gráfico de refletividade dos compósitos (a) BS/16, BS/17, BS/18 e na (b) os compósitos BS/19, BS/20, BS/20 e BS/20S.





Fonte: Própria, 2014.

A tabela 7 apresenta todos os valores de refletividade (dB) relacionadas com a faixa de frequência atingida e a correlação com a tabela de absorção da radiação incidente (%) (Lee, 1991).

Tabela 7- Valores de refletividade com suas faixas de frequências (GHz) correlacionadas com a absorção da radiação incidente (%) dos compósitos.

Amostra	Refletividade (dB)	Faixa de absorção da radiação incidente (%)	Faixa de frequência (GHz)
BS/16	-18	96,9 – 99	3,2
BS/17	-24	99	3,6
BS/18	-8	50-90	3,5
BS/19	-10	90	7
BS/20	-5	50 -90	5
BS/20S	-14	90-96,9	6

Fonte: Própria, 2015.

De acordo com a Tabela 7, os compósitos apresentaram os valores de refletividade na faixa de frequência de 3 a 4 GHz, no qual o compósito BS/16

apresentou o menor valor de refletividade de -16 dB em 3GHz, comportamento este resultante de uma boa uniformidade na distribuição do pó e ausência de defeitos (vazios). O resultado apresentado pelo compósito BS/17 aparentemente seria o melhor, por ter o menor valor de -25 dB, mas observa-se que a curva apresenta descontinuidades, sendo um indicativo da presença de efeitos geométricos, ou seja, presença de defeitos não lineares (vazios aglomerados de partículas) no compósito, o que induzem a uma falsa absorção. O compósito BS/18 apresentou um valor de refletividade de -7 dB, justificado pela má dispersão da ferrita no compósito, como visualizado nas fotomicrografias do MEV. Na Figura 44 (b) constam os gráficos de refletividade dos compósitos BS/19, BS/20 e BS/20S que apresentaram suas refletividades em faixas de frequência mais elevada.

De acordo com a literatura, estudos revelam que quanto menor o tamanho de partícula, maior formação de aglomerados devido a maior energia de superfície entre as nanopartículas, o que fornece força motriz suficiente para se aglomerar reduzindo assim a energia superficial e conseqüentemente diminuindo a área superficial. Assim, pós que apresentem partículas nanométricas tem uma grande tendência a formação de aglomerados. Logo, presença de aglomerados para obtenção de compósitos absorvedores resulta em baixa blindagem, pois os aglomerados contribuem para as perdas da onda eletromagnética, devido a sua má dispersão.

No caso dos compósitos desta pesquisa, as cargas apresentam partículas nanométricas (fato comprovado pelas fotomicrografias de força atômica). Existindo assim uma tendência natural de aglomerar-se, o que não resultaria em bons índices de refletividade. Porém, foi possível obter uma melhor dispersão da carga com a presença do agente silano no compósito BS/20S, com valor de refletividade de -14 dB, próximo ao valor obtido pela ferrita NiZn, porém numa frequência maior, de 6GHz. Confirmando que os efeitos de blindagem são dependentes das propriedades intrínsecas do material, e dos efeitos geométricos.

Desta forma, o estudo apresentado mostra o caráter absorvedor da ferrita NiZn, e que uma melhor dispersão da carga nos compósitos resulta em melhores valores de refletividade. Os compósitos obtidos exibem dados promissores para serem utilizados na camuflagem de estruturas, afim de não ocorrer a detecção por radares, em banda estreita.

5 CONCLUSÕES

- Os compósitos de matriz polimérica de borracha de silicone e carga de ferrita NiZn nanométrica em diferentes concentrações foram obtidos com sucesso, porém verificou-se que o aumento do teor da carga favoreceu a formação de defeitos morfológicos pelo maior estado aglomeração das partículas da ferrita nanométricas;
- A carga de ferrita NiZn e ferrita NiZn silanizada foram caracterizadas, e observou-se que a silanização não modificou a estrutura de espinélio da ferrita NiZn;
- Os espectros vibracionais de infravermelho apresentaram as bandas de absorção características da ligação (Si-O) do 3- aminopropiltriétoxissilano, o que indica a ocorrência da silanização na ferrita NiZn. Permanecendo após a obtenção do compósito, pela sobreposição dos picos referentes 3- aminopropiltriétoxissilano e da borracha de silicone (Si-O);
- A carga apresenta característica de material magnético mole com valores de absorção de -15,2 dB na faixa de frequência de 6GHz;
- A presença do silano foi efetiva, pois possibilitou a redução de defeitos morfológicos no compósito, possibilitando uma maior dispersão da carga e com isso obtendo-se valores de absorção, para o compósito BS/20S, de -14 dB na faixa de frequência de 6GHz;
- Foi observado que para obtenção de compósitos absorvedores dos aspectos devem ser levados em consideração: a dispersão da carga e o tamanho de partícula da carga, como se observou pelos resultados de refletividade pelos compósitos, BS/16 = -18 GHz e BS/20S = -14 GHz, onde os resultados estão de acordo com a melhor dispersão da carga e a uniformidade no tamanho de partícula;
- Todos os compósitos apresentaram resultados promissores como absorvedores, principalmente na camuflagem de estruturas aeronáuticas em banda estreita

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar métodos de mistura diferentes para preparação dos compósitos assim como metodologia de medição da absorção diferente para eliminar os efeitos geométricos durante a análise de permissividade e permeabilidade magnética;
- Avaliar a atenuação de uma onda eletromagnética quando esta entra em contato com uma ferrita que possua partículas em escala micrométrica;
- Trabalhar as propriedades intrínsecas da ferrita NiZn, eliminando a segunda fase de sua estrutura cristalina e aumento do tamanho de partícula mediante o processo de calcinação;
- Avaliar a refletividade em compósitos com variação na espessura;

REFERÊNCIAS

ARRUDA, F. **“Como funcionam os aviões stealth”** – Página disponível na INTERNET via <http://www.tecmundo.com.br/tecnologia-militar/10377-como-funcionam-os-avioes-stealth-.htm> - 30 de maio de 2011.

BARBOSA, J. M.B.; BEZERRA, D. C.; ARAÚJO, E.M. **Aplicação de nanotecnologia na obtenção e caracterização de compósitos a base de silicone com cargas de alumina e nanosilica.** In 20º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, 2012, Joinville, SC.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics.** Filadélfia: Institute of Physics Publishing, 603p, 2003.

BELLUCI, F.S. **Preparação e caracterização de nanocompositos multifuncionais obtidos com nanopartículas ferroelétricas e paramagnéticas em filmes de borracha natural.** Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, (UNESP) 2013.

BERA, J.; ROY, P.K. **Effect of grain size on electromagnetic properties of $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrite.** Physica B, 363, p 128-132, 2005.

BEZERRA, M. J. O. S. **Síntese e Caracterização de Ferritas Mn-Zn obtidas pelo método dos citratos precursores.** 2007. 112p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

BRITO, V. L. O.; MIGLIANO, A.C.C.; MELO, F.C.L.; VASCONCELOS NETO, L.C. **Medidas de permeabilidade magnética complexa em ferritas NiZn na faixa de 100Hz a 12GHz.** 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, Anais do Congresso brasileiro de cerâmica, 2005.

BRITO, V. L. O. **Ferrita NiZn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica.** Revista Cerâmica, 52, p.p 221-231, 2006.

BRITO, V. L. O. **Seleção, elaboração e caracterização de ferritas Ni-Zn para aplicações em monitores de corrente pulsada.** 156f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2007.

BROOKES, J.C.; HORSFIELD, A.P.; STONEHAM, A.M. **Odour character differences for enantiomers correlate with molecular flexibility.** Journal of the Royal -Society Interface, pp. 75-86, 2009.

BUENO, A.R.; GREGORI, M.L.; NOBREGA, M.C.S. **Microwave absorbing properties of $Ni_{0,50-x}Zn_{0,5-x}Me_{2x}Fe_2O_4$ (Me= Cu, Mn, Mg) ferrite –wax composite in X-band frequencies.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 320, p. 864-870, 2008.

CALLISTER Jr., W. D. e RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 8ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMILO, R. L. **Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2006.

CAMILO, R. L.; YAMAURA, M.; FELINTO, M.C. F. da C.; LIMA, N. B.; LANDGRAF, F. J. G. **Caracterização de nanopartículas de CoFe_2O_4 recobertas por 3 aminopropiltriétoxissilano obtidas via processo sol-gel**. 18º Congresso brasileiro de Ciências e Materiais, 2008.

CAMPBELL, F. C. **Introduction to composite materials**. Disponível em <<http://www.asminternational.org>>. Acessado em 28 de março de 2013.

CHEN, L. F.; ONG, C. K.; NEO, C. P.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K.; **Microwave electronics: measurement and materials characterization**, New York: John Wiley & Sons, 2004.

COLLIN, R. E. **Foundations for microwave engineering**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 924p.

CÔRTEZ, A. L.; MIGLIANO A. C. C.; BRITO, V. L. O.; ORLANDO, A. J. F. **Practical aspects of the characterization of ferrite absorber using one-port device at RF frequencies**. In: Electromagnetics Research Symposium, Beijing. Proceedings, v.01, 2007.p.683-687, 2007.

COSER, E., **Caracterização da borracha de silicone utilizadas em isoladores para rede elétrica**, 111f, Dissertação (Mestrado em engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. 2009.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. **Combustion synthesis processing of nanoceramics**. In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing). Ed. American Scientific Publishers, v.1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.

COSTA, A. C. F. M; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DANTAS, J. **Cerâmicas Magnéticas e suas aplicações em processos químicos com ênfase em biodiesel**. Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: uma abordagem multidisciplinar, 2013.

CULLITY, B.D., **Introduction to magnetic materials**. Addison Wesley Publishing Company, 1972.

CUNHA, S. A., **Análises Microestrutural e Eletromagnética de Cerâmicas BaM com aplicações em radome**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Espaciais, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2014.

DIAS, J. C.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. **Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicada no Setor Aeronáutico**. Revista De Ciência & Tecnologia, 15, p. 33-42, 2000.

DE LIMA, R. G. A. **Redução das incertezas em medidas de permeabilidade e permissividade complexas na faixa de 0,2 a 4 GHz em linhas coaxiais**. 2013. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Espaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

FILHO, A. C. G. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel-zinco obtidas por reação de combustão**. Dissertação (Mestre em Química), 107. Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, L. M. **Biocomposites: technology environmental credentials and Market forces**. Journal Science Food Agric., v. 86, p. 1781-1789, 2006.

GAMA, A. M.; REZENDE, M. C.; DANTAS, C. C. **Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 323, p. 2782-2785, 2011.

GOMES –Jr, G. G.; COSTA, M. F.; POLASEK, A. Caracterização de nanocompósitos para isolamento elétrico. Painel PEMM, 2012, COPPE/UFRJ.

GON, R. S.; KARADY, G. G.; JAGOTA, A.; SHAH, M.; YATES, A. M. **Aging in Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation**. IEEE Transactions on Power Delivery, v.7, n. 2, p. 525 – 538, 1992.

HADDAD, G; WONG, K.L.; GUPTA, R.K. **Electrical insulating Materials**, Proceedings of 2014 International, pp 276-279, IEEE, 2014.

HILLBORGL, H.; GEDDE, U. W. **Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 6, n. 5, p. 703-717, 1999.

KANGO S, KALIA S, CELLI A, NJUGUNA J, HABIBI Y, KUMAR R, **Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic-Inorganic Nanocomposites – A Review**, *Progress in Polymer Science* ,2013.

KRZESAJ, T. “**Seleção e uso de componentes ferritas para supressão de interferências eletromagnéticas**” – Página disponível na INTERNET via <http://www.emcrf.eng.Br> – 27 set 2004.

LEE, S.M. **International Encyclopedia of Composites**. New York: VCH Publishers, v.6,p.404-430,1991.

LEMOS, L. V. **Propriedades eletromagnéticas de amostras policristalinas de CoFe₂O₄ na faixa de RF e microondas**. 90f. Dissertação (Mestrado em Física e

Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2010.

LI, B.W.; SHEN, Y.; YUE, Z.X; NAN, C.W. **Influence of particle size on electromagnetic behavior and microwave absorption properties of Z-type Ba-ferrite/polymer composites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials.313,p.p 322-328, 2007.

LIMA, U. R.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; RESENDE, M. C.; ARAUJO, J.M. **Ni-Zn nanoferrite for radar-absorbing material.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 320, 1666-1670, 2008.

LIN F. **Preparation and characterization of polymer TiO₂ nanocomposites via In-situ polymerization.** Master Thesis. University of Waterloo, Ontario, Canada,160 pp., 2006.

LIU, R.; SHEN,X.; JIANG,C.; SONG,F.; LI,H. Preparation of Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄/SiO₂ nanocomposites and their adsorption of bovine serum albumin. Journal of Alloys and Compounds, 511, p.p 163-168,2012.

MOURA, A. E. G. **Síntese, Sintetização e Caracterização de Ferritas à base de Ni-Zn.** Dissertação de mestrado, 107 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

MUHAMMAD, A.; MUHAMMAD, S. **Again Polymeric Insulators (an overview).** Reviews on Advanced materials Science, v.12, p. 93-116, 2006.

NSIB, F.; AYED, N., CHEVALIER, Y. **Dispersion of hematite suspensions with sodium polymethacrylate dispersants in alkaline medium.** Colloids and Surfaces A 2006; 286:17–26.

NOHARA,L.B.; NOHARA E. L.;MOURA,A.; GONÇALVES, J.M.; COSTA, M. L.; REZENDE, M.C.; Polimeros: Ciencia e Tecnologia, v.16, p 104,2007.

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials-Principles and Applications.** Ed. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942.

ORLOV, A.; DEGUELDRE, C.; WIESE,H.; LEDERGERBER, G.; VALIZADEH, S. **Corrosion product deposits on boiling-water reactor cladding: Experimental and Theoretical investigation of magnetic properties.** Journal of Nuclear Materials, v. 416, p.117-124, 2011.

PALMQVIST, L.; HOLMBERG, K. **Dispersant adsorption and viscoelasticity of alumina suspensions measured by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring and in situ dynamic rheology.** Langmuir;24, 9989–96, 2008.

PAULO, E.G. **Síntese e caracterização de ferritas de Níquel e Zinco nanocristalina por combustão, para aplicações em compósito elastomérico absorvedor de microondas.** 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais), COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006.

PAPE, P. G. **Adhesion Promoters: Silane Coupling Agents**. Applied Plastics Engineering Handbook, p. 503-517, 2011.

PEREIRA, J. J. **Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X**. Universidade de Taubaté, Taubaté, SP., Brazil. 2007.

PESSOA, R.C.; NASAR, M.C.; NASAR,R.S.; REZENDE, M.C.; HWANG, M.K.; **Atenuação da radiação incidente em compósito de ferrita de NiZn dopado com magnésio**. Revista Ceramica, 59,59-64, 2013.

PILENI, M. P. **The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals**. Nature Materials ,2003;2:145–50.

PINHO, M. S.; LIMA, R. C.; SOARES, B. G.; NUNES, R. C. R. **Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas**. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, p.23-26, out/dez, 1999.

RACLES, C.; CAZACU, M.; FISCHER, B.; OPRIS, D. M.; **Synthesis and Characterization of silicones containing cyanopropyl groups and their use in dielectric elastomers actuators**. Smart materials and Structures. V.22, 10, 2013.

REZENDE, M. C.; COSTA, M. L.; BOTELHO, E. C. **Compositos Estruturais: tecnologia e pratica**. Editora Artliber, São Paulo, 2011.

ROTHON, R.; DEARMITT, C.; **Dispersants and Coupling Agents**. Applied Plastics Engineering Handbook. p.441-454, 2011.

SANTANA, M. A.; LORINZON, M.; SOUZA, V. A. **Curso Básico da Borracha: História, Propriedade, Utilização e Formulação**. FIERGS SENAI- RS, 2008.

SATO, K.; KONDO, S.; TSUKADA, M.; ISHIGAKI, T.; KAMIYA, H. **Influence of solid fraction on the optimum molecular weight of polymer dispersants in aqueous TiO₂ nanoparticle suspensions**. Journal of the American Ceramic Society;90:3401–6, 2007.

SANTOS, P. T. A. **Novos Materiais híbridos a base de ZnAl₂O₄ dopadas com Európio**. Tese (doutorado). Universidade Federal de Campina Grande, 111p, 2011.

SANTOS, P. T. A.; DANTAS, J.; SANTOS, P. T. A.; ARAUJO, P. M. A. G.; COSTA, A. C. F. M. **Nanoferritas Ni-Zn silanizadas com 3-aminopropiltrimetoxisilano usando método de refluxo**. In: 7º Congresso Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Natal, RN, 2012.

SANTOS, P. T. A.; SOUSA, J. P. L. M. L.; FERNANDES, P. C.; VIEIRA, D. A.; KIMINAMI, R. H. A.; ARAUJO, E. .; COSTA, A. C. F. M. **Influencia da dopagem de alumínio nas características morfológicas e estrutural de pós de ferritas NiZn**. Vi Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. Anais. 2009

SILANES COUPLING AGENTS CENTER,

<http://www.specialchem4polymers.com/tc/silanes-coupling/index.aspx>, acesso em 27 de fevereiro de 2012.

SILICONES, Associação Brasileira da Indústria Química, disponível em <http://abiquim.org.br/silicones/silicone.asp>, acesso em: 27 de fevereiro de 2012.

SILVA, V.A.; PEREIRA, J.J.; NOHARA, E.L.; REZENDE, M.C. **Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La.** Journal of Aerospace Technology and Management. 1, 2, 2009.

SILVA, D. O.; SCHOLTER, J. D.; GELESKY, M. A., TEIXEIRA, S. R.; DOS SANTOS, A. C. B.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; DUPOND, J. **Catalytic Gasto Liquid Processing via Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolim Ionic Liquids.** Chemsuschem, v. 1, n. 4, p. 291-294, 2008.

SILVA, M. G. N. **Síntese e Caracterização de Ferritas à base de Cu e Zn visando o processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética.** Tese de doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica- ITA. 2011.

SINCAI, M.; GANGA, D.; BICA, D.; VÉKAS, L. **The anti tumor reffectofloco regional magnetic cobalt ferrite in dogmam marya deno carcinoma.** Journal Magnetism and Magnetic Materials, v. 225, p. 235-240, 2001.

SINNECKER J. P. **Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos.** Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, N°. 3, Pg. 396 – 405, 2000.

SUNG, H. W. F.; RUDOWICZ, C. A. **A closer look at the hysteresis loop for ferromagnets.** Disponível em: <http://arxiv.org/ftp/condmat/papers/0210/0210657.pdf>. Acessado em: 2 de setembro de 2010.

TANAKA, T. **Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties.** Transactions on dielectrics and Eletrical Insulation-IEEE, 123 p.p 914- 928, 2005.

TSIPOGIANNIS, C. **Microwave materials characterization using waveguides and coaxial probe.** 60f. Dissertação (Master in Science) – Universidade de Lund, Lund, 2012.

VIEIRA, D. A. **Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles,** 89p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade federal de Campina Grande, PB, 2013.

VIEIRA, D.A. DINIZ, V.C.S.; CORNEJO, D.R.; COSTA, A.C.F.M; KIMINAMI, R.H.G.A. **Study of the Reproducibility of Ni-Zn nanoferrite obtained by combustion Reaction.** Journal Materials Science Forum, 775-776, p.p. 415-420, 2014.

WALDRON, R.D. **Infrared spectra of Ferrites**. Physical Review, 99,p.1727-1735,1955.

WANG, M.; JI, G.; ZHANG,B.; TANG, D.; YANG, Y.; DU,Y.; **Controlled synthesis and microwave absorption properties of Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄/ PANI composite via an in-situ polymerization process**. Journal Magnetism and Magnetic Materials,377, p.p 52-58, 2015.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. 1.ed. Artliber Editora Ltda, p. 82-94, 2005.

WU, K.M.; TING,T.H.; YANG,C.C.;WANG,G.P. **Effect of complexant/ fuel on the chemical and electromagnetic properties of SiO₂-doped NiZn ferrite**. Materials Science and Engineering B: Solid state materials for advanced technology, 123, pp 227-233,2005.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; MOURA, E.; SANTOS, B. Z. **Preparação de nanoparticulasmagneticassialnizadas para utilização em tecnicas de separação magnetica**. In: International Nuclear Atlantic Conference, p.11-16, 2002.

YU, L.; CAO,S.; LIU, Y.; WANG, J.;JING,C.; ZHANG,J. **Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrites synthesized in different atmospheres**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.301,pp100-106,2006.

ZHU, Y.; OTSUBO, M.; HONDA, C.; TANAKA, S. **Loss and recorevy in hidrophobic of silicone rubber exposed to corona discharge**. Polymer Degradation and Stability, v. 91, p. 1448- 1454; 2006.

ZOU, H.; LI, S.; LIQUN, Z.; YAN, S.; WU, M.; ZHANG, S.; TIAN, M. **Determining factors for high performance silicone rubber microwave absorbing materials**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 323, p. 1643-1651, 2011.

ZANELLA, G. P. **Síntese de hexaferrita de Co-Ba para aplicações no encapsulamento de sensores e em RADOME na faixa de RF e micro-ondas**. 82f. Dissertação (Mestrado em Sensores e Atuadores Espaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

ANEXO A



RTV615

RTV615

Description

RTV615, RTV655 and RTV656 silicone rubber compounds are clear liquids which cure at room temperature to high strength silicone rubber with the addition of curing agents. These two-component products are supplied with curing agent in matched kits which are designed for use at a convenient 10:1 ratio by weight.

These compounds are clear and colorless but differ in low temperature flexibility. All three are low viscosity, easily pourable liquids with nominal viscosities ranging between 3000 and 7000 cps. RTV655 and RTV656 silicone rubber compounds have the capability of remaining flexible at temperatures -115°C (-175°F).

RTV615, RTV655 and RTV656 silicone rubber compounds have been used for protection of electronic components and assemblies against shock, vibration, moisture, ozone, dust, chemicals, and other environmental hazards by potting or encapsulation of the components and assemblies.

The optical clarity of these silicone rubber compounds suggests evaluation for applications such as potting solar cells for maximum light transmission and electronic assemblies where component identification is necessary or desirable. RTV655 and RTV656 silicone rubber compound are preferred where flexibility at temperatures down to -115°C (-175°F) is required.

Key Features and Benefits

- Convenient 10:1 mixing ratio for use in automatic dispensing or hand operations

RTV615

- Low viscosity allows easy flow in and around complex parts, providing excellent electrical insulation and shock resistance
- Cure rate can be accelerated by heat
- Will cure in deep sections or enclosed assemblies without exotherm and with low shrinkage
- Chemical composition contains no solvents for ease of use on production lines
- Reversion resistance and hydrolytic stability permit use in high humidity environments at elevated temperatures
- Clearly permits visual inspection for easy identification and repair of encapsulated parts
- Retention of elastomeric properties at temperatures up to 204°C (400°F)

Typical Physical Properties

UNCURED PROPERTIES	RTV615A	RTV615B	RTV655A	RTV655B	RTV656A	RTV656B
Color	Clear/Colorless	Clear/Colorless	Clear/Colorless	Clear/Colorless	Clear/Colorless	Clear/Colorless
Consistency	Easily Pourable					
Viscosity, cps	4300	—	5700	—	5000	—
Specific Gravity	1.02	—	1.04	—	1.03	—

UNCURED PROPERTIES WITH CURING AGENT ADDED	RTV615	RTV655	RTV656
Color	Clear/Colorless	Clear/Colorless	Clear/Colorless
Consistency	Easily Pourable	Easily Pourable	Easily Pourable
Viscosity, cps	4000	5000	5000
Work Time @ 25°C (77°F), hrs	4	4	4
CURED PROPERTIES (Cured 1 hr. @ 100°C/212°F)	RTV615	RTV655	RTV656
Mechanical			
Hardness, Shore A Durometer	44	45	44
Tensile Strength, kg/cm ² (psi)	65 (920)	65 (920)	65 (920)
Elongation, %	120	120	100
Shrinkage, %	0.2	0.2	0.2
Refractive Index	1.406	1.430	1.430

Electrical			
Dielectric Strength, kv/mm (v/mil) (1.9 mm thick)	19.7 (500)	19.7 (500)	19.7 (500)
Dielectric Constant @ 1000 Hz	2.7	2.69	2.69
Dissipation Factor @ 1000 Hz	0.0006	0.0004	0.0004
Volume Resistivity, ohm-cm	1.8×10^{15}	1.2×10^{15}	1.2×10^{15}
Thermal			

RTV615

Useful Temperature Range, °C (°F)	-60 to 204 (-75 to 400)	-115 to 204 (-175 to 400)	-115 to 204 (-175 to 400)
Thermal Conductivity, gm-cal/sec,cm ² , °C/cm(Btu/hr, ft ² , °F/ft)	0.00045(0.11)	0.00045(0.11)	0.00045(0.11)
Coefficient of Expansion, cm/cm, °C(in/in, °F)	27 x 10 ⁻⁶ (15.3 x 10 ⁻⁶)	33 x 10 ⁻⁶ (18.3 x 10 ⁻⁶)	33 x 10 ⁻⁶ (18.3 x 10 ⁻⁶)
Specific Heat, cal/gm, °C(Btu/lb, °F)	0.3(0.3)	0.3(0.3)	0.3(0.3)

Patent Status

Nothing contained herein shall be construed to imply the nonexistence of any relevant patents or to constitute a permission, inducement or recommendation to practice any invention covered by any patent, without authority from the owner of the patent.

Product Safety, Handling and Storage

Caution

RTV615B, RTV655B and RTV655B curing agents can generate flammable hydrogen gas upon contact with acidic, basic, or oxidizing materials. Such contact should be avoided.

The warranty period is 12 months from date of shipment from Momentive Performance Materials if stored in the original unopened container at a temperature of 27°C (80°F) or below.

Customers should review the latest Material Safety Data Sheet (MSDS) and label for product safety information, safe handling instructions, personal protective equipment if necessary, and any special storage conditions required for safety. MSDS are available at www.momentive.com or, upon request, from any Momentive Performance Materials (MPM) representative. For product storage and handling procedures to maintain the product quality

ANEXO B

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

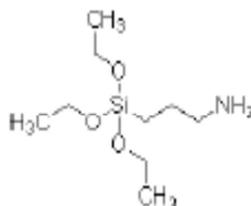
Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product SpecificationProduct Name:
3-Amino propyltriethoxysilane >98%

Product Number:	A3648
CAS Number:	919-30-2
MDL:	MFC00006207
Formula:	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si
Formula Weight:	221.37 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless to Very Faint Yellow
Appearance (Form)	Liquid
Appearance (Turbidity)	Clear
Proton NMR Spectrum	Conforms to Structure
Titration by HClO ₄	≥98 %
Recommended Retest Period 2 years	_____

Remarks:

Specification Date : 03/10/2011

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

ANEXO C

Permeabilidade e Permissividade

Os comportamentos elétrico e magnético dos materiais podem ser descritos, respectivamente, pelas equações de permissividade elétrica (ϵ) e permeabilidade magnética (μ). Estas equações são descritas como

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

e

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' . \quad (2)$$

As partes reais da permissividade elétrica e permeabilidade magnética (ϵ' , μ') estão relacionadas com o armazenamento de energia, enquanto as partes imaginárias (ϵ'' , μ'') estão relacionadas com a dissipação da energia. Para medidas em micro-ondas geralmente são utilizadas quantidades adimensionais, descritas como permissividade relativa (ϵ_r) e permeabilidade relativa (μ_r)

$$\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\epsilon_0} = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (3)$$

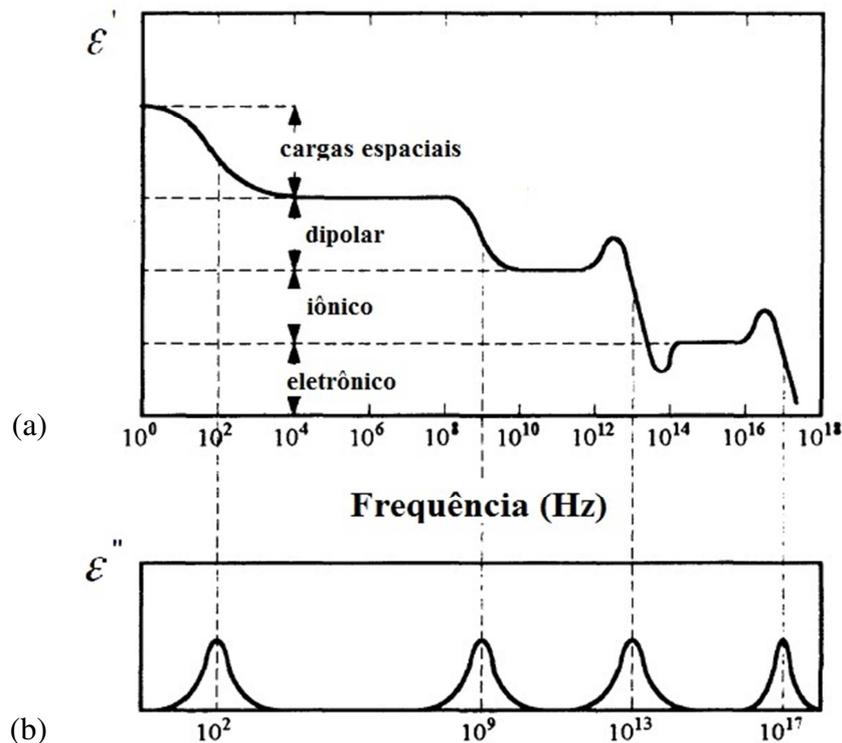
e

$$\begin{aligned} \mu_r^* &= \frac{\mu^*}{\mu_0} = \frac{\mu' - j\mu''}{\mu_0} \\ &= \mu_r' - j\mu_r'' , \end{aligned} \quad (4)$$

Onde $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \frac{F}{m}$ é a permissividade no vácuo e $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{H}{m}$ é a permeabilidade no vácuo (TSIPOGIANNIS, 2012).

Cada material possui um comportamento particular para uma determinada polarização, quando exposto a uma onda eletromagnética. Existem alguns tipos de mecanismos de polarização como: eletrônico; iônico; de cargas espaciais e dipolar (BRITO, 2007; BARSOUM, 2003).

Na figura é mostrado o comportamento hipotético de um material dielétrico em função da frequência. Na parte real da permissividade (ϵ') são mostrados os mecanismos de polarização, figura 4.a. Este comportamento mostra também o decaimento da permissividade com o aumento da frequência da onda eletromagnética. A parte imaginária da permissividade (ϵ'') é responsável pelas perdas dielétricas, e pode ser observada na figura.



Método da Impedância

A caracterização da permeabilidade e da permissividade dos materiais usando uma linha de transmissão coaxial possui vantagens em relação às outras técnicas, por ser possível obter as propriedades em banda larga e com precisão. Para baixas frequências, a impedância em uma linha coaxial é medida por um analisador de impedâncias de uma porta (Agilent 4294A, 40Hz-110MHz). Neste método, a impedância de entrada com uma terminação em curto e uma terminação em aberto é medida, respectivamente (CÔRTEZ, et al., 2007):

$$Z_{in}^{Curto} = jZ_0 \tan[\gamma d] \quad (5)$$

E

$$Z_{in}^{Aberto} = -jZ_0 \cot[\gamma d]. \quad (6)$$

Nas quais, d é o comprimento da amostra em milímetros e γ e Z_0 são, respectivamente:

$$\gamma = k_0 \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \quad (7)$$

E

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} Z_0^{ar}, \quad (8)$$

Sendo k_0 o número de onda no vácuo dado pela razão da frequência angular pela velocidade da luz ($k_0 = \omega/c$). A impedância intrínseca do ar, Z_0^{ar} , é aproximadamente 377Ω (CÔRTEZ, et al., 2007).

Considerando o valor de $|\gamma d|$ muito pequeno podem-se fazer as seguintes aproximações:

$$\tan[\gamma d] \cong \gamma d \quad (9)$$

E

$$\cot[\gamma d] \cong \frac{1}{\gamma d}, \quad (10)$$

simplificando as equações 5 e 6, de forma que fiquem:

$$Z_{in}^{Curto} = jZ_0 \gamma d \quad (11)$$

E

$$Z_{in}^{Aberto} = -j \frac{Z_0}{\gamma d}. \quad (12)$$

Substituindo as equações (7) e (8) nas equações de impedância (11) e (12), obtêm-se:

$$Z_{in}^{Curto} = j \frac{\omega d \mu_r}{c} Z_0^{ar} \quad (13)$$

E

$$Z_{in}^{Aberto} = -j \frac{c}{\omega d \epsilon_r} Z_0^{ar} . \quad (14)$$

Reorganizando essas equações para calcular a permeabilidade e permissividade, têm-se:

$$\mu_r = -j \frac{c}{\omega d} \left(\frac{Z_{in}^{Curto}}{Z_0^{ar}} \right) \quad (15)$$

E

$$\epsilon_r = -j \frac{c}{\omega d} \left(\frac{Z_0^{ar}}{Z_{in}^{Aberto}} \right) . \quad (16)$$

Sabendo que a permissividade e permeabilidade são números complexos, pode-se escrever as equações para as partes real e imaginária de cada uma da seguinte maneira:

$$\mu_r' = \frac{c}{\omega d} \left(\frac{X_{in}^{Curto}}{Z_0^{ar}} \right) , \quad (17)$$

$$\mu_r'' = \frac{c}{\omega d} \left(\frac{R_{in}^{Curto}}{Z_0^{ar}} \right) , \quad (18)$$

$$\epsilon_r' = - \left(\frac{c}{\omega d} \frac{Z_0^{ar}}{|Z_{in}^{Aberto}|^2} \right) X_{in}^{Aberto} \quad (19)$$

E

$$\epsilon_r'' = \left(\frac{c}{\omega d} \frac{Z_0^{ar}}{|Z_{in}^{Aberto}|^2} \right) R_{in}^{Aberto} , \quad (20)$$

onde X e R são, respectivamente, a reatância e a resistência obtidas por meio do analisador de impedância (CÔRTEZ, et al., 2007).

Método de Transmissão/Reflexão (T/R)

Outro método capaz de fornecer a permissividade e a permeabilidade de materiais é o método de Transmissão/Reflexão (T/R), usado para caracterização em altas frequências. Os cálculos são baseados nos parâmetros de espalhamento, conhecidos como parâmetros S, que podem ser obtidos por meio de um analisador de

redes (Agilent N5231A, 300kHz-13,5GHz. Os coeficientes de reflexão e de transmissão podem ser definidos com base no método de Nicolson-Ross-Weir (NRW), utilizando uma combinação dos parâmetros S. A equação 21 descreve o coeficiente de reflexão (LEMOS, 2010; DE LIMA, 2013; COLLIN,2001):

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} , \quad (21)$$

onde K é dado por

$$K = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} . \quad (22)$$

O coeficiente de transmissão é calculado com base nos parâmetros S e no coeficiente de reflexão, como descrito na seguinte equação (LEMOS, 2010; DE LIMA, 2013; COLLIN, 2001):

$$T = \frac{(S_{11} + S_{21}) + \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} . \quad (23)$$

Com os coeficiente de reflexão e transmissão pode-se calcular a permeabilidade e a permissividade complexas relativas, sendo descritas nas equações a seguir:

$$\mu_r^* = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma)\Lambda \sqrt{\left(\frac{1}{\lambda_0^2}\right) - \left(\frac{1}{\lambda_c^2}\right)}} \quad (24)$$

E

$$\epsilon_r^* = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left[\frac{1}{\lambda_c^2} - \left(\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right)^2 \right] , \quad (25)$$

Onde Λ é dado por:

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left(\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right)^2 . \quad (26)$$

