

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.13.19-TDI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRAS DE CARBONO E FIBRAS DE CARBONO ATIVADAS APLICADOS A MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA DE FREQUÊNCIA EM MICRO-ONDAS DE 8,2-12,4GHZ

Miguel Angelo do Amaral Junior

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Tecnologia е Espaciais/Ciência Tecnologia de Materiais е е Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, е Saldanha Jossano Marcuzzo, aprovada em 21 de fevereiro de 2018.

URL do documento original: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QDBL8H>

> INPE São José dos Campos 2018

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE Gabinete do Diretor (GBDIR) Serviço de Informação e Documentação (SESID) Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970 São José dos Campos - SP - Brasil Tel.:(012) 3208-6923/6921 E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SESID) EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID) André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.13.19-TDI

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRAS DE CARBONO E FIBRAS DE CARBONO ATIVADAS APLICADOS A MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA DE FREQUÊNCIA EM MICRO-ONDAS DE 8,2-12,4GHZ

Miguel Angelo do Amaral Junior

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Tecnologia е Espaciais/Ciência Tecnologia de Materiais е е Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, е Saldanha Jossano Marcuzzo, aprovada em 21 de fevereiro de 2018.

URL do documento original: <http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QDBL8H>

> INPE São José dos Campos 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

do Amaral Junior, Miguel Angelo.

Am13p Obtenção e caracterização de compósitos à base de fibras de carbono e fibras de carbono ativadas aplicados a materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência em micro-Ondas de 8,2-12,4GHz / Miguel Angelo do Amaral Junior. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxx + 173 p.; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.13.19-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Jossano Saldanha Marcuzzo.

1. Fibra de carbono ativada. 2. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética. 3. Compósitos à base de fibra de carbono e fibra de carbono ativada. 4. Eletroscopia Raman. 5. Parâmetros-S. I.Título.

CDU 620.1:669.784



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

Aluno (a): Miguel Angelo do Amaral Junior

Título: "OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE FIBRAS DE CARBONO E FIBRAS DE CARBONO ATIVADAS APLICADOS A MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA DE FREQUÊNCIA EM MICRO-ONDAS DE 8,2-12,4 GHZ".

> Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor(a) em

ETE/Clência e Tecnologia de Materiais e Sensores

Presidente / Orlentador(a) / INPE / SJCampos - SP

a 2203 : 53

Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Video -/Conterência

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

() Participação por Video - Conferência

Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Sondro for Chimage

Convidado(a) / ETEP Facuidade / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

MADO cul

Convidado(a) / ICT UNIFESP / São José dos Campos - SP

() Participação por Video - Conferência

Este trabalho foi aprovado por:

- () maioria simples
- (c) unantmidade

Rafael Cardoso Toledo

Maurício Ribeiro Baldan

Jossano Saldanha Marcuzzo

Dr. Sandro Fonseca Quirino

Dra. Simone de Souza Pinto

() Participação por Video - Conferência

Dr. **Chen Ying An**

Dr.

Dr.

Dr.

"O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário".

VINCE LOMBARDI

Agradeço a **Deus**, a meus pais **Miguel Angelo** e **Ana Cristina**, a meu irmão **Luiz Guilherme** e a minha noiva **Priscila**

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução desta tese.

À Divisão de Materiais - AMR por ter disponibilizado o laboratório para preparação das amostras à base de fibra de carbono e resina epóxi.

Ao Laboratório de Guerra Eletrônica - LAB-GE por ter disponibilizado o uso do VNA.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científica e Tecnológico - CNPq e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de doutorado.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan, meu orientador, por todo apoio e incentivo do início ao fim deste trabalho, por todo conhecimento compartilhado, pela amizade e pelos bons momentos que compartilhamos ao longo desta tese.

Ao meu orientador Dr. Jossano Marcuzzo Saldanha, pelo conhecimento compartilhado e pelas discussões a respeito das fibras.

Ao Dr. Sandro Fonseca Quirino, por toda colaboração, pelo incentivo, pelas dicas e pelas valiosas discussões a respeito dos modelos teóricos.

Ao Dr. Emerson Sarmento, à Dra. Adriana Gama e ao Adriano de Paula, pela oportunidade de utilizar as instalações do AMR e pela parceria.

Aos Doutores Pedro José de Castro e Joaquim José Barroso de Castro, por toda colaboração nos modelos teóricos, rotinas de programação e instruções experimentais.

À Ana Paula de Oliveira, pelas medidas realizadas no XPS, pelo incentivo e pela amizade ao longo de toda tese.

Ao Dr. Newton Adriano do Santos Gomes, pelo curso que me capacitou a utilizar o VNA, pelas discussões envolvendo a física por trás das medidas e pelos momentos engraçados compartilhados.

Ao Dr. Jorge Matsushima Tadao, pelo apoio durante as deposições de níquel, pelo conhecimento compartilhado e pela parceria ao longo de toda tese.

À Dra. Mirabel Cerqueira Rezende, pelo conhecimento compartilhado, pelas discussões e pelo exemplo de pessoa dedicada.

Aos meus pais Miguel Angelo e Ana Cristina, ao meu irmão Luiz Guilherme e a minha noiva Priscila Fernandes, por todo carinho, apoio, incentivo e amizade ao longo de toda esta tese.

E a todos meus amigos e colegas do LAS.

RESUMO

Materiais carbonosos são condutores e tradicionalmente aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência de 8,2-12,4GHz. No entanto, esses materiais apresentam como principais desvantagens o peso e o volume ocupado pelo material final. Deste modo, as Fibras de Carbono e Fibras de Carbono Ativadas são um dos reforços utilizados para aumentar a rigidez e resistência de materiais e principalmente por transformar o compósito em um material mais leve, esses são comumente utilizados em aeronaves. Portanto, devido ao grande potencial de aplicação à materiais absorvedores de radiação eletromagnética utilizando as fibras, este trabalho utilizou-se das fibras de carbono e carbono ativada produzidas a partir da matéria prima poliacrilonitrila têxtil. Para avaliar as diferenças estruturais e morfológicas entre as fibras de carbono ativadas e não ativadas foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, difratometria de raios x, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e microscopia eletrônica de varredura. Após os estudos preliminares de caracterização, este trabalho seguiu duas linhas de pesquisa que se diferenciam pelos seus dois extremos. A primeira, produção de um material que absorvesse toda a onda incidente. Já a segunda, um material capaz de refletir toda radiação incidente. Assim, para a primeira linha, as fibras foram pulverizadas e separadas em diferentes tamanhos de particulados $(25, 53, 63\mu m)$ para produção de um compósito com diferentes particulados. A produção do compósito resumese na composição dos particulados dispersos misturados com uma matriz à base de resina epóxi com diferentes concentrações do material carbonoso; 5, 15, 25 e 50%. Os resultados foram satisfatórios para materiais com particulados entre $25-53\mu$ m e com concentrações de 25 e 50%, obtendo-se uma atenuação de até 93% em determinada faixa de frequência. Já na segunda linha de trabalho, as fibras de carbono ativadas foram utilizadas na forma de feltro como substrato para o depósitos de níquel, sendo a eletrodeposição a técnica utilizada para a deposição. Os resultados mostraram que as amostras com níquel apresentaram uma reflexão de até 95% da radiação eletromagnética em grande parte da faixa de frequência de 8,2-12,4GHz.

Palavras-chave: Fibra de carbono ativada. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Compósitos à base de fibra de carbono e fibra de carbono ativada. Espectroscopia Raman. Parâmetros-S.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF CARBON FIBER AND ACTIVATED CARBON FIBER COMPOSITES APPLIED TO ELETROMAGNETIC RADIATION ABSORBING MATERIALS IN THE MICROWAVE FREQUENCY RANGE OF 8.2-12.4GHZ

ABSTRACT

Carbonaceous materials are conductive and traditionally applied to materials absorbing electromagnetic radiation in the frequency range of 8.2-12.4GHz. However, these materials have as main disadvantages the weight and the volume occupied by the final material. Thus, Carbon Fibers and Activated Carbon Fibers are one of the reinforcements used to increase the rigidity and strength of materials and mainly by turning the composite into a lighter material, these are commonly used in aircraft. Therefore, due to the great potential of application to the electromagnetic radiation absorbing materials using the fibers, this work used the carbon and activated carbon fibers produced from the raw material textile polyacrylonitrile. The fibers were characterized primarily structurally and morphologically. After the preliminary studies of characterization, this work followed two lines of research that are differentiated by its two extremes. The first is production of a material that absorbs the entire incident wave. The second, a material capable of reflecting all incident radiation. Thus, for the first line, the fibers were pulverized and separated in different sizes of particles $(25 \text{ and } 53 \mu \text{m})$ to produce a composite with different particulates. The production of the composite boils down to the composition of dispersed particulates mixed with an epoxy resin-based matrix. The results were satisfactory, obtaining an attenuation of up to 80% in a given frequency range. In the second line, it was necessary to deposit nickel on the surface of the CF through the technique of electrodeposition. Thus, samples with Nickel exhibited up to 95% reflection of electromagnetic radiation over much of the 8.2-12.4GHz frequency band.

Keywords: Activated carbon fiber. Materials absorbing electromagnetic radiation. Composites based on carbon fiber and activated carbon fiber. Raman spectrocopy. S-parameters.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Material em três condições diferentes (a) paramagnético ou diamagnético	
	na ausência de um campo magnético externo, (b) material paramagné-	
	tico exposto a um campo magnético externo e (c) material diamagnético	
	exposto a um campo magnético externo.	9
2.2	Estrutura cristalina do grafite	11
2.3	Campo elétrico aplicado no vácuo (ϵ_{\circ}) onde se encontra um material com	
	propriedades elétricas (a) $\epsilon = \epsilon_{\circ}$, (b) $\epsilon > \epsilon_{\circ}$ e (c) $\epsilon < 0$	17
2.4	Resposta de um material dielétrico a diferentes frequências	23
2.5	Diagramação (a) dos componentes dos circuitos com as propriedades elé-	
	tricas e (b) da relação material e circuito elétrico $\ \ldots \ \ldots$	24
2.6	Onda propagando-se em direção perpendicular às componentes do campo	
	elétrico (E) e magnético (B)	26
2.7	Representação esquemática das componentes da onda incidente, refletida	
	e refletida ao passar por meios distintos	27
2.8	Diagrama esquemático das reflexões e transmissões da onda eletromag-	
	nética incidente em um material	29
2.9	Representação esquemática dos fenômeno luminosos decorrente da inte-	
	ração da radiação com a matéria	30
2.10	Ilustração do processo de mudança de fase para ondas refletidas por um	
	meio, sendo $\eta_1 < \eta_2$. (a) Um raio luminoso deslocando-se no meio 1 e	
	refletido pela superfície do meio 2 sofre uma mudança de fase de 180°. A	
	mesma coisa ocorre com um pulso refletido deslocando-se ao londo de uma	
	corda fixa por uma de suas extremidads. (b) Raio luminoso deslocando-	
	se no meio 2 e refletido pela superfície do meio 1 não sofre mudança de	
	fase. O mesmo ocorre para um pulso de onda refletido em uma corda	
	cuja extremidade apoiada está livre para mover-se. $\ . \ . \ . \ . \ . \ .$	31
2.11	Representação de um dispositivo com uma porta	32
2.12	Representação de um dispositivo com duas portas	33
2.13	Representação do dispositivo casado com (a) duas portas durante medida	
	da porta 1 para porta 2 (b) com duas portas durante a medida da porta	
	2 para porta 1	34
2.14	Representação esquemática do (a) Cabo coaxial com (b) modo de pro-	
	pagação TEM da onda e (c) Guia de onda com (d) modo de propagação	
	TE_{10} da onda	35

2.15	Representação esquemática do modo de propagação TE_{10} da onda em	
	um guia de onda retangular	37
2.16	Fluxograma Resumido do Método NRW	38
2.17	Uma amostra em uma linha de transmissão em interação com um campo	
	elétrico incidente	39
2.18	Esquema ilustrativo do modelo de Lorentz	43
2.19	Representação da interação da radiação com o sistema massa mola de	
	lorentz	43
2.20	Diferentes valores de γ para condições iguais. Valores de γ (a) 0.2 (b) 1	
	e(c) 10 segundos	44
2.21	Absorvedores por casamento de impedância (a) gradual e (b) degrau	46
2.22	(a) Absorvedor piramidal de radiação eletromagnética e (b) Onda inci-	10
	dente sendo atenuada por um material carbonoso	$\overline{47}$
2.23	Absorvedores ressonantes do tipo (a) Salisbury e (b) Jaumann	48
2.20	Absolvedores ressonances do tipo (a) bansbury e (b) saunann	40
3.1	Processos de espalhamento da luz num material. Em (A) espalhamento	
	anti-Stokes, em (B) espalhamento Rayleigh e em (C) espalhamento Ra-	
	man Stokes.	50
3.2	Representação didática do processo de espalhamento Raman	52
3.3	Diagrama do espectrômetro de espalhamento Raman	54
3.4	Espectros Raman dos (a) GGF sem tratamento superficial e (b) HOPG	
	aplicado na superfície.	56
3.5	Espectro Raman de diferentes regiões do HOPG.	57
3.6	(a) Linhas de contorno em 2D da energia do grafite (b) Linhas de contorno	
	em 2D e superfície em 3D da energia do grafite.	58
3.7	Foto do XPS modelo Axis ultra dld marca Kratos	62
3.8	Foto do VNA da Agilente modelo N5232A	65
3.9	Representação esquemática dos conjuntos de guias do kit WR-90	66
3.10	Representação esquemática da calibração por nove passos utilizando o	
	Kit WR-90. (a) Porta 1 (e Porta 2) e Curto (b) Porta 1 (e Porta 2),	
	Offset e Curto (c) Porta 1 (e Porta 2) e Carga (d) Porta 1 (e Porta 2).	
	Offset e Carga e (e) Porta 1. Secão Padrão e Porta 2	68
3.11	Kit wr-90 utilizado para medir (a) Refletividade e (b) Parâmetro S	69
3.12	Exemplo do ajuste do modelo de Lorentz para a amostra com particula-	
	dos de $< 25 \mu$ e concentração de 50% de FC	70
3 13	Fluxograma resumido da influência matemática e física de cada variável	10
0.10	do modelo de Lorentz	71
		11
4.1	Esquema ilustrativo do processo de obtenção das amostras de FC e FCA	
	através da matéria prima PAN têxtil	73

4.2	Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado no processo de	
	deposição por electroless. (1) Amostra, (2) Termômetro (3) Solução (4)	
	Controle da temperatura	78
4.3	Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado no processo de	
	deposição por eletrodeposição. (1) Solução, (2) Suporte para o feltro e	
	(3) Contra eletrodo de platina	79
4.4	Processo de separação dos particulados de FC	80
4.5	Porta amostra utilizada durante o processo de enrijecimento da resina	
	epocast com o carbono pulverizado	81
4.6	Imagem das amostras produzidas com diferentes concentrações e tama-	
	nhos de particulados de FC	81
4.7	Dimensão da amostra e do offset	82
4.8	Ilustração dos possíveis erro na medida durante a obtenção da permissi-	
	vidade e permeabilidade \ldots	83
4.9	(a) Il ustração do processo de cura das amostras com particulados de fibra \hfill	
	de carbono embutidas em resina epóxi e (\mathbf{b}) o sentido de medida no guia	
	de onda \ldots	84
4.10	Fluxograma final da tese com os processos de obtenção das FC e FCA e	
	as amostras absorvedoras e refletoras	85
5.1	Isoterma de nitrogênio do feltro de FCA em 77K	88
5.2	Distribuição dos tamanho do poro por NLDFT	88
5.3	Imagens MEV 5000x das (a) FC and (b) FCA (1- manchas negras and	
	2- ranhuras)	90
5.4	Espectro survey das amostras de FC (linha vermelha) e FCA (linha preta)	91
5.5	Ajuste dos espectros Raman do feltro de FC e FCA	92
5.6	Calculo das relações $\frac{D1}{G}$, $\frac{D1}{G+D1}$ e $\frac{D1}{G+D1+D2}$ pela (a) intensidade e (b) área	94
5.7	Espectro DRX das amostras (a) FC e (b) FCA	95
5.8	Imagens MEV do (a) feltro de FC com ampliação de 1000x e da (b) seção	
	transversão de um fio com ampliação de 10000 x $\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	97
5.9	Medidas da (a) ϵ' e (b) $\epsilon"$ da resina epóxi 50-A1 com espessura de 1,5mm.	99
5.10	Medidas da (a) ϵ ' e (b) ϵ " das amostras de FC com resina epóxi com	
	baixas concentrações e tamanho de particulados variados	.01
5.11	Medida da reflexão para amostras com diferentes tamanhos de particu-	
	lados e baixas concentrações de FC	.03
5.12	Medidas da (a) ϵ' e (b) $\epsilon"$ das amostras de FC com resina epóxi com	
	altas concentrações de FC e tamanho de particulados variados 1	.04

5.13	Representação das amostras com (a) concentração de 25% e particulados $\tilde{125}$ (1)	
	$<25\mu$ m, (b) concentração de 50% e particulados $<25\mu$ m, (c) concentração de 50% de 25% e particulados na faixa de 25 - 53 μ m, (d) concentração de 50%	
	e particulados na faixa de $25 - 53\mu m$ e (e) feltro de FC	. 106
5.14	Ajuste dos dados experimentais da ϵ' (a.c.e.g) and ϵ'' (b.d.f.h) para os	. 100
	conjuntos de amostras produzidos. Sendo, (a) e (b) de particulados < 25	
	μ m com concentração de 50% de FC (c) e (d) < 25 μ m com 25% (e) e	
	(f) $25-53 \mu$ com 50% e $25-53$ com 25% respectivamente	108
5 15	Medida da reflexão para amostras com diferentes tamanhos de particu-	. 100
0.10	lados e altas concentrações	111
5.16	Refletividade calculada para as quatro condições	. 112
5.17	Mapa de tendência da reflexão das amostras de FC pulverizadas em fun-	
	cão da concentração e tamanho de particulado	. 113
5.18	Medidas da (a) permissividade real e imaginária e da (b)refletividade da	
	amostra de FFC embutida em resina epóxi	. 114
5.19	Imagens MEV aumentadas 10000x das amostras de FCA com depósitos	
	de Ni obtidos com electroless (a) 4min, (b) 7min, (c) 10min e eletrode-	
	posição (d) 4min, (e) 7min, (f) 10min. A densidade foi de corrente de	
	$-0.01mA/cm^2$ para todas as amostras produzidas por eletrodeposição.	. 117
5.20	Imagem dos depósitos de níquel sobre os feltros de FCA produzidos com	
	diferentes densidades de corrente	. 117
5.21	Imagens MEV 5000x aumentadas das amostras de FCA com Ni pelo	
	processo de eletrodeposição com densidade de corrente de (a) -0,1, (b)	
	$-0.2 \text{ e} \text{ (c)} -0.225 mA/cm^2$. 118
5.22	Espectros de difração de raios X dos depósitos de Ni sobre FCA obtidos	
	em diferentes densidades de corrente catódica	. 119
5.23	Medida da reflexão para amostras com diferentes condições	. 120
5.24	Medida da reflexão em função da espessura do filme de níquel sobre a ${\rm FC}_{\rm c}$	A121
A 1	Esquema ilustrativo do modelo de Lorentz	142
A.2	Variação do tempo de relaxação γ para (a) tempo baixo e (b) tempos	. 112
	algo, todos com frequência de ressonância em $\omega_c = 10 GHz$. 147
	angle, to use com nequencia de responsancia em ω_0 = recurs	
B.1	Circuito equivalente a uma linha de transmissão com tamanho diferencial	
	$de \bigtriangleup Z \dots \dots$. 149
B.2	Linha de transmissão com tamanho L conectado a uma extremidade por	
_	um gerador e a outra por uma carga (Z_L)	. 152
B.3	Representação esquemática da medida da refletividade para uma amostra	
	qualquer	. 155

C.1	Representação esquemática da medida da refletividade para a amostra
	de Teflon
C.2	Parâmetros-S medidos e calculados da amostras de Teflon com espessura
	de 5mm \ldots
C.3	Absorbância, Refletância e Transmitância da amostras de Teflon com
	espessura de 5mm
C.4	Impedância e Índice de Refração do Teflon
C.5	Coeficiente de Reflexão e Tranmissão
C.6	Permeabilidade real e imaginária
C.7	Permissividade real e imaginária
C.8	Refletividade
D.1	Representação do lote de amostras com (a) concentração variada e ta-
	manho de particulado constante e (b) concentração constante e tamanho
	de particulado variada \hdots
D.2	Medidas da refletividade para as amostras com (a) concentração vari-
	ada e tamanho de particulado constante e (b) concentração constante e
	tamanho de particulado variado $\hfill \ldots $

LISTA DE TABELAS

Pág.

2.1	Frequência de corte para guias de onda retangulares
3.1	Classificação do tamanho do poro com relação a IUPAC 63
3.2	Dimensões e frequência de trabalho para guias de onda retangulares 65
3.3	Cabos coaxiais para conectar VNA ao guia de onda
5.1	Caracteristicas superfíciais da FCA
5.2	Composição elemental de oxigênio e nitrogênio na FC e FCA 91
5.3	Parâmetro utilizados no ajuste do espectro Raman da FC
5.4	Parâmetro utilizados no ajuste do espectro Raman da FCA 93
5.5	Área e Intensidade utilizado para calcular a banda D3
5.6	Tamanho dos cristalitos $l_a \in l_c$ das amostras de FC e FCA $\ldots \ldots \ldots $ 96
5.7	Valores médios da ε ' e ε " para diferentes particulados com baixas con-
	centrações de FC
5.8	Valores médios da ε ' e ε " para diferentes particulados com altas concen-
	trações de FC
5.9	Valores utilizados na realização dos ajustes da $\epsilon'_n(\omega)$ e $\epsilon''_n(\omega)$ das amostras 109
5.10	Parâmetros experimentais utilizados para deposição de níquel sob a FCA
	e a espessura do depósito

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

_	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
_	Fibra de Carbono
—	Fibra de Carbono Ativada
_	Feltro de Fibra de Carbono
—	Feltro de Fibra de Carbono Ativada
_	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
—	Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
—	Onda transversal elétrica com variação em uma direção
_	Radio Detection and Ranging
_	Divisão de Materiais
_	Electromagnetic Interference
—	Grafite de grão fino
—	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
_	Permissividade
—	Parte real da permissividade
_	Parte imaginária da permissividade
—	Permeabilidade
_	Parte real da permeabilidade
—	Parte imaginária da permeabilidade
—	Frequency selective surfaces
—	Microscopia eletrônica de varredura
_	Difratômetria de raios X
—	Método de Brunauer, Emmett, Teller
—	Non Local Density Function Theory
_	Banda Lorenziana próxima de $1350 cm^{-1}$
_	Banda Lorenziana próxima de $1610 cm^{-1}$
_	Banda Gaussiana próxima de $1530 cm^{-1}$
_	Banda Lorenziana próxima de $1200 cm^{-1}$
_	Banda Lorenziana próxima de $1580 cm^{-1}$

LISTA DE SÍMBOLOS

- a primeira contante
- b segunda constante
- ρ densidade de um fluido
- ν viscosidade cinemática
- R_e número de Reynolds
- α constante de Kolmogorov
- k $\ -$ número de onda
- K curtose
- D_0 dimensão de contagem de caixas
- D_1 dimensão de informação
- D_2 dimensão de correlação
- λ_1 expoente de Lyapunov dominante

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Organização da Tese	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Breve História do Eletromagnetismo	7
2.1.1 Materiais condutores, dielétricos e magnéticos	8
2.2 Materiais Carbonosos e suas Propriedades	10
2.3 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética - MARE	11
2.3.1 História do desenvolvimento do MARE	12
2.4 Conceitos Fundamentais de Eletromagnetismo Aplicados à MARE	15
2.4.1 Permissividade e Permeabilidade no Espaço Livre	16
2.4.2 Equações de Maxwell	18
2.4.3 Relações Constitutivas e Características do meio	19
2.5 Conceitos Fundamentais para Caracterização dos Parâmetros Constitu-	
tivos do Material	24
2.5.1 Coeficiente de Transmissão e Reflexão	25
2.5.2 Mudança de Fase em Virtude da Reflexão	30
2.5.3 Parametros S	31
2.5.4 Linha de Transmissão	34
2.5.5 Obtenção dos Parâmetros Constitutivos Através do Método de Nicol-	
son Ross Weir - NRW	37
2.6 Modelo de Lorentz	42
2.6.1 Fatores Históricos	42
2.6.2 Equação do Modelo de Lorentz	43
2.6.3 Frequência de Plasma ω_p	45
2.7 Tipos de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética	45
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO - ESTRUTURAL E	
MORFOLÓGICA	49
3.1 Espectroscopia Raman	49
3.1.1 Equipamento	52
3.1.2 Bandas D, D' e G \ldots	54
3.1.3 Análises do Espectro Raman	58

3.2	Difratômetria de Raios X - DRX	59
3.3	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X - XPS	61
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	63
3.5	Caracterização da Porosidade pelo Métodos de Brunauer, Emmett e Tel-	
	ler - BET	63
3.6	Analisador de Rede Vetorial - VNA	64
3.6.1	Calibração do VNA - Kit WR-90 X11644A	65
3.6.2	Medidas da Reflexão, Permissividade e Permeabilidade	68
3.6.3	Ajuste Modelo de Lorentz	70
4 F	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS - Obtenção das Amostras	73
4.1	Produção da FC e FCA	73
4.1.1	Fibra PAN Têxtil Oxidada	73
4.1.2	Carbonização	75
4.1.3	Processo de Ativação	75
4.2	Deposição de Níquel	76
4.2.1	Limpeza dos Feltros antes da Deposição de Níquel	77
4.2.2	Electroless	77
4.2.3	Eletrodeposição	78
4.3	Produção das amostras pulverizadas em diferente tamanho de particulados $% \left({{{\left({{{\left({{{\left({{{\left({{{{}}}} \right)}} \right.} \right.} \right.} \right)}}}} \right)$	79
4.3.1	Separação dos Particulados	79
4.3.2	Embutimento dos Particulados de Fibra de Carbono em Resina Epóxi .	80
4.3.3	Produção das Amostras Aplicação MARE	82
4.3.4	Medidas das Amostras com Particulados Embutidos em Resina Epóxi $.$	83
4.3.5	Fluxograma Final da Tese	84
5 F	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1	Caracterização Morfológica e Estrutural dos Feltros de FC e FCA	87
5.1.1	Analise da Textura Superficial do feltro de FCA	87
5.1.2	Análise MEV	89
5.1.3	Analises XPS	89
5.1.4	Análise dos espectros Raman	92
5.1.5	Análise DRX	95
5.2	Compósitos à base de FC pulverizada e resina	96
5.2.1	Análise MEV - Pulverizado	97
5.2.2	Análise das Propriedades Eletromagnéticas - Amostras com baixas e	
	altas concentrações de FC	98
5.3	Aplicação MARE com compósito à base de FCA e Ni	115

5.3.1 Análise MEV e DRX	116
5.3.2 $$ Análise das Propriedades Eletromagnéticas - Amostras de FCA com Ni	118
6 CONCLUSÕES	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
APÊNDICE A - ESTUDOS PRELIMINARES PARA O MODELO	
DE LORENTZ	141
A.1 A Velocidade da Luz na Matéria	141
A.1.1 Susceptibilidade Elétrica - χ_e	141
A.1.2 O Modelo de Lorentz - Sem Amortecimento \hdots	142
A.1.3 O Modelo de Lorentz - Com Amortecimento	144
APÊNDICE B - ESTUDOS PRELIMINARES DA IMPEDÂNCIA	
NA LINHA DE TRANSMISSÃO	149
B.1 Equação da Linha de Transmissão	149
B.1.1 Propagação de Onda na Linha de Transmissão	150
B.1.2 Impedância da Linha de Transmissão	151
B.1.3 Coeficiente de Reflexão	152
B.1.4 Impedância da Onda para um Meio Sem Perdas	153
APÊNDICE C - NRW APLICADO AO TEFLON	157
C.1 Rotina de Cálculo	157
APÊNDICE D - ABSORVEDORES MULTICAMADAS	165
D.1 Absorvedor Multicamadas	165
ANEXO A - TRABALHOS EM CONGRESSOS	167
ANEXO B - ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS	169
ANEXO C - RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM	
ANAIS DE CONGRESSOS	171
ANEXO D - NORMAS TÉCNICAS	173

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE)¹ têm despertado grande interesse da comunidade científica, devido a fatores associados às crescentes exigências das legislações governamentais no controle de níveis de radiação eletromagnética espúria emitida por equipamentos eletrônicos, às normas industriais de compatibilidade e interferência eletromagnética envolvendo as indústrias de equipamentos eletro-eletrônicos de telecomunicações e a demanda da sociedade pelo aumento da confiabilidade de equipamentos eletrônicos (NOHARA, 2003; PAULA, 2010; DIAS, 2005).

O desenvolvimento e a pesquisa de MARE se concentram principalmente em países como a Grã-Bretanha, Estados Unidos, Itália, Japão, França, Rússia e Alemanha. No entanto, o Brasil vem buscando autonomia na tecnologia de obtenção desses materiais, uma vez que seu acesso é limitado por estar diretamente vinculado à estratégia militar e de segurança nacional (NOHARA, 2003). Contudo, o Brasil faz parte dos países integrantes da MTCR (Missile Treated Control Regime)². Como ultimamente o uso de radiação eletromagnética vem se tornando frequente, em decorrência dos avanços tecnológicos nos setores civis e militares, tais como, os setores de telefonia celular, antenas de transmissão e recepção (sistemas de comunicação), de defesa e segurança empregadas em aeronaves, navios, comunicação entre satélites e atividades de pesquisa e desenvolvimento, vêm se expandindo na pesquisa e tecnologia de novos materiais que possuam características de absorver ou blindar a radiação incidente, proporcionando assim avanços significativos nas áreas de eletroeletrônica, nuclear, espacial, aeronáutica e naval (M., 2010; REZENDE et al., 2000). Além disso, a área da saúde tem se beneficiado da faixa de frequência de 3,1-10,6GHz, conhecida como ultra wideband UWB, principalmente para formações de imagens cardíacas, imagens de obstetrícias e monitoramento dos sinais vitais do corpo humano (PAN, 2007).

A exploração do MARE no setor militar começou na década de 30, brevemente após o desenvolvimento dos radares. O projeto iniciou-se incorporando materiais com diferentes mecanismos de absorção e utilizando os princípios da física óptica para otimizar a absorção da radiação eletromagnética em amplas faixas de frequência.

¹MARE - O leitor irá se deparar com restrições de alguns artigos como dos países citados acima. Para procurar artigos relacionados a MARE, procure como"Radar Absorbing Materials - RAW"

²MTCR - É uma política informal que busca limitar a proliferação de mísseis e tecnologia de mísseis que possam causar destruição em massa (Resolução 1540/ONU). O regime foi formada em 1987 pelos países do G7 industrializados (Canadá, França, Alemanha, Itália, Japão, Reino Unido e Estados Unidos). O Brasil aderiu o regime em 1995.

Os absorvedores foram produzidos com muitas características diferentes, tais como, formatos, espessura, multicamadas e revestimentos individuais (SAVILLE, 2005). Os primeiros indícios de aplicações nessa área ocorreram pouco antes da Segunda Guerra Mundial, quando os alemães reduziram a seção reta radar (do inglês, Radar cross section - RCS) de periscópios submarino, resultando em dois tipos de materiais desenvolvidos para este propósito. O primeiro obtido com borracha dopada magneticamente, que atenuava a radiação incidente em torno de 3GHz. O segundo projeto foi desenvolvido com materiais multicamadas de diferente espessura, com aproximadamente três polegadas, sendo que as camadas aumentavam gradativamente a condutividade, diminuindo assim, a resistividade. Este tipo de absorvedor, denominado de Absorvedor Jauman, são comercializados até hoje (JOHNSON, 1992). Em contra partida com o desenvolvimento dos alemãs, os norte-americanos também não ficaram para trás, e desenvolveram um material absorvedor, que consistia de materiais condutivos como alumínio e cobre ou materiais ferromagnéticos embutidos em matrizes não condutivas, como, plásticos, borrachas e resina. A mistura resultante era obtida em camadas finas posicionadas em estruturas híbridas, com orientações contrárias, em zero e noventa graus, para minimizar a anisotropia. Recentemente, a marinha dos Estados Unidos mediu a eficácia tática contra mísseis inimigos através do potencial das fibras de carbono (FC) aplicadas a MARE, ao se testar o Pandarra Foq o qual emitia nuvens artificiais de FC para a absorção de radiação eletromagnética dos radares inimigos. Os resultados obtidos mostraram grande eficácia na absorção e espalhamento das ondas dos radares, não só para o primeiro navio utilizado, mas também para aqueles que estavam em sua proximidade (COMPOSITE MANUFACTURING, 2014).

Os Materiais carbonosos, óxidos cerâmicos, ferromagnéticos e polímeros condutores são tradicionalmente MARE, usados como centros absorvedores de radiação indesejada. No entanto, as utilizações destes centros absorvedores apresentam como principais desvantagens o peso e o volume ocupado pelo material absorvedor final. As FC são um dos reforços mais utilizados para aumentar a rigidez e resistência de materiais compósitos leves, comumente utilizados em aeronaves. As FC geralmente se refere a uma variedade de produtos filamentares compostos por mais de 90% de carbono e filamentos de 5 a 15μ m de diâmetro, produzido pela pirólise da poliacrilonitrila (PAN), piche ou rayon (LUBIN, 1982). O motivo pelo qual as FC são muito utilizadas em materiais compósitos, é devido a sua resistência mecânica, alta condutividade térmica e elétrica, baixo coeficiente de expansão térmico e leveza (HUA et al., 2011). Por este motivo, os MAREs baseados em FC têm sido explorados para melhorar as propriedades de absorção e peso em aeronaves, uma vez que as FC são conhecidas por sua baixa massa específica, que facilita as aplicações no setor aeroespacial.

Por esse motivo, muitas pesquisas foram realizadas com o carbono em suas diferentes formas alotrópicas para produção dos MAREs, sejam em forma de fibras de carbono ativada (ZANG et al., 2015), telas de feltro de fibra de carbono com formatos retangulares (CAO et al., 2015), particulados dispersos em uma matriz (DANG et al., 2003), depósito de óxido de cobalto (LIU et al., 2011), particulados de níquel cobertas por camada de carbono (HUANG et al., 2016), micro-estruturas carbonosas com formatos piramidais (VENKATACHALAM et al., 2017). Outros materiais de grande interesse para aplicação MARE são fibras de carbono ativadas (FCA) (ZOU et al., 2011), que estão se tornando objeto de estudo para aplicações MARE, devido sua grande área superficial e porosidade. Assim como as FC apresentam ótimas propriedades, como, baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica e elétrica e leveza. Deste modo, processo de ativação da FC é uma etapa importante para aplicações MARE devido ao aumento de irregularidades na superfície (poros), possibilitando assim, diferentes interações da radiação com a material, de forma que existam possíveis espalhamentos em angulações diferentes fazendo com que a onda se atenue dentro do material. Sem contar que, as FCA apresentam poros em sua superfície, o que melhora a aderência dos filmes metálicos, tais como, o níquel, depositados em sua superfície. Além disso, outro material de extrema importância tanto para aplicações MARE quanto para blinedagem eletromagnética de dispostivos (do inglês, *Electromagnetic Interference* - EMI), são as fibras de carbono ativada revestidas com filme níquel (FCAN), devido a boa aderência do níquel (Ni) sobre a FCA e também pelo aumento da condutividade do compósito. Estas características também tornam a FCAN tecnologias de grande importância para as indústrias automotivas, telefonias, computadores portáteis e militares (PIEROZYNSKI, 2012). Essas características das FC e FCA atraíram à atenção de grupos de pesquisas na preparação de materiais compósitos aplicados a MARE, tanto pela importância científica, no entendimento de novos fenômenos atrelados a estes materiais mistos (SAVILLE, 2005; CHAND, 2000; CHANG et al., 2001; BAKLANOVA et al., 2006), como pelo potencial em aplicações tecnológicas voltadas ao MARE.

Devido ao grande potencial das fibras de carbono na setor aeroespacial e aeronáutico, este trabalho tem como objetivo produzir e estudar um compósito de baixo custo à base de fibra de carbono que seja capaz de atenuar ou refletir a radiação eletromagnética dento da faixa de frequência de 8,2-12,4GHz. Logo, para a produção da FC e FCA de baixo custo foi escolhido a matéria prima poliacrilonitrila (PAN) têxtil. Para estudar as diferenças morfológicas e estruturais entre as FCs e FCAs foram utilizadas as técnicas: espectroscopia Raman, difratometria de raios x (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já para avaliar as propriedades eletromagnéticas das amostras foi utilizado um analisador de redes vetorial (VNA) acoplado a um guia de onda retangular banda X, capaz de varrer a faixa de frequência de 8,2-12,4GHz. Assim, esta tese seguiu duas linhas de pesquisa que se diferenciam pelos seus dois extremos: absorção e reflexão da radiação eletromagnética. A primeira linha é voltada para a produção de um material que absorva toda a onda incidente. Já a segunda, um material capaz de refletir toda radiação incidente. Na busca por um material absorvedor, as fibras foram pulverizadas e separadas em diferentes tamanhos de particulados para a produção de um compósito à base de FC e resina epóxi, contendo diferentes tamanho de particulados de FC e diferentes concentrações em massa de FC. Os particulados foram separados em tamanhos de $<25\mu$ m, $25-53\mu$ m e $53-63\mu$ m, já as concentrações estudadas foram de 5, 15, 25 e 50%. Para a obtenção do material refletor foi utilizado a FCA na forma de feltro como substrato para deposição de níquel. Inicialmente foi realizado um estudo morfológico comparativo entre duas técnicas de deposição; electroless (deposição instantânea) e eletrodeposição.

1.1 Organização da Tese

Os capítulos restantes desta dissertação estão organizados da seguinte maneira:

- Capítulo 2: Revisão Bibliográfica feita na literatura sobre MARE, contendo fatores históricos, estudo da interação radiação matéria, mecanismos de absorção e reflexão da onda eletromagnética, estudo dos materiais dielétrico e magnéticos e métodos de caracterização para MARE.
- Capítulo 3: Explicação das técnicas empregadas nas amostras, como: caracterização morfológica, estrutural e eletromagnética
- Capítulo 4: Procedimentos experimentais para a obtenção das FC e FCA a partir da fibra PAN têxtil oxidada, processo de carbonização, processo de ativação física e química, deposição de níquel via electroless e eletrodeposição e metodologia utilizada para a fabricação dos corpos de prova.
- Capítulo 5: São apresentados os resultados e discussões das caracterizações morfológicas, estruturais e eletromagnéticas das fibra de carbono, fibra de carbono ativada, fibras pulverizadas embutidas em resina epóxi e fibra de carbono ativadas com filme metálico de níquel
• Capítulo 6: Conclusão da tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve História do Eletromagnetismo

A história do eletromagnetismo pode ser divida em duas eras: clássica e moderna. Na clássica, as leis fundamentais da eletricidade e do magnetismo estevam sendo descobertas e formuladas. Já na era moderna foi fundamental na produção de dispositivos eletrônicos, tais como o diodo, transistor, circuito integrado, laser, leitor de código de barra, telefone celular e forno de micro-ondas (ULABY, 2004; YOUNG, 2008).

A era clássica iniciou-se na Grécia, por volta de 2800 anos atrás, onde foi observado a força magnética de minerais de magnetita. Foi também um grego, Thales de Miletus, quem primeiro escreveu sobre o que nós chamamos hoje de eletricidade: ele descreveu que alguns objetos mais leves eram atraídos quando certos objetos eram friccionados entre sí. É importante salientar que o termo "eletricidade" foi utilizado pela primeira vez por volta de 1600 em uma dissertação de William Gilbert, que descrevia forças atrativas geradas por fricção (ULABY, 2004).

Aproximadamente cem anos depois, em 1733, Charles-François du Fay mencionou que existiriam dois tipos de "fluídos", um positivo e outro negativo, que poderiam se repelir ou se atrair entre si, é o que chamamos hoje de cargas elétricas. Em outubro de 1734 Ewald Georg von Kleist descobriu que cargas poderiam ser armazenada, conectando um gerador de alta tensão eletrostática com um fio numa jarra de vidro com água, que estava em sua mão. No ano seguinte, o físico holandês Pieter Van Musschenbroek inventou o capacitor, que foi nomeado de Jarra de Leiden (KEITH-LEY, 1999). Pouco tempo depois, Benjamin Franklin começou a explorar sobre o fenômeno da eletricidade após ouvir falar sobre a Jarra de Leiden. Benjamin demonstrou que a luz era uma forma de eletricidade (YOUNG, 2008). Ele transferiu cargas elétricas de uma nuvem para uma jarra de Liden através de uma pipa de seda voando em meio a uma tempestade. Em 1785, Charles-Augustin de Coulomb, formulou matematicamente a força elétrica entre duas cargas através de uma balança de torção, comprovou também que dependendo das cargas, poderia haver uma atração ou repulsão entre si (ULABY, 2004).

O ano de 1800 foi concebido ao desenvolvimento da primeira bateria elétrica de Alessandro Volta, e 1820 foi um ano significante para as descobertas do magnetismo induzido por correntes elétricas. Esses conhecimentos foram muito úteis a Joseph Henry, quem desenvolveu os primeiros eletroímãs e motores elétricos. Pouco tempo depois, Michael Faraday construiu o primeiro gerador elétrico. Faraday, demonstruu que a variação de um campo magnético induzia um campo elétrico. A relação inversa, que um campo elétrico variado induzia um campo magnético, foi proposto pela primeira vez por James Clerk Maxwell em 1864, que depois incorporou em suas quatro equações famosas, conhecidas como as equações de Maxwell. As Equações de Maxwell representam a fundamentação clássica da teoria eletromagnética (ULABY, 2004).

A teoria de Maxwell, que prevê a existência da onda eletromagnética, não foi totalmente aceita pela comunidade científica da época, não até ser verificada experimentalmente através de ondas de rádio pelo Heinrich Hertz em 1880. O raio X, outro membro da família do eletromagnetismo, foi descoberto em 1895 por Wilhelm Rontgen. Na mesma década, Nikola Tesla foi o primeiro a desenvolver o motor ac (corrente alternada), considerado o maior avanço em comparação com os motores dc (corrente contínua) (ULABY, 2004).

Apesar do avanço do século 19 com relação a compreensão da eletricidade e magnetismo e do sucesso de colocá-los em prática, foi em 1897 que o portador fundamental da carga elétrica foi identificado e suas propriedades quantificadas por Joseph Thomson. Mais tarde, a habilidade de um material ejetar elétrons através da energia da onda eletromagnética incidente sobre a matéria, ficou conhecida como efeito fotoelétrico. Para explicar este efeito, Albert Einstein adotou o conceito quântico de energia, que foi desenvolvido poucos anos antes por Max Planck em sua formulação da teoria quântica da matéria. Ao fazê-lo, Einstein simbolizou-se como a ponte entre as eras clássicas e modernas do eletromagnetismo (ULABY, 2004).

2.1.1 Materiais condutores, dielétricos e magnéticos

Os materiais são divididos em três classes básicas: condutores, dielétricos e magnéticos (YOUNG, 2008). De um modo geral, a condutividade está relacionada com os elétrons ligados a última camada da eletrosfera, fazendo com que possam ou não serem compartilhados com todos os átomos da superfície do material. Nos condutores, as últimas camadas eletrônicas não são totalmente preenchidas, fazendo com que os elétrons nessas camadas se tornem mais fracamente ligados ao átomo, que faz com que esses elétrons possam ser compartilhados por outros átomos da rede cristalina. Já no caso dos átomos que apresentam a última camada da eletrosfera mais preenchida, esses elétrons são mais difíceis de serem compartilhados devido a forte ligação com o núcleo atômico, permanecendo praticamente presos ao átomo, que são os casos dos materiais dielétricos. Desse modo, quando um campo elétrico externo é aplicado num material condutor, os elétrons podem migrar de posição, originando a chamada corrente elétrica (ALLEN, 2009; GRIFFITHS, 2014). Em contra partida, um material dielétrico exposto a um campo elétrico externo não apresentará uma resistência a produzir uma corrente elétrica, porque os elétrons estão mais fortemente ligados ao núcleo atômico, esses materiais também são chamados de isolantes (ALLEN, 2009; GRIFFITHS, 2014). Por ultimo, existe outra classificação de materiais, chamados de magnéticos, que ainda são divididos em três subclasses: paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos. No primeiro grupo, considera-se um sólido formado por átomos com um spin diferente de zero, mas os domínios magnéticos estão orientados aleatoriamente (Figura 2.1 (a)). Portanto, o material não apresenta propriedades magnéticas, a não ser na presença de um campo magnético externo. Esse campo magnético induzido pela presença do campo externo terá sempre o mesmo sentido do campo externo (Figura 2.1 (b)). No segundo, o processo é similar, mas desta vez apresenta sentido de magnetização oposto ao do campo aplicado (Figura 2.1 (c)). O ultimo grupo apresenta uma peculiaridade de produzirem um campo magnético mesmo na ausência de um campo magnético externo, um fenômeno conhecido como magnetismo espontâneo, é o caso do níquel, ferro, cobalto, gadolínio e disprósio (ALLEN, 2009; GRIFFITHS, 2014).

Figura 2.1 - Material em três condições diferentes (a) paramagnético ou diamagnético na ausência de um campo magnético externo, (b) material paramagnético exposto a um campo magnético externo e (c) material diamagnético exposto a um campo magnético externo.



Fonte: Produção do autor.

2.2 Materiais Carbonosos e suas Propriedades

Materiais carbonosos e compósitos que contenham carbono são bem conhecidos por suas aplicações estruturais, tais como, estruturas aeroespaciais, freios de aeronaves, concretos estruturais e lubrificantes (CHUNG, 2004). Esse materiais também são conhecidos por aplicações térmicas, que está relacionado com isolantes e condutores térmicos; aplicações ambientais, que envolve FCA e aplicações biomédicas, implantes. Todavia, existem as aplicações elétricas dos materiais carbonoso, que não são tão conhecidas como as mencionadas até aqui. As aplicações elétricas para os materiais carbonosos incluem: condutores, eletrodos, refletores eletromagnéticos, condutores térmicos, termoeletricidade, sensores e dispositivos eletrônicos.

Em materiais carbonosos, a condutividade elétrica costuma ser maior nas ligações carbono-carbono, que são ligações covalentes. Essa propriedade é devido as ligações serem covalentes, fazendo com que o material tenha alta condutividade elétrica nos planos hexagonais. Contudo, o mesmo já não é visto nas ligações que estão fora desses planos. Fora dos planos hexagonais as ligações são de Van der Waals (Figura 2.2), diminuindo assim a condutividade elétrica em outras direções que não sejam desses planos. Portanto, a condutividade elétrica dos materiais carbonoso depende da organização e orientação das camadas de carbono (KINOSHITA et al., 1988; LAHAYE et al., 1984). O grau de organização de um material carbonos pode ser aumentado por tratamento térmico, ou seja, quanto maior a temperatura maior é a grafitização do material, o que resulta em um melhor alinhamento dos planos hexagonais (é o caso das fibras de carbono e grafite).

O carbono também é conhecido por ser um bom refletor de radiação eletromagnética. Essa propriedade é de grande interesse na aplicação de blindagem de ondas eletromagnéticas (*EMI*, dô inglês - Electromagnetic Interference) e para guiar radiação. A propriedade de reflexão de materiais carbonosos é relevante nas frequências de microondas e ondas de rádio. Também é importante ressaltar o conceito de EMI, pode ser usado tanto para absorção da onda como para reflexão, em ambos os casos tem por finalidade impedir a passagem da radiação. O mecanismo primário da EMI é normalmente a reflexão. Para refletir a radiação é necessário que o material apresente cargas livre (elétrons ou buracos) que possam interagir com o campo eletromagnético da radiação. Como resultado disso, materiais refletores tendem a ser eletricamente condutores, embora não seja necessário ter uma condutividade alta como a dos metais, um exemplo disso é o próprio carbono. Por exemplo, uma resistividade volumétrica de $1\Omega.cm$ é suficiente. Embora a condutividade seja um ponto primordial para a reflexão da onda, é importante que haja percolação do material condutor, de forma que crie caminhos. Contudo, a reflexão em materiais condutores poderá existir mesmo sem percolação, porém ela aumenta a reflexão (CHUNG, 2004). Ainda sim, materiais metálicos são de longe os melhores materiais para EMI por reflexão. No entanto, esses materiais apresentam geralmente um peso elevado, o que faz com que materiais carbonosos não sejam totalmente dispensados.



Figura 2.2 - Estrutura cristalina do grafite

Fonte: Produção do autor.

2.3 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética - MARE

Os MARE são constituídos de materiais dielétricos e ou magnéticos, que quando processados de maneira conveniente promovem alta perda de energia em determinadas faixas de frequência. Os absorvedores podem ser obtidos em diversas formas e estruturas, tais como, estruturas piramidais, multicamadas e camadas únicas. São aplicados em diversas industrias, tais como; aeroespaciais, militares, comunicação automotiva. No entanto, para o desenvolvimento destas áreas, é necessário estudar os materiais que apresentem propriedades para absorver ou refletir a radiação eletromagnética. Os materiais carbonosos, óxidos cerâmicos, ferromagnéticos e polímeros condutores são tradicionalmente MARE, usados como centros absorvedores de radiação indesejada.

Os MAREs são caracterizados pela sua capacidade de converter a onda eletromagnética em energia térmica. De tal forma, que a permissividade elétrica (ϵ) e a permeabilidade magnética (μ) são parâmetros relacionados com as propriedades elétricas e magnéticas do material, e que por sua vez estão diretamente relacionadas com a interação da onda com a matéria. Quando uma onda eletromagnética propaga-se num meio, o campo elétrico desta onda polariza o material. Entretanto, quando um material apresenta perdas, ou seja, tem condutividade não nula, surge um atraso entre o campo elétrico e a polarização do meio. O nível das perdas depende da diferença entre a fase do campo elétrico e da polarização. Esses materiais são classificados em dois tipos dependendo da interação com a onda. (I) Materiais com perdas dielétricas, apresentam interação com o campo elétrico da onda; (II) materiais com perdas magnéticas, apresentam interação com o campo magnético da onda. Contudo, essas características apresentadas são propriedades intrínsecas dos materiais, ainda existem características a respeito da geometria do material que também influenciam na atenuação da onda, como: (I) características irregulares na superfície da amostra (poros), (II) distribuição dos particulados e (III) tamanho destes particulados (HASHSISH, 2002).

2.3.1 História do desenvolvimento do MARE

O desenvolvimento do MARE já foi revisado e publicado em vários trabalhos (SA-VILLE, 2005; SEVERIN, 1964; RAGUIN; MORRIS, 1993; VINOY; JHA, 1995; PETROV; GAGULIN, 2001; LEDERER, 1986) e livros (RUCK et al., 1970; VINOY; JHA, 1996). O interesse sobre MARE iniciou-se por volta de 1930, pouco tempo depois da invenção do radar. Os absorvedores foram pesquisados com diversos materiais que apresentavam diferentes mecanismos de perda e diferentes formados, variando de espessas estruturas piramidais, múltiplas camadas e camadas únicas. Os MAREs vêm sendo muito utilizado no comercio em câmaras anecoicas e revestimento para reduzir sinais refletidos de edifícios e superestruturas próximas de instalações de radar. Com o crescente desenvolvimento de tecnologias de comunicações atuais que utilizando a frequência de microondas faz com que os MAREs apresentem alta demanda nos tempos atuais. Em seguida serão ilustrados os dispositivos, materiais e estruturas que vêm sendo usados em MARE. As pesquisas sobre MARE começaram entorno de 1930, sendo em 1936 a primeira patente produzida na Holanda (SAVILLE, 2005). Este absorvedor era um quarto de onda, era do tipo ressonador e era feito de negro de fumo *(carbon black)* com dióxido de titânio.

Durante a segunda guerra mundial, a Alemanha, preocupada-se com a camuflagem de radares para submarino, desenvolvendo então um "pegajoso" material, era uma espécie de borracha com pó de ferro carbonílico. O material tinha 0,3 polegadas de espessura e era capaz de ressonar na frequência de até 3GHz, ocasionando uma atenuação nesta frequência. Eles também produziram o chamado absorvedor Jaumann, que é um dispositivo resistivo com multicamadas (KNOTT et al., 1993; SHEPELEV; OTTENS, 2015). Já esse dispositivo tinha aproximadamente 3 polegadas de espessura e sua resistência elétrica diminuía exponencialmente quando analisada da parte da frente para o final e era capaz de diminuir a refletividade em -20dB para a faixa de frequência de 2-15GHz. Durante este período, a América, guiada pelo pesquisador Halpern do laboratório de radiação do MIT desenvolveu um material conhecido como tinta anti-radar Halpern (do inglês - Halpern Anti Radiation Paint - HARP) (SECRET PROJECTS, 2017). A versão aérea, conhecida como MX-410, tinha uma espessura de 0,025 polegadas e apresentavam ressonância na banda-X. O material tinha como base um dielétrico com permissividade elevada devido os particulados de alumínio em forma de disco distribuídos, os quais eram suspensos numa matriz de borracha e negro de fumo. Esse material era capaz de diminuir a refletividade em 15-20dB. Em 1940, foi inventado o "Salisbury screen" pelo engenheiro americano Winfield Salisbury¹ (MUNK, 2000a). Esse material foi desenvolvido com aproximadamente 25% de largura de banda na ressonância. Outro projeto de absorção que surgiu foram longas estruturas piramidais cobertas pelo material "Salisbury Screen". As múltiplas reflexões resultavam em uma atenuação gradativa da radiação (LUDWIG, 1967).

O período pós-guerra (1945-1950) foi caracterizado pelo desenvolvimento de absorvedores de banda larga utilizando formas geométricas pontiagudas que produziam ótima atenuação para o material absorvedor. Esses materiais descritos anteriormente foram aplicados em câmaras anecoicas² (KNOTT et al., 1993). Os materiais mais uti-

 $^{^1\}mathrm{A}$ patente do material "Salisbury Scren" foi mantido sob segurança máxima pelos Estados Unidos da América.

²Uma câmara anecoica é uma sala projetada para conter reflexões, tanto de ondas sonoras quanto eletromagnéticas. Elas também são isoladas de fontes externas de ruído. A combinação de ambos os aspectos significa que elas simulam um espaço aberto de dimensão infinita, que é uma característica útil quando influências externas podem interferir nos resultados. Recentemente, salas projetadas para reduzir a reflexão e o ruído externo em rádio frequência tem sido utilizadas para

lizados para atenuação de micro-ondas, incluem: a fuligem (negro de fumo), grafite, óxido de ferro, ferro pulverizado, alumínio, cobre, níquel, ferritas e cerâmicas em geral (SAVILLE, 2005; KNOTT et al., 1993; HUANG et al., 2016; HUA et al., 2011; CHUNG, 2000; CHUNG, 2004).

Por volta de 1960, as pesquisas em dispositivos de circuitos analógicos foram iniciadas por Severin e Meyer (SAVILLE, 2005; SEVERIN, 1964). O termo circuito analógico veio do uso da teórica de circuitos elétricos para representar os componentes/processos que ocorrem em absorvedores, desse modo aperfeiçoando-se o modelo de refletividade conhecido na época (veja a Figura 2.5). Essa técnica foi adaptada dos programas de pesquisas em absorvedores acústicos. Severin e Meyer realizaram vários experimentos em absorção com base nessa teoria, que fez com que iniciasse um novo campo de pesquisa em superfícies seletivas em frequência (do inglês, *frequency selective surfaces-FSS*) (MUNK, 2000b). O FSS é um filtro bidimensional que exibe as propriedades de reflexão e transmissão como qualquer outro material. Contudo devido suas estruturas bidimensionais esse material é capaz de filtrar pequenas faixas de frequência (LI et al., 2012).

Nos anos 60 e 70 continuaram os trabalhos com circuito analógico e já naquela época os absorvedores em forma piramidal eram utilizados para revestir câmaras anecoicas, alcançando uma atenuaão de -60dB. O controle da fabricação das camadas de Jaumann foram demonstradas por impressão em tela (SAVILLE, 2005), e os absorvedores foram fabricados em forma esponjosa, em forma de estruturas em rede, estruturas tricotadas, favo de mel (do inglês, *honeycomb*), tintas com particulados, fibra de carbono ou até ligas de níquel e crómio (KNOTT et al., 1993; SAVILLE, 2005).

Nos anos de 1980, o designer dos absorvedores foi melhorado graças as técnicas de otimização (FANTE; MCCORMACK, 1988; TOIT; CLOETE, 1989). A melhoria da banda larga dos absorvedores Jaumann foram avaliada utilizando camadas de diferentes resistividades para atingir uma largura máxima (CAO et al., 1998). Computadores e modelos de linha de transmissão foram utilizados para calcular a refletividade dos materiais (LEDERER, 1986). Estudos demonstraram que os materiais de superfície seletiva em frequência também poderiam ser representados por circuitos, através do modelo de linha de transmissão (LEDERER, 1986). Os materiais com circuitos analógicos foram projetados e os espalhamentos dos materiais foram analisados com base no teorema de Floquet (KASEVICH; BRODERICK, 1993). Inclusões helicoidais melhoravam a absorção da radiação, logo as pesquisas no desenvolvimento de mate-

testar antenas, radares ou interferência eletromagnética (WIKIPÉDIA, 2017a)

riais quirais estava começando a crescer (SAVILLE, 2005). Misturas de teorias foram utilizadas para calcular a permissividade e permeabilidade dos materiais. Nessa crescente área de absorção da radiação, os polímeros condutores apresentavam grande potencial MARE.

Dos anos 1990 a 2000 foram desenvolvidos mais técnicas de otimização para as estruturas Jaumann incluindo a melhoria dos algorítimos para cálculos das propriedades dos MARE. Os circuitos analógicos e as superfícies seletivas em frequência continuam crescendo na literatura (LEDERER, 1986; SAVILLE, 2005; KASEVICH; BRODERICK, 1993; CHAKRAVARTY et al., 2002; DIAZ; III, 2003; SIMOVSKI et al., 2000). Os polímeros condutores e os compósitos continuaram sendo utilizados para produção de dispositivos. Essa época também foi marcada pelo aparecimento de uma nova classe de absorvedores, os chamados MAREs dinâmicos (do inglês, *dynamic RAM*), que mantinham sua raiz com os polímeros condutores (CHAMBERS, 1996; CHAMBERS; TENNANT, 1996; CHAMBERS, 1997). Essa nova classe de absorvedor era capaz de ajustar a frequência de absorção desejada através de elementos resistivos e capacitivos no material.

Nos dias de hoje, os MAREs têm recebido grande atenção das indústrias e centros de pesquisas acadêmicos, devido às suas aplicações nas mais diversas áreas: militar, aeronáutica, aeroespacial e de telecomunicação (HONG et al., 2015; CAO et al., 2015; HONGFEI et al., 2015) devido ao avanço da tecnológica de telecomunicação, que tem aumentado com a utilização de satélites pelas nações, o que fez com que outras faixa de frequência fossem vistas com maior interesse pelos fabricantes e estudiosos de MAREs. Ainda sim, nas áreas aeronáutica e militar, os MAREs têm sido amplamente estudados nas faixas de frequência de 8-12 GHz. No entanto, outras faixas de frequências, tais como, Banda-Ku (12-18GHz), Banda-K (18-26,5GHz) e Banda-Ka (26,5-40GHz) tem sido também estudadas (AFGHAHI et al., 2016). As bandas-K são amplamente utilizadas para comunicações de satélites e áreas civis (sensores wireless), mas também são aplicadas nas áreas militares e aeronáutica, como, radares (em especial, radar anticolisão) e aviões militares, o que permite diversas aplicações voltadas para MARE (HONGFEI et al., 2015; TAKACS et al., 2014; AFGHAHI et al., 2017; AFGHAHI et al., 2006; LIU et al., 2009; WEI et al., 2012).

2.4 Conceitos Fundamentais de Eletromagnetismo Aplicados à MARE

Nesta seção, serão introduzidas as equações de Maxwell em suas diferentes formas, que serão necessárias para a compreensão do programa. Essas equações são a base para entender como a onda eletromagnética se propaga em diferentes meios. Os meios estudados para a propagação da onda serão os casos mais comuns, como: espaço livre (*free space*), meio homogêneo e não homoegêneo.

A propagação da onda através de um meio material é governada pelas propriedades intrínsecas do meio: permissividade, permeabilidade e condutividade. Essas propriedades intrínsecas são determinante na classificação de um material MARE dielétrico e magnético, que possibilita explicar as várias propriedades do meio em termos desses parâmetros (isotropia, linearidade, reciprocidade etc).

2.4.1 Permissividade e Permeabilidade no Espaço Livre

A permissividade ³ (ϵ) é uma medida de como um campo elétrico afeta, e é afetado por um meio dielétrico (ALLEN, 2009; GRIFFITHS, 2014). A permissividade de um meio é descrita como a quantidade de fluxo que é gerada por unidade de carga neste meio, a qual no sistema internacional de unidades, a permissividade é medida em Faraday por metro $\frac{F}{m}$. Uma maior quantidade de fluxo elétrico irá existir em um meio com baixa permissividade devido ao efeito de polarização. No vácuo, a permissividade (ϵ_{\circ}) apresenta um valor de:

$$\epsilon_{\circ} \approx 8,85.10^{-12} \frac{F}{m} \tag{2.1}$$

Pode-se dizer que a permeabilidade μ é uma versão magnética da permissividade, diferenciando por ser uma medida de como um campo magnético afeta, e é afetado por um meio magnético. Assim o grau de magnetização de um material é obtido em resposta a um campo magnético aplicado. De acordo com o sistema internacional de unidades, sua unidade de medida é henry por metro $\left(\frac{H}{m}\right)$, ou equivalente a newton por amperes ao quadrado $\left(\frac{N}{A^2}\right)$. A permeabilidade no vácuo (μ_{\circ}) apresenta um valor de:

$$\mu_{\circ} \approx 1,25.10^{-6} \frac{H}{m}$$
 (2.2)

Ao contrário da permissividade e permeabilidade no vácuo, a resposta dos materiais a um campo externo geralmente depende da frequência, temperatura, pressão, umidade, estrutura molecular do material e entre outros fatores (NOHARA, 2003; HIEBEL, 2007; ULABY, 2004). Logo, essas dependências refletem no fato de que a polarização de um material não responde instantaneamente a um campo aplicado.

³A permissividade também é chamada de constante dielétrica

Isso geralmente implica que o material tem uma frequência de ressonância diferente da onda incidente, causando uma diferença de fase. Por esta razão, essas propriedades são muitas vezes tratadas como uma função complexa da frequência (angular) ω do campo aplicado.

Figura 2.3 - Campo elétrico aplicado no vácuo (ϵ_{\circ}) onde se encontra um material com propriedades elétricas (a) $\epsilon = \epsilon_{\circ}$, (b) $\epsilon > \epsilon_{\circ}$ e (c) $\epsilon < 0$



Fonte: Produção do autor.

Por exemplo, na Figura 2.3, é aplicado um campo elétrico num material (ϵ) , o material apresenta três propriedades dielétricas diferentes; (a) $\epsilon = \epsilon_{\circ}$, (b) $\epsilon > \epsilon_{\circ}$ e (c) $\epsilon < 0$. Quando a permissividade do material for igual do meio, as linhas de campo elétrico não irão sofrer interação com o material. No entanto, quando a permissividade do material for maior do que a do meio em que as linhas de campo incidem, as linhas de campo elétrico sofrem uma interação com o material. Já no

ultimo caso, quando o material apresentar uma permissividade negativa, as linhas de campo tende a contornar o objeto, fazendo com que não haja interação com a parte interna do objeto (SUN et al., 2012; GIOVAMPAOLA; ENGHETA, 2014). Esse último caso, é conhecido como metamaterial⁴, que ao ter permissividade e permeabilidade negativas é possível, por exemplo, que a onda eletromagnética não interaja com o material, sendo assim, fazendo com que ele se torne invisível ao detector de um radar, conhecido também como *Stealth materials* (FELBACQ; ANTEZZA, 2012).

2.4.2 Equações de Maxwell

As famosas equações de Maxwell são compostas por quatro equações fundamentais do eletromagnetismo, as quais juntas foram utilizadas por Maxwell para prever o comportamento de uma onda eletromagnética antes mesmo da descoberta experimental de sua existência. Essa equação é composta pelas leis de Gauss da eletricidade (Equação 2.3) e do magnetismo (Equação 2.4), lei de Faraday (Equação 2.5) e lei de Amperes-Maxwell (Equação 2.6).

$$\oint_{a} \overrightarrow{D} \cdot \widehat{n} da = \int_{v} \rho dv \tag{2.3}$$

$$\oint_{S} \overrightarrow{B} \cdot \widehat{n} da = 0 \tag{2.4}$$

$$\oint_{l} \overrightarrow{E} \cdot \widehat{n} dl = -\int_{a} \frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \cdot \widehat{n} da$$
(2.5)

$$\oint_{l} \overrightarrow{E} \cdot \widehat{n} dl = \int_{a} \overrightarrow{J} \cdot \widehat{n} da + \int_{a} \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \cdot \widehat{n} da \qquad (2.6)$$

Nas equações acima, $\overrightarrow{E} \in \overrightarrow{H}$ são os Campos Elétrico [V/m] e Magnético [A/m], $\overrightarrow{D} \in \overrightarrow{B}$ são conhecidos como Densidade de Fluxo Elétrico $[C/m^2]$ e Densidade de Fluxo Magnético [T], ρ é conhecido como Densidade de Carga Elétrica $[C/m^3]$, \overrightarrow{f}

⁴Os metamaterial são materiais artificiais, que foram modificados de tal modo que adquiram propriedades desejadas que não existem de forma natural. Eles são conjuntos de vários elementos individuais formados a partir de materiais convencionais, tais como metais ou plásticos, mas os materiais, geralmente construídos em padrões repetitivos, são muitas vezes, estruturas microscópicas. Metamateriais derivam suas propriedades, não a partir das propriedades da composição dos materiais que a formam, mas a partir de suas estruturas pré desenhada. A sua forma exata, a geometria, tamanho, a orientação e disposição, pode afetar as ondas de luz (WIKIPÉDIA, 2017b)

é a Densidade Superficial de Corrente Elétrica, da é unidade de área infinitesimal e \hat{n} vetor unitário de da.

As Equações 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6 estão na forma integral, sendo possível ainda serem transformadas numa forma mais compactada, a chamada forma diferencial. Para isso, é necessário aplicar o *Teorema do Divergente* nas Equações 2.3 e 2.4 e o *Teorema de Stokes* nas Equações 2.5 e 2.6. As equações de Maxwell na forma integral são mostradas abaixo:

$$\nabla. \vec{D} = \rho \tag{2.7}$$

$$\nabla . \overrightarrow{B} = 0 \tag{2.8}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{2.9}$$

$$\nabla \times \overrightarrow{H} = \overrightarrow{J} + \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t}$$
(2.10)

As equações de Maxwell, tanto na forma diferencial quanto integral, são imprescindíveis para as análises da propagação da onda eletromagnética em um meio. Por exemplo, a forma diferencial é o ponto de partida para as análises da diferenças finitas no domínio do tempo (do inglês, *Finite Difference Time Domain-FDTD*), propagação da onda eletromagnética no espaço livre e outros meios contínuos (VINOY; JHA, 1996). Por outro lado, a forma integral é utilizada para derivar as condições de contorno na interface entre dois meios distintos (VINOY; JHA, 1996).

2.4.3 Relações Constitutivas e Características do meio

Como visto anteriormente, as equações de Maxwell descrevem quatro vetores aplicados ao eletromagnetismo, \vec{E} , \vec{D} , $\vec{H} \in \vec{B}$. Mas normalmente a onda eletromagnética que se propaga no espaço livre ou num meio material é expressada em termos do campo elétrico (\vec{E}) e magnético (\vec{H}). Isso só se torna possível recorrendo às *relações constitutivas do meio*, que relacionam a densidade de fluxo elétrico \vec{D} e densidade de corrente \vec{J} com o campo elétrico \vec{E} e o fluxo magnético \vec{B} com o campo magnético \vec{H} . No caso do espaço livre, \vec{D} é colinear com $\vec{E} \in \vec{B}$ com \vec{H} . Assim, as relações constitutivas podem ser expressadas como (VINOY; JHA, 1996):

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_{\circ} \overrightarrow{E} \tag{2.11}$$

$$\overrightarrow{B} = \mu_{\circ} \overrightarrow{H} \tag{2.12}$$

$$\overrightarrow{J} = 0 \tag{2.13}$$

As equações descritas acima são utilizadas apenas para o espaço livre. Porém existem uma ampla classe de materiais que se encaixam nas relações de colinearidade dos vetores de \overrightarrow{D} e \overrightarrow{J} com \overrightarrow{E} e \overrightarrow{B} com \overrightarrow{H} (VINOY; JHA, 1996). Como a propagação da onda eletromagnética pode ser classificada de acordo com as características elétricas e magnéticas do material em que se propaga. Essas características elétricas e magnéticas são caracterizadas pelos parâmetros da ϵ e μ . Porém, um terceiro parâmetro fundamental é também necessário, a condutividade do material σ , a qual é medida por siemens por metro $\frac{S}{m}$. A condutividade caracteriza-se como a facilidade com que as cargas (elétrons) possam se movimentar livremente no material. Se $\sigma = 0$, as cargas não podem se mover mais do que a distância atômica e o material é chamado de dielétrico perfeito. Contudo, se $\sigma = \infty$ as cargas poderão se mover livremente através do material, o qual será chamado de condutor perfeito. Portanto os parâmetros ϵ , $\mu e \sigma$ são frequentemente referenciados como *parâmetros constitutivos* do material, fazendo com que as Equações 2.11, 2.12 e 2.13 sejam escritas de outra forma:

$$\overrightarrow{D} = \epsilon \overrightarrow{E} \tag{2.14}$$

$$\overrightarrow{B} = \mu \overrightarrow{H} \tag{2.15}$$

$$\overrightarrow{J} = \sigma \overrightarrow{E} \tag{2.16}$$

onde a $\epsilon \in \mu$ do material são expressados em termos da $\epsilon_{\circ} \in \mu_{\circ}$ do espaço livre.

$$\epsilon = \epsilon_{\circ} \epsilon_r \tag{2.17}$$

$$\mu = \mu_{\circ}\mu_r \tag{2.18}$$

Os termos ϵ_r e μ_r são definidos como permissividade e permeabilidade relativa do meio.

Assim a nível macroscópico, $\epsilon \in \mu$ do material são diferentes do espaço livre, porque o meio material é formado por átomos/moléculas carregadas elétrica e magneticamente. Desse modo, quando um campo elétrico ou magnético é aplicado no meio material, as moléculas/átomos tendem a se alinharem ao longo do campo externo. Isso leva ao conceito de polarização elétrica (\overrightarrow{P}) e magnética (\overrightarrow{M}) do material (VI-NOY; JHA, 1996). A polarização $\overrightarrow{P} \in \overrightarrow{M}$ são definidos como:

$$\overrightarrow{P} = \epsilon_{\circ} \chi_e \overrightarrow{E} \tag{2.19}$$

$$\overrightarrow{M} = \mu_{\circ} \chi_m \overrightarrow{H} \tag{2.20}$$

onde os termo $\chi_e \in \chi_m$ são chamados de suscetibilidade elétrica e magnética do meio, os quais são definidos como quão fácil o sistema se polariza em resposta a um campo elétrico e magnético.

A polarização elétrica (ou magnética) altera a densidade de fluxo elétrico (ou magnético) dentro do meio, devido ao campo elétrico (ou magnético) influenciar no alinhamento das cargas dos átomos/moléculas (VINOY; JHA, 1996). Assim, a densidade de fluxo elétrico dentro de um meio dielétrico pode ser expressado como a sobreposição da polarização elétrica no campo do espaço livre com a do meio material:

$$\overrightarrow{D} = \epsilon_{\circ} \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P} \tag{2.21}$$

Utilizando as Equações~2.19e~2.17é possível definir o termo ϵ_r como:

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e \tag{2.22}$$

De maneira análoga é possível obter que:

$$\mu_r = 1 + \chi_m \tag{2.23}$$

onde ϵ_r , μr , $\chi_e \in \chi_m$ são adimensionais.

Portanto, um meio é chamado de homogêneo se seus parâmetros constitutivos são constantes em função da coordenada espacial do material. Desse modo, as Equações 2.22 e 2.23 são válidas para meios homogêneos, resultando valores reais para a permissividade e a permeabilidade do meio. Contudo, quando os parâmetros constitutivos não são constantes, o meio é chamada de não homogêneo. Logo, as polarizações elétrica (\vec{P}) e magnética (\vec{M}) dos campos e elétrico e magnético tendem a atrasar, o que ocasionam perdas da onda no meio em que se propaga (VINOY; JHA, 1996). Assim, os parâmetros constitutivos ϵ_r e μ_r assumem valores complexos, como apresentado nas Equações 2.24 e 2.25, sendo a componente j, a unidade imaginária das equações (ULABY et al., 2010; YOUNG, 2008).

$$\epsilon_r = \epsilon r' - j \epsilon_r'' \tag{2.24}$$

$$\mu_r = \mu'_r - j\mu''_r \tag{2.25}$$

A Equação 2.24 apresenta a permissividade elétrica do material, que apresenta uma componente real (ϵ') e imaginária (ϵ''). Esta perda elétrica ocorre para materiais dielétricos, que pode ser por perda iônica, rotacional, atômica ou eletrônica (Figura 2.4 basedo em (AGILENT, 2006; DARTORA et al., 2015)). Esses mecanismos de perdas elétricas são dependentes da frequência da onda incidente no material. Já a Equação 2.25 apresenta a permeabilidade magnética do material, que também possui uma componente real (μ') e uma imaginário (μ''). A μ'' representa as perdas magnéticas do meio, que estão relacionadas com o alinhamento e a rotação do spin de magnetização dos materiais baseados em aditivos magnéticos. Por exemplo, materiais como as ferritas possuem alta permeabilidade magnética, por serem ferromagnéticos (ALLEN, 2009).





Fonte: Baseado em Agilent (2006)

Também é importante mencionar que as propriedades eletromagnéticas dos materiais podem ser relacionadas com circuitos elétricos. De uma forma geral os materiais dielétricos com perdas são capacitores colocados em paralelo com um resistor. Portanto, materiais dielétricos podem ser comparados a um circuito elétrico, onde a componente ϵ' equivale a um capacitor (armazenamento de energia) e ϵ'' um resistor (dissipação de energia). A mesma relação pode ser feita para um material magnético com perdas, onde μ' é um indutor e μ'' resistor (NALWA, 1997; OLMEDO et al., 1995). A Figura 2.5 esclarece esta relação da propriedade do material com circuito elétrico. Logo, um material dito totalmente dielétrico pode ser representado por um circuito resistor e capacitor em paralelos, já um material puramente magnético é equivalente a um circuito resistor e indutor em paralelo. Deste modo, um material que apresente tanto propriedades elétricas quanto propriedades magnéticas pode ser expressado por um circuito resistor, capacitor e indutor em paralelo.

Figura 2.5 - Diagramação (a) dos componentes dos circuitos com as propriedades elétricas e (b) da relação material e circuito elétrico



Fonte: Produção do autor.

Como visto anteriormente, um material é capaz de estocar energia eletromagnética e não dissipar-la caso seu valor de ϵ' (ou μ') seja alto e seu valor de ϵ'' (ou μ'') nulo. Contudo, um material com alta ϵ'' (ou μ'') e baixa ϵ' (ou μ'), não é capaz de estocar energia, transformando assim grande parte da energia eletromagnética em energia térmica. Para obter esse tipo de informação, um dos métodos utilizados para calcular essa relação de quanto é dissipado é chamado de tangente de perda $(tan\delta)$ elétrica ou magnética. No caso da tangente de perda elétrica, esta é a razão da parte imaginária da permissividade pela parte real da permissividade, como pode ser visto na Equação 2.26. A expressão para a parte magnética é muito semelhante a Equação 2.27.

$$tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \tag{2.26}$$

$$tan\delta = \frac{\mu''}{\mu'} \tag{2.27}$$

2.5 Conceitos Fundamentais para Caracterização dos Parâmetros Constitutivos do Material

Empresas como a americana Keysight Technologies ⁵, a alemã Rohde e Schwarzs, fabricantes de analisadores de rede vetorial, comercializam um software (85071E) que a partir dos parâmetros S medidos pelo equipamento, informam os valores de

 $^{^5\}mathrm{Keysight}$ é a antiga empresa chamada Agilent Technologies

permissividade e permeabilidade na forma complexa. Um dos métodos de caracterização da permissividade e permeabilidade utilizados por este programa é o método de Nicolson-Ross-Weir (NRW). Isso não signifique que o método utilizado para obter a propriedades dielétricas do material seja exclusivamente somente o NRW, talvez possa existir algum fator de correção. Com relação a essa informação, não é possível saber, como se trata de um software de código fechado, o que dificulta o acesso do usuário às variáveis, às etapas de cálculo e à inclusão de novas variáveis.

2.5.1 Coeficiente de Transmissão e Reflexão

Quando uma onda eletromagnética interage com dois meios distintos, pode ocorrer reflexão e transmissão. Esses fenômenos estão diretamente ligados à variação da impedância do meio (η), que dependendo da situação poderá ocorrer apenas reflexão, transmissão ou ambas simultaneamente. O fenômeno da reflexão consiste na mudança da direção de propagação da onda, ou seja, retorno da energia incidente em direção à região de onde ela é oriunda, após entrar em contato com uma superfície refletora. Já a transmissão consiste na passagem da energia ou parte dela para outro meio. Uma transmissão perfeita só é possível quando ambos os meios possuem um casamento de impedância, ou seja impedâncias equivalentes (KEYSIGHT, 2015). No mundo do eletromagnetismo esses processos são denominados de coeficientes de reflexão (Γ) e transmissão (T).

Primeiramente, para entender o que são os chamados coeficiente de transmissão e reflexão é necessário considerar uma onda eletromagnética propagando-se em uma direção perpendicular às componentes do campo elétrico e magnético, neste caso propagando-se na direção positiva do eixo z, com \overrightarrow{E} na direção x e \overrightarrow{H} na direção y (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Onda propagando-se em direção perpendicular às componentes do campo elétrico (E) e magnético (B).



Fonte: Produção do autor.

Lembrando que nesse caso a forma matemática é dada através das Equações $\ 2.28$ e2.29.

$$\overrightarrow{E} = E_x \widetilde{x} \tag{2.28}$$

$$\overrightarrow{H} = H_y \widetilde{y} \tag{2.29}$$

Sabendo ainda que as componentes E_x e H_y são grandezas complexas, as equações podem ser escritas como:

$$\overrightarrow{E} = E_{\circ} e^{-jkz} \widetilde{x} \tag{2.30}$$

$$\vec{H} = H_{\circ} e^{-jkz} \tilde{y} \tag{2.31}$$

onde E_{\circ} e H_{\circ} são componentes contínuas dos campos elétrico e magnético, k é o número de onda da região em que a onda se propaga. Ainda é possível relacionar E_{\circ} e H_{\circ} como:

$$H_{\circ} = \frac{E_{\circ}}{\eta} \tag{2.32}$$

onde η é chamada de impedância intrínseca do meio.

Figura 2.7 - Representação esquemática das componentes da onda incidente, refletida e refletida ao passar por meios distintos



Fonte: Produção do autor.

Caso considere que exista uma superfície plana, normal à direção de propagação da onda, localizada em z=0, que divida dois meios com impedância intrínseca $\eta_1 \in \eta_2$, como mostrado na Figura 2.7 (adaptado de (SADIKU, 2004)). No momento em

que a onda atravessar a interface entre os dois meios, dependendo das impedâncias $\eta_1 \in \eta_2$, uma parte da onda poderá ser refletida e outra transmitida (GONÇALVES, 2012; ULABY, 2004). Vetorialmente pode ser expressada através das Equações 2.33 e 2.34.

$$\overrightarrow{Et} = \overrightarrow{Ei} - \overrightarrow{Er}$$
(2.33)

$$\overrightarrow{Ht} = \overrightarrow{Hi} - \overrightarrow{Hr}$$
(2.34)

onde \overrightarrow{Et} e \overrightarrow{Ht} corresponde aos campos elétrico e magnético, \overrightarrow{Er} e \overrightarrow{Hr} aos campos refletidos e \overrightarrow{Ei} e \overrightarrow{Hi} aos campos incidentes.

Correlacionando as Equações 2.32 e 2.33 e aplicando-as nas razões $\frac{\vec{Et}}{\vec{Ei}}$ e $\frac{\vec{Er}}{\vec{Ei}}$ é possível mensurar o tanto que a propagação da onda eletromagnética foi afetada pela variação da impedância do meio, essas relações são chamadas de *coeficiente de transmissão (T)* e *coeficiente de reflexão* (Γ), como mostrado abaixo:

$$T = \frac{\overrightarrow{Et}}{\overrightarrow{Ei}} = \frac{\overrightarrow{Ei} - \overrightarrow{Er}}{\overrightarrow{Et} + \overrightarrow{Er}} = \frac{2\eta_1}{\eta_2 + \eta_1}$$
(2.35)

$$\Gamma = \frac{\overrightarrow{Er}}{\overrightarrow{Ei}} = \frac{\overrightarrow{Ei} - \overrightarrow{Et}}{\overrightarrow{Et} + \overrightarrow{Er}} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2 + \eta_1}$$
(2.36)

A fim de facilitar, as Equações 2.35 e 2.36 podem ser representadas com sub-índices, indicando o meio de incidência (η_1) e destino (η_2) :

$$T_{12} = \frac{2\eta_1}{\eta_2 + \eta_1} \tag{2.37}$$

$$\Gamma_{12} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_2 + \eta_1} \tag{2.38}$$

As equações acima foram desenvolvidas para um sistema mais simples, onde se tem apenas dois meios e uma fronteira que os divide. Contudo, o interesse principal é na aplicação da onda eletromagnética quando interage com uma placa feita de um material qualquer. Considere a Figura 2.8, onde a onda incidente vem do ar (η_1) e encontra uma amostra (η_2) com espessura d e novamente ao ser transmitida encontra o ar (η_1) . Nesse caso, quando a onda penetrar no material existem múltiplas reflexões (Γ_{21}) e transmissões (T_{21}) internas, que ocasionam uma diminuição gradativa do sinal, logo os termos dos coeficientes de transmissão e reflexão ficam da seguinte forma (GONÇALVES, 2012; AMIET, 2003):

$$T_{21} = \frac{2\eta_2}{\eta_2 + \eta_1} e^{-jkd}$$
(2.39)

$$\Gamma_{21} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_2 + \eta_1} e^{-jkd} \tag{2.40}$$

Figura 2.8 - Diagrama esquemático das reflexões e transmissões da onda eletromagnética incidente em um material



Fonte: Produção do autor.

onde o termo d é a espessura da amostra.

2.5.2 Mudança de Fase em Virtude da Reflexão

Quando a luz se propaga no espaço ou interage com a matéria, podem ocorrer diversos fenômenos, tais como reflexão, refração absorção, difração e polarização. Muitos deles são consequentes do caráter ondulatório da luz. Dentre todos esses fenômenos citados, os principais estudados nesta tese são mostrados na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Representação esquemática dos fenômeno luminosos decorrente da interação da radiação com a matéria



Fonte: Produção do autor.

No caso em que uma onda pertencente a um meio com índice de refração η_1 encontra uma superfície plana com η_2 também poderão ocorrer esses fenômenos. Além disso, a onda refletida pela interação com a interface entre o dois meios terá também uma mudança de fase em relação a onda incidente. De modo geral, uma onda eletromagnética sofre uma mudança de fase de 180° na reflexão por um meio com índice de refração maior do que aquele em que está se propagando (SERWAY, 2014). A Figura 2.10 é baseada no livro (SERWAY, 2014), que ilustra o processo de mudança de fase de acordo com o índice de refração do meio e faz uma analogia do processo com uma onda mecânica produzida por uma corda fixa a uma superfície rígida e outra solta. Figura 2.10 - Ilustração do processo de mudança de fase para ondas refletidas por um meio, sendo $\eta_1 < \eta_2$. (a) Um raio luminoso deslocando-se no meio 1 e refletido pela superfície do meio 2 sofre uma mudança de fase de 180_{\circ} . A mesma coisa ocorre com um pulso refletido deslocando-se ao londo de uma corda fixa por uma de suas extremidads. (b) Raio luminoso deslocando-se no meio 2 e refletido pela superfície do meio 1 não sofre mudança de fase. O mesmo ocorre para um pulso de onda refletido em uma corda cuja extremidade apoiada está livre para mover-se.



Fonte: Baseado em Serway (2014)

2.5.3 Parametros S

A famosa quantidade de onda é utilizada na caracterização de circuitos radiofrequência. As ondas são distinguidas como onda incidente (a) e onda refletida (b). A Figura 2.11 mostra o funcionamento de um dispositivo com uma porta e suas respectivas quantidades de ondas (HIEBEL, 2007). Nesse caso, a onda incidente propaga-se da fonte de radiofrequência do analisador de redes para o dispositivo sob teste⁶ (do inglês, *Device Under Test - DUT*) e a refletida viaja de volta do DUT para o analisador.

 $^{^6{\}rm O}$ termo DUT também é utilizado como MUT, que significa Material substitui Device



Figura 2.11 - Representação de um dispositivo com uma porta

Fonte: Produção do autor.

A energia real que viaja da porta 1 do dispositivo para o DUT é dada por $|a|^2$, já energia real que é refletida por $|b|^2$. Também é possível calcular o coeficiente de reflexão (Γ) que neste caso é dado pela Equação 2.41. Vale salientar que no caso de um dispositivo com apenas uma porta, não é possível existir transmissão, logo a onda incidente só poderá ser atenuada ou refletida.

$$\Gamma = \frac{b}{a} \tag{2.41}$$

Geralmente o coeficiente de reflexão é colocado em função da impedância (Z)⁷ quando se trabalha com linha de transmissão, que normalmente é uma grandeza complexa, veja a Equação 2.42. A impedância da linha de transmissão (Z_{\circ}) , entendase cabo, tem como valor de referência 50 Ω , normalmente.

$$\Gamma = \frac{Z - Z_{\circ}}{Z + Z_{\circ}} \tag{2.42}$$

Analisando um dispositivo com 2 portas, além da reflexão, relacionada com os parâmetros de reflexão ($S_{11} \in S_{22}$), há a possibilidade da transmissão, relacionada com os parâmetros de transmissão ($S_{21} \in S_{12}$). A Figura 2.12 mostra uma representação das possíveis reflexões e transmissões para um dispositivo com 2 portas.

⁷No subtópico anterior a impedância do meio era denominada como η , contudo nos estudo de linha de transmissão a impedância da carga é representada pela letra Z, e a impedância da linha de transmissão por Z_{\circ}



Figura 2.12 - Representação de um dispositivo com duas portas

Fonte: Produção do autor.

Os parâmetros de espalhamento $(S_{11}, S_{12}, S_{21} \in S_{22})$, também conhecido como parâmetros S, são definidos como a razão das respectivas quantidades de ondas. Para entender o que são os parâmetros-S considere um caso simples, onde se tem uma onda incidente da porta 1 para porta 2 e que não haja um DUT. Logo nessas condições, significa dizer que não há onda incidente proveniente da porta 2 para porta 1, portanto $a_2 = 0$. Assim, a onda da porta 1 apresenta uma onda incidente $a_1 \neq 0$. A Figura 2.13 (a) mostra o processo descrito. Logo, sob essas condições operacionais, é possível calcular o coeficiente de reflexão S_{11} na porta 1 e o coeficiente de transmissão S_{21} da porta 1 para (Equação 2.43) porta 2 (HIEBEL, 2007).

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

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1}\Big|_{a_2=0}$$
(2.43)

Analisando da mesma maneira, só que agora uma onda proveniente da porta 2 para a porta 1, ou seja $a_1 = 0$ e $a_2 \neq 0$, os parâmetros S são dados pela Equação 2.44.

$$S_{12} = \frac{b_1}{a_2}\Big|_{a_1=0}$$

$$S_{22} = \frac{b_2}{a_2}\Big|_{a_1=0}$$
(2.44)

Figura 2.13 - Representação do dispositivo casado com (a) duas portas durante medida da porta 1 para porta 2 (b) com duas portas durante a medida da porta 2 para porta 1.



Fonte: Produção do autor.

Portanto, ao analisar a condição com ambas as portas operacionais, é possível obter um sistema matemático para as ondas refletidas $b_1 e b_2$ (Equação 2.45). A onda refletida b_1 equivale à soma dos produtos da onda incidente a_1 com o coeficiente de reflexão S_{11} e da onda incidente a_2 com o coeficiente de transmissão S_{12} . Do mesmo modo que a onda refletida b_2 equivale à soma dos produtos da onda incidente a_1 com o coeficiente de transmissão S_{21} e da onda incidente a_2 com o coeficiente de reflexão S_{22} .

$$b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2 b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2$$
(2.45)

Uma outra forma de representar os parâmetrosS e suas respectivas ondas é a forma matricial, que resulta em uma notação mais compactada.

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}$$
(2.46)

2.5.4 Linha de Transmissão

A linha de transmissão é utilizada para fazer com que uma onda eletromagnética propague-se em um ambiente confinado, surgindo então a necessidade de uma teoria para entender tal propagação. Sendo assim, nasce a teoria da linha de transmissão, a qual é a junção da teoria do eletromagnetismo e da teoria de circuitos elétricos, sendo a ponte entre as duas teorias a linha de transmissão. Desse modo, a linha de transmissão pode ser modelada na forma de circuitos elétricos equivalentes, podendose aplicar a lei de Kirchhoff para desenvolver uma equação de propagação de onda eletromagnética (ULABY et al., 2010).

Figura 2.14 - Representação esquemática do (a) Cabo coaxial com (b) modo de propagação TEM da onda e (c) Guia de onda com (d) modo de propagação TE_{10} da onda



Fonte: Produção do autor.

De forma geral, uma linha de transmissão é um meio condutor que pode ligar duas portas de um analisador de rede vetorial (do inglês, Network analyzer - VNA), onde

cada porta contém um terminal. As linhas de transmissões mais famosas são as linhas de guia de onda retangular ou cabo coaxial. Os cabos coaxiais são classificados como linhas de transmissões eletromagnéticas transversais os quais possuem modo de propagação TEM ⁸, já os guias de ondas retangulares são classificados como linhas de transmissão de ordem superior e apresentam modo de propagação TE ⁹ ou TM¹⁰ (ULABY et al., 2010). Na Figura 2.14 é apresentado uma comparação do modo de propagação da onda em guia de onda retangular e cabo coaxial. Nesta tese, a caracterização eletromagnética foi adotada por guia de onda.

WR	Banda	f_c (GHz)
650	L	0,908
430	W	1,372
284	S	2,078
187	С	3,152
90	Х	6,557
42	K	14,047
22	Q	26,342

Tabela 2.1 - Frequência de corte para guias de onda retangulares

Os guias de onda podem ser usados apenas em uma faixa de frequência, logo o guia selecionado depende da frequência de trabalho desejada (BAKER-JARVIS, 1990). A chamada frequência de corte (f_c) (do inglês, *cutoff frequency*) é definida como uma estreita faixa de frequência em que a onda pode ser transmitida no guia com apenas um modo de propagação, evitando desta forma a presença de modos de propagação simultâneos. A Tabela 2.1 lista várias frequências de corte para vários guias de onda retangulares (ULABY et al., 2010). A frequência de corte para guias retangulares com modos de propagação TE e TM pode ser calculada de acordo com a Equação 2.47.

$$f_c = \frac{1}{2\sqrt{\mu'\epsilon'}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2} \tag{2.47}$$

onde a é a dimensão maior do guia de onda, b é a dimensão menor do guia e m e n assumem valores inteiros (0,1,2...).

 $^{^8{\}rm TEM}$ - São as ondas não guiadas, apresentam campos elétrico
e magnético perpendiculares à direção de propagação da onda

 $^{^9\}mathrm{TE}$ - Apresenta campo elétrico perpendicular a propagação e campo magnético na direção de propagação da onda

 $^{^{10}{\}rm TM}$ - Apresenta campo magnético perpendicular a propagação
e campo elétrico na direção de propagação da onda

Nesta tese, o modo de propagação operação foi o TE_{10} , que através da Equação 2.47 pode ser resumida como:

$$f_c = \frac{c}{2a} \tag{2.48}$$

O modo de propagação da onda TE_{10} da Equação 2.48 está representado na Figura 2.15.

Figura 2.15 - Representação esquemática do modo de propagação TE_{10} da onda em um guia de onda retangular



Fonte: Produção do autor.

2.5.5 Obtenção dos Parâmetros Constitutivos Através do Método de Nicolson Ross Weir - NRW

Através das medidas dos parâmetros S é possível obter a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética dos materiais. O método utilizado para obter tais parâmetros constitutivos é o Nicolson Ross Weir (NRW), que também é chamado de Método de Transmissão e Reflexão. Basicamente, através dos parâmetros S_{11} e S_{21} medidos, então se extrai a permissividade e a permeabilidades do material a ser investigado (Figura 2.16).



Figura 2.16 - Fluxograma Resumido do Método NRW

Fonte: Produção do autor.

Assim, o método consiste em utilizar uma amostra inserida dentro do guia de onda (ou cabo coaxial), o qual está conectado à duas portas, e fazê-la interagir com uma onda eletromagnética incidente originada da porta 1, colhendo o sinal refletido e transmitido pelas porta 1 e 2 respectivamente, veja Figura 2.17 (BAKER-JARVIS, 1990). Através das regiões 1, 2 e 3 (Figura 2.17), é possível obter três equações de dispersão para o campo elétrico. Considerando que o campo elétrico E_1 , E_2 e E_3 dentro do guia de onda tenha modo de propagação TE_{10} , a distribuição espacial para o campo elétrico por uma onda incidente torna-se:

$$E_1 = e^{-\gamma_\circ x} + C_1 e^{\gamma_\circ x} \tag{2.49}$$

$$E_2 = C_2 e^{-\gamma x} + C_3 e^{\gamma x} \tag{2.50}$$

$$E_3 = C_4 e^{-\gamma_0 x} \tag{2.51}$$





Fonte: Produção do autor.

onde:

$$\gamma_{\circ} = 2\pi j \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}} \tag{2.52}$$

$$\gamma = \frac{2\pi j}{\lambda} \sqrt{\epsilon_r \mu_r - \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}}$$
(2.53)

As constantes C_i são determinadas pelas condições de contorno. Já $\gamma \in \gamma_o$ representam as constantes de propagação da onda no vácuo e no material, $j = \sqrt{-1}$, $\lambda \in o$ comprimento de onda e λ_c comprimento de onda de corte do guia ($\lambda_c = \frac{c}{f_c}$, onde f_c está representado na Tabela 2.1), $\epsilon_r \in \mu_r$ são as permissividade e permeabilidade relativas do vácuo (BAKER-JARVIS, 1990).

Para um dispositivo de duas portas, a expressão dos parâmetros de espalhamento medidos pode ser obtida resolvendo as Equações 2.49 - 2.51. A expressão explicita é dado por:

$$S_{11} = R_1^2 \frac{\Gamma(1 - T^2)}{1 - \Gamma^2 T^2}$$
(2.54)

$$S_{21} = R_1 R_2 \frac{T(1 - \Gamma^2)}{1 - \Gamma^2 T^2}$$
(2.55)

$$R1 = e^{-\gamma_{\circ}L1} \tag{2.56}$$

$$R2 = e^{-\gamma_o L2} \tag{2.57}$$

$$\Gamma = \frac{\frac{\gamma_{\circ}}{\mu_{\circ}} - \frac{\gamma}{\mu}}{\frac{\gamma_{\circ}}{\mu_{\circ}} + \frac{\gamma}{\mu}}$$
(2.58)

$$T = e^{-\gamma L} \tag{2.59}$$

onde L1 e L2 são as distâncias dos planos de calibração com referência à amostra (Figura 2.17), R1 e R2, as expressões utilizadas para ajustar o plano de referência de S11 e S21, Γ e T, os coeficientes de reflexão e transmissão analíticos (BAKER-JARVIS, 1990).

O método de NRW combina as equações de S_{11} e S_{21} para descobrir a permissividade e permeabilidade do material. Esse processo funciona muito bem em frequências onde a espessura da amostra não é múltiplo de um quarto do comprimento de onda. O método inicia-se calculando o coeficiente de reflexão pelos parâmetros-S obtidos. Contudo, o coeficiente de reflexão expressado pelo método NRW é definido em função dos parâmetros-S:

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \tag{2.60}$$

onde K é expressado em termo dos parâmetros-S:

$$K = \frac{S_{11}^2 - S_{21^2} + 1}{2S_{11}} \tag{2.61}$$

O sinal correto para se utilizar na Equação 2.60 é aquele em que a raiz dê $|\Gamma \leq 1|$. O coeficiente de transmissão é dado pelo método de NRW:
$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma}$$
(2.62)

Assim, a permeabilidade do material é representada como:

$$\mu_r = \frac{1+\Gamma}{(1-\Gamma)\Lambda\sqrt{\frac{1}{\lambda_o^2} - \frac{1}{\lambda_c}^2}}$$
(2.63)

onde o termo Λ equivale a:

$$\Lambda = j \frac{L}{2\pi ln(T^{-1})} \tag{2.64}$$

Por fim, a permissividade é dada como:

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_o}{\mu_r} \left[\frac{1}{\lambda_c^2} \left[\frac{1}{2\pi L} ln(T^{-1}) \right]^2 \right]$$
(2.65)

Deste modo, se o objetivo for calcular a permissividade e permeabilidade de um material, o método de NRW (ou método da transmissão e reflexão) pode ser utilizado para materiais homogêneos, isotrópicos e dielétricos.

É de grande importância saber que o método NRW pode gerar instabilidades nos valores da permissividade em função da frequência quando um dos parâmetros S $(S_{11} \ e \ S_{21})$ apresentarem valores próximos de zero. Para esse tipo de problema dois métodos podem ser utilizados, o método da reflexão e da transmissão (GONÇALVES, 2012). O método de reflexão deverá ser utilizado quando a amostra apresentar valores de S_{21} próximos de zero, ou seja, um material que reflete a onda incidente. Já o método de transmissão é utilizado quando os valores de S_{11} são próximos de zero, ou seja, um material transparente à onda incidente.

No Apêndice C desta Tese é mostrado a rotina de cálculos utilizando o método de NRW através dos parâmetros-S. Os cálculos foram realizados através dos parâmetros-S obtidos de uma amostra de teflon. O teflon foi escolhido por ser um material isotrópico, desta forma, os valores teóricos e os experimentais apresentam uma grande aproximação.

2.6 Modelo de Lorentz

2.6.1 Fatores Históricos

Em 1900, Max Planck apresentou sua "suposição" formal de que a energia eletromagnética deveria ser um múltiplo de alguma únidade elementar, portanto poderia ser descrito como pequenos pacotes de energia, chamados de *Quantus*. O termo *Quantus* vem do latim, que significa quantia, e utilizado por Planck neste contexto para representar essa contagens elementares de unidade. Essa ideia foi explorada por Albert Einstein em 1905 e mostrou que as ondas eletromagnéticas poderiam ser tratadas como corpúsculos, denominados posteriormente de *fótons*, com energia discreta que dependeria da frequência da onda eletromagnética (GRIFFITHS, 2014; ULABY, 2004; YOUNG, 2008).

Antes do advento da mecânica quântica na década de 1900, a tentativa mais bem conhecida por um físico clássico para descrever a interação da luz com a matéria em termos da equação de Maxwell foi levada a cabo por Hendrik Lorentz. Apesar de ser uma descrição puramente clássica, o modelo do Oscilador de Lorentz foi adaptado á mecânica quântica na década de 1900 e ainda é de uso considerável hoje.

Hendrik Antoon Lorentz foi um físico holandês no final do século 19, responsável pela famosa transformada de Lorentz, usada mais tarde por Albert Einstein no desenvolvimento da Relatividade Especial. Lorentz também propôs descrever a interação entre átomos e campos elétricos em termos clássicos. Seu modelo consistia de um elétron (esfera de massa muito pequena) ligado a um núcleo atômico (esfera de massa muito maior) por uma força que se comportava de acordo com a Lei de Hooke -ou seja, um sistema massa mola- (Figura 2.18). Desse modo, um campo elétrico aplicado interagiria com as cargas elétricas, causando uma oscilação (GRIFFITHS, 2014; ULABY, 2004; YOUNG, 2008).





Fonte: Produção do autor.

2.6.2 Equação do Modelo de Lorentz

Se assumir que o núcleo atômico é muito mais maciço do que o elétron, pode-se tratar o problema como um sistema elétron-mola, isso é, somente o elétron poderá vibrar (Figura 2.19). Além disso, a suposição de que a força de ligação se comporta como uma mola é uma aproximação justificada para qualquer tipo de ligação, dado que o deslocamento é suficientemente pequeno (o que significa que apenas os termos constantes e lineares na expansão de Taylor são relevantes). O termo de amortecimento vem de colisões internas no sólido e radiação emitida pelos elétrons¹¹.





Fonte: Produção do autor.

 $^{^{11}\}mathrm{Qualquer}$ carga acelerada emite radiação

Exitem várias formas de representar o modelo de Lorentz, a representação utilizada neste trabalho para interações dos elétrons com o campo elétrico são mostrada abaixo (Equações 2.66 e 2.67) (SANTOS, 2011):

$$\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = 1 + \sum_{n} \frac{\omega_p^2(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_n^2}$$
(2.66)

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = \sum_{n} \frac{\omega_p^2 \omega \gamma_n}{(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_n^2}$$
(2.67)

Onde $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ são as permissividade real e imaginária em função da frequência, ω_p é a chamada frequência de plasma, ω_o é a frequência de ressonância, γ é o tempo de relaxação da ressonância e *n* representa o número de elétrons que oscilam com a mesma frequência de forma independente. Para obter mais informações do modelo de Lorentz visualize o Apêndice A desta Tese. Nesse Apêndice são abordadas outras formas possíveis de se representar o modelo.

Figura 2.20 - Diferentes valores de γ para condições iguais. Valores de γ (a) 0,2 (b) 1 e (c) 10 segundos



Fonte: Produção do autor.

Utilizando as Equações 2.66 e 2.67 é possível entender a importância do tempo γ no processo de ressonância, por exemplo variando apenas os valores do tempo de relaxação (γ). Através das Figura 2.20 (a), (b) e (c) é observado como diferentes valores para γ influenciam no modo que ressonam. Tempos de relaxações menores influenciam na intensidade da ressonância, no entanto um material com essas propriedades poderá contribuir para atenuar uma onda em uma faixa de frequência menor do que um material com tempo de relaxação maior. Contudo, tempos maiores também terão a desvantagem de possuírem uma possível perda em menor intensidade.

2.6.3 Frequência de Plasma ω_p

De forma resumida, o plasma é um gás ionizado, eletricamente carregado por partículas condutoras, que ocorre geralmente sob condições de temperaturas muito altas e/ou densidade de partícula muito baixa. Em equilíbrio, os campos elétricos dos elétrons e dos núcleos ionizados se anulam mutuamente, mas esse equilíbrio é dificilmente mantido. Para facilitar o entendimento, em vez de lidar com movimento individual dos elétrons e núcleos, considere os centro de massa dos núcleos e dos elétrons. Em equilíbrio, eles coincidem. No entanto, quando se deslocam uns em relação aos outros, uma força Coulomb surge tentando restaurar sua posição, iniciando um comportamento oscilatório. Essa oscilações são encontradas em meios condutores, como plasmas e metais. A frequência com que essas oscilações ressoam é chamada de frequência plasmática, descrita abaixo na Equação 2.68.

$$\omega_p = \frac{NZq_e^2}{m_e\epsilon_\circ} \tag{2.68}$$

Onde N é o número de átomos, Z é o número atômico, m_e é a massa do elétron e q_e é a carga do elétron.

2.7 Tipos de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética

Espessura finas e banda larga de absorção são duas das propriedades mais buscadas na produção de um material capaz de absorver a radiação eletromagnética (LI et al., 2012). Esse materiais absorvedores podem ser classificados como: absorvedores por casamento de impedância (do inglês, *impedance matching absorber*) ou absorvedores ressonantes (do inglês, *resonant absorber*). Dentro dos grupos de materiais absorvedores por casamento de impedância, enquadram-se dois tipos muito utilizados, que são os casos dos materiais piramidais e impedância casada gradual (KNOTT et al., 1993). Já na segunda classificação, os materiais apresentam atenuação devido à distância de $\frac{\lambda}{4}$, como por exemplo, os absorvedores Salisbury e Jaumann (KAUR; AUL, 2014).

Materiais com impedância casada buscam atenuar a onda devido às propriedades superficiais do material com a do meio. Como visto anteriormente, uma onda que se propaga de um meio para outro com diferente impedância, sofrerá uma reflexão e uma transmissão, e a intensidade dessa reflexão e transmissão dependerá da diferença de impedância entre os meios. Para obter um material com reflexão igual a zero, é necessário que essa onda passe de um meio para outro com mesma impedância (KNOTT et al., 1993; KAUR; AUL, 2014; ULABY, 2004). Isso facilita na penetração da onda dentro do material. Nas Figura 2.21 (a) e (b) são mostradas dois materiais com essas propriedades. O primeiro material, apresenta uma interface com o meio externo igual, e no sentido de propagação da onda existe um aumento gradual (contínua) da impedância até encontrar uma placa metálica no fundo. No segundo ocorre o mesmo, no entanto o material apresenta degraus (discreto) de impedâncias no sentido de propagação da onda, até encontrar novamente uma placa metálica. A grande vantagens desses materiais são sua pequena espessura. Em contra partida, o grande problema está

Figura 2.21 - Absorvedores por casamento de impedância (a) gradual e (b) degrau



Fonte: Produção do autor.

Contudo, não existem apenas absorvedores com impedâncias próximas ao do meio para absorver a onda, um exemplo disso são os absorvedores piramidais, veja Figura 2.22. Geralmente a interface desses materiais apresentam uma impedância diferente da impedância do meio, ocasionando assim em uma parcela refletida e outra transmitida da onda, além disso o material utilizado é geralmente um absorvedor de radiação eletromagnética. O material utilizado para absorver normalmente é uma borracha esponjosa com particulados de carbono ou ferro (KNOTT et al., 1993; KAUR; AUL, 2014). Outro fator primordial é sua geometria piramidal, a qual faz com que a radiação seja refletida múltiplas vezes, ocasionando em uma atenuação gradual da onda. No entanto, este material apresenta baixa resistência mecânica, diminuindo assim o alcance de aplicações na industria aeroespacial. Devido a sua fragilidade, é utilizado principalmente para revestir câmaras anecoicas (KNOTT et al., 1993; KAUR; AUL, 2014).

Figura 2.22 - (a) Absorvedor piramidal de radiação eletromagnética e (b) Onda incidente sendo atenuada por um material carbonoso



Fonte: Produção do autor.

Já na classe dos materiais ressonantes, não é necessário o casamento da impedância do meio com a interface do absorvedores. Geralmente, esses materiais apresentam uma fina camada, que reflete e transmite a onda. Nessa primeira reflexão a onda muda de fase em π , já a onda transmitida propaga-se em uma distância de $\frac{\lambda}{4}$ até encontrar uma placa metálica, onde ocorre a segunda reflexão. Na segunda reflexão também existe uma mudança de fase de π . Se a distância óptica que a onda viaja for um número múltiplo de $\frac{\lambda}{4}$ então as ondas refletidas pela placa e transmitidas estarão fora de fase, resultando em uma interferência destrutiva (KAUR; AUL, 2014). É o caso do absorvedor Salisbury, representado na Figura 2.23 (a). Contudo, ainda existe o absorvedor Jaumann, que apresenta duas ou mais folhas resistivas com espaçamento de $\frac{\lambda}{4},$ veja Figura~2.23 (b).



Figura 2.23 - Absorvedores ressonantes do tipo (a) Salisbury e (b) Jaumann

Fonte: Produção do autor.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO - ESTRUTURAL E MORFO-LÓGICA

Este capítulo aborda as técnicas de caracterizações aplicadas nas FC e FCA. São apresentadas as técnicas de caracterizações estruturais: Espectroscopia Raman e Difratômetria de Raios X (DRX), e as técnicas morfológicas: Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

3.1 Espectroscopia Raman

Os primeiros estudos sobre o espalhamento da luz foram realizado por Tyndall em 1868. Tyndall observou que a luz branca era espalhada por partículas muito pequenas que se tornavam parcialmente polarizadas e azuladas quando observada a 90° da direção da luz incidente. Isto o levou a concluir que a cor azulada do céu deveria ser devido a um espalhamento da luz do sol na atmosfera. Em 1899, Lord Rayleigh corroborou com a ideia mostrando que a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, o que ficou conhecido como lei de Rayleigh. Em 1923, o físico Adolf Smekal estudou a luz espalhada por um sistema de dois níveis quantizados e previu a existência de bandas laterais no espectro de espalhamento para a luz monocromática. Mais tarde, em 1928, Raman e Krishnan, realizaram um experimento que consistia em fazer uma luz monocromática atravessar um líquido purificado. Raman observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada pelo líquido mudava de cor, demonstrando assim o efeito que ganhou o seu nome (GUIMARĂES, 2011; UNIVERSIDADE DE SãO PAULO, 2013).

A espectroscopia Raman basicamente trata-se de uma técnica que utiliza uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no efeito Raman. O espalhamento Raman pode ser observado na Figura 3.1 explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de energia. O termo "inelástico" denota o fato de que o processo de espalhamento resulta no ganho ou na perda de energia pela molécula. Assim, as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados (também chamados de deslocamento Raman) que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, em um líquido ou em um sólido. Estas diferenças são características intrínsecas de cada material e assim, a espectroscopia de espalhamento Raman tem sido por muitos anos, uma ferramenta para a investigação dos modos de vibração e rotação moleculares. O espectro de espalhamento Raman também pode ser utilizado na determinação dos tamanhos dos cristalitos, bem como na fração da fase amorfa presente nas camadas dos materiais, além de permitir estimar a tensão residual. A espectroscopia de espalhamento Raman pode também ser utilizada ainda no estudo da fotoluminescência.

Figura 3.1 - Processos de espalhamento da luz num material. Em (A) espalhamento anti-Stokes, em (B) espalhamento Rayleigh e em (C) espalhamento Raman Stokes.



Fonte: Produção do autor.

Classicamente, o efeito Raman pode ser explicado a partir das interações do campo elétrico da luz com as vibrações moleculares de um meio. Sendo uma onda eletromagnética, a luz é caracterizada por vetor um campo elétrico e um campo magnético dependentes do tempo e do espaço. As ondas de luz se propagam em ondas transversais no qual a direção de vibração é perpendicular à direção de propagação. Numa onda plana com uma frequência angular ω_{λ} o vetor campo elétrico pode ser expres-

sado como:

$$\vec{E} = \vec{E_o} \cos\left(\omega_\lambda t\right) \tag{3.1}$$

O vetor \vec{E} é um vetor complexo que caracteriza a amplitude e o estado de polarização da onda. O tipo mais simples de polarização é a polarização linear ou plana. Neste caso simplificado, vetor \vec{E} da equação 3.1 é um número real. O campo elétrico da onda eletromagnética oscila num plano, dito plano de polarização, que contém a direção de propagação da onda. Diz-se que a onda é linearmente polarizada. Como o campo elétrico, dentro daquele plano, vibra numa direção perpendicular à direção de propagação diz se que a onda eletromagnética plana é transversa (CANÇADO, 2006). A equação 3.2 define matematicamente o vetor momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da onda:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \tag{3.2}$$

Onde α é conhecido como polarizabilidade eletrônica e representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo e que, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações moleculares. A polarizabilidade eletrônica poderá ser uma constante quando a molécula se polariza na direção do campo elétrico ou um tensor quando a molécula se polarizar em outra direção diferente ao do campo elétrico aplicado (CANÇADO, 2006).

Através de uma série de etapas matemáticas quando a polarizabilidade eletrônica estiver na forma tensorial, o momento de dipolo induzido pelo campo elétrico poderá ser escrito na forma da equação 3.3:

$$P_{i}(k) = \Sigma_{j}(\alpha_{ij}) \cdot E_{\lambda_{j}} \cos(\omega_{\lambda}t) + \Sigma_{j} \frac{1}{2} (\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_{k}}) \cdot q_{k} E_{\lambda_{j}} (\cos(\omega_{\lambda} + \omega_{k})t + \cos(\omega_{\lambda} - \omega_{k})t)$$

$$(3.3)$$

Onde $q_k = q_1, q_2, q_3, ..., q_n$, representam as coordenadas normais; $\omega_k = \omega_1, \omega_2, \omega_3, ..., \omega_n$, representam as vibrações de frequências. A primeira parte da equação 3.3 representa o espalhamento elastico (Rayleigh), já a segunda parte, o espalhamento inelastico (anti-Stoke e Stokes). Os termos da equação 3.3 estão explicados na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Representação didática do processo de espalhamento Raman.

Fonte: Produção do autor.

É de grande importância observar que a espectroscopia Raman utiliza uma escala não tão convencional quanto o comprimento de onda (λ) ou a frequência (f). Geralmente as escaladas dos espectros Raman vem com a unidade de cm⁻¹, tendo o zero na origem ¹.

3.1.1 Equipamento

Os espectros foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE (Figura 3.3). Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar+ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda_{laser} = 514,5$ nm, o qual incide através de um espelho praticamente transmissor acoplado a um microscópio ótico. Através do número da abertura (N.A), objetiva e o comprimento de onda do laser, é possível calcular o diâmetro (d_{\circ}), a área (A_{\circ}), o angulo de coleta (θ) e o ângulo da esfera (Ω) (GUIMA-RÃES, 2011). Para calcular o ângulo de coleta e o ângulo da esfera foram utilizadas as equações 3.4 e 3.5. Neste trabalho as medidas foram realizadas com N.A de 0,75

¹Dica - converta comprimento de onda (λ) para número de onda (k), depois basta utilizar o valor obtido como a origem.

e uma objetiva de 50x.

$$\theta = \sin^{-1}(\frac{/N.A}{\eta_{\circ}}) \tag{3.4}$$

Onde η_{\circ} é o índice de refração do ar (usualmente igual a 1).

$$\Omega = 2\pi (1 - \cos \theta) \tag{3.5}$$

As equações 3.6 e 3.7 são utilizadas para obter o valor do diâmetro e da área do feixe.

$$d_{\circ} = \lambda_{laser} \sqrt{\frac{1}{N.A} - 1} \tag{3.6}$$

$$A_{\circ} = \frac{\pi d_{\circ}^2}{4} \tag{3.7}$$

Deste modo, obteve-se os valores de $0,45\mu$ m de diâmetro e área de $0,16\mu$ m² em uma objetiva de 50x (N.A. 0,75), o que permite a realização de analises de microestruturas. Os fótons emitidos pela amostra são coletados pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que no caso inverso age como telescópio, e enviados para um monocromador de rede que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor fotomultiplicador e os sinais elétricos digitalizados e armazenados em um microcomputador (GUIMARÃES, 2011). Os espectros Raman são medidos em deslocamento Raman, dado em cm⁻¹.



Figura 3.3 - Diagrama do espectrômetro de espalhamento Raman.

Fonte: Produção do autor.

3.1.2 Bandas D, D' e G

O estudo sobre as propriedades físicas do carbono tem aumentado significativamente nos últimos anos depois da descoberta de novas formas de grafites, tais como, fulereno e nanotubos (SAITO, 1998). A espectroscopia Raman é amplamente aplicada em caracterização de materiais carbonosos de interesse geológico. Nos últimos anos, a espectroscopia Raman tem sido usada para estudar materiais carbonosos na natureza, como, rochas metamórficas, rochas afetadas por meteoritos e partículas de materiais carbonosos interplanetários em meteoritos (BEYSSAC et al., 2003). Deste modo, a espectroscopia Raman tem se tornado uma das ferramentas mais utilizadas para caracterização de materiais carbonosos. A Espectroscopia Raman consiste em um método de caracterização a laser que utiliza espalhamento inelástico da luz para investigar as vibrações, rotações e outros modos de baixa frequência de vibração. A técnica é um método não destrutível muito utilizado para analisar a superfície de materiais, bem como materiais carbonosos. É amplamente utilizada para identificar tipos de ligações e fornecer informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

As bandas Raman são picos no espectro que representam modos de vibrações do sistema. Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm⁻¹ para energia de excitação no visível, às bandas encontradas nestes intervalos são conhecidas como bandas D (1200 a 1400 cm⁻¹), G (1500 a 1600 cm⁻¹) e D' (aproximadamente 1620 cm⁻¹). Estudos recentes em materiais carbonosos revelam que a banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nas Fibras de Carbono (FC). Por outro lado, a banda D é originada devido a desordem da estrutura hexagonal do grafite (defeitos, regularidades). Já a banda D' existe devido ao processo de duplaressonância, o qual, está relacionado com os defeitos na estrutura do grafite². Como a banda D está associada a pobre grafitização da fibra, ela é conhecida como a banda da "desordem" ou banda amorfa, e ela tende a desaparecer com o aumento da temperatura de produção das fibras (temperaturas maiores organizam as estruturas grafíticas) (BALDAN et al., 2007). De modo geral, a técnica Raman permite compreender a propriedade estrutural de materiais carbonoso, em particular, é utilizada para investigar os defeitos presentes na rede de carbono. A Figura 3.4 mostra o espectro raman de um grafite de grão fino (GGF) qualquer e um grafite pirolítica altamente orientada (Highly Oriented Pyrolytic Graphite - HOPG). Veja a diferença dos espectros, o HOPG apresenta um empilhamento de lamelas planares com átomos de carbono arranjados segundo estruturas grafênicas, cujas propriedades se repetem infinitamente, sendo assim, não apresenta picos D e D', já o GGF possui defeitos, e consequentemente, o pico D e D'.

 $^{^{2}}$ É importante observar que a banda D' apresenta relação com os defeitos, mas o processo que a origina é o processo de dupla-ressonância. O que já não ocorre na banda D, que é exclusivamente produzida devido as irregularidades na estrutura exagonal do grafite.



Figura 3.4 - Espectros Raman dos (a) GGF sem tratamento superficial e (b) HOPG aplicado na superfície.

Fonte: Produção do autor.

Autores como, Cançado (CANÇADO et al., 2004), mostraram que a espectroscopia Raman pode ser usada para fornecer informações sobre a disposição dos átomos de carbono do grafite, e que o defeito disposto sob a superfície até as bordas do material apresenta características anisotrópicas . Especificamente, está anisotropia no espectro Raman é usada para definir a orientação do carbono hexagonal com as respectivas bordas do grafite, chamadas de arranjos de braço de poltrona e zigzag. A Figura 3.5 mostra três espectros Raman obtidos em diferentes regiões de um HOPG. Junto ao espectros, está anexado uma imagem óptica da amostra, obtido por um dispositivo de carga acoplado da câmara acoplado ao microscópio do sistema de micro-Raman. A Regiões 1 e 2 são as bordas do HOPG, enquanto a região 3 é sobre a superfície plana HOPG. Em todos os espectros, a propagação da luz é perpendicular ao plano basal HOPG e a polarização da luz incidente é paralelo à direção de bordo em espectros de 1 e 2. A banda G em 1580 cm⁻¹ (relacionada com as vibrações C-C do grafite) está presente em todos os espectros com a mesma intensidade. O Raman apresenta em 1340 e 1620 cm⁻¹ as bandas induzida pelas estruturas de grafite defeituosas, chamados D e D' bandas, respectivamente. O mecanismo que dá origem a essas bandas é o processo de ressonância dupla, bem estabelecido e amplamente utilizado para explicar a existência de picos induzida por desordem no espectro de Raman de vários materiais grafíticos, tais como fibras de grafite e nanotubos de carbono (CANÇADO et al., 2004).



Figura 3.5 - Espectro Raman de diferentes regiões do HOPG.

Fonte: (CANÇADO et al., 2004)

Deste modo, o trabalho do Cançado confirma a relação da existência da banda D com a presença de defeitos nas bordas do grafite e a banda D' ao processo de dupla ressonância, o que favorece no aparecimento de outros modos Raman. Este processo ocorre próximo a energia em torno do ponto K da zona de Brillouin (SAITO et al., 2000), o qual, pode ser vista através da equação 3.8. Também vale ressaltar que é desprezado o efeito "trigonal warping effect", conhecido como efeito de triângulo, que pode ser melhor observado na Figura 3.6.

$$E(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$
(3.8)



Figura 3.6 - (a) Linhas de contorno em 2D da energia do grafite (b) Linhas de contorno em 2D e superfície em 3D da energia do grafite.

Fonte: Produção do autor.

3.1.3 Análises do Espectro Raman

Primeiramente é importante salientar que os ajustes de espectros, seja qual for a técnica de caracterização empregada (exemplo: Raman, difratômetria de raios x, XPS e etc), são sempre muito discutidos na literatura ,e mutias vezes polêmicos, devido a subjetividade do ajuste. A intenção de um ajuste vai muito além de se obter a melhor curva possível, pois, buscar um melhor ajuste não é aplicar quantas "curvas" possíveis no espectro e "fitar", e sim padronizar um processo para extrair informações físicas do espectro.

Como já mencionado anteriormente, a espectroscopia Raman é uma ferramente importante na investigação estrutural de materiais carbonosos. Essa ferramente ajuda na observação de defeitos nas estruturas grafíticas de materiais carbonosos. Muitos trabalhos tem relacionado o grau de grafitização do material apenas analisando a proporção de $\frac{D}{G}$, seja pela largura a meia altura (FWHM), intensidade dos picos ou área do pico (DIPPEL; HEINTZENBERG, 1999; GRUBER et al., 1994; TUINSTRA, 1970; WANG et al., 1990; CUESTA et al., 1994; SZE, 2001). Na maioria desses trabalhos os ajustes foram feitos apenas nas banda D e G utilizando uma função para cada pico. Entretanto, na literatura existem trabalhos que vão além da observação dos picos D e G, e dizer que estruturas são mais ordenadas ou menos ordenadas do que outras. É o caso do trabalho de Sadezky (SADEZKY et al., 2005), o qual aplica um "fitting" matemático com combinação de quatro bandas Lorentziana (G, D1, D2, D4) e uma banda Gaussiana (D3). O critério para o ajuste utilizado por Sadezky é o do menor chi quadrado possível. A grande diferença desse trabalho é que ele divide a contribuição do pico de 1500 a 1620 cm^{-1} do carbono em outras três bandas, chamadas de D2, D3 e G. Já o pico de 1200 a 1500 cm^{-1} é dividido em duas bandas, D4 e D1. A banda G corresponde ao modo vibracional do grafite com simetria E_{2g} e está posicionada próximo de 1560 cm^{-1} . Já a banda D1 se encontra aproximadamente em $1360 cm^{-1}$, e corresponde aos modos vibracionais da rede de grafite com simetria ${\cal A}_{1g}.$ Outra banda que representa a desordem estrutural é a banda D2 que está posicionada aproximadamente em $1620cm^{-1}$, que pode ser observada como um ombro da banda G. Do mesmo modo que a banda G, a banda D2 corresponde aos modos vibracionais da rede de grafite com simetria E_{2q} (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1981; AL-JISHI; DRESSELHAUS, 1982; CUESTA et al., 1994). A banda D3 fica posicionada entre a banda D1 e G, e localiza-se aproximadamente em $1530 cm^{-1}$. Autores como Cuesta (CUESTA et al., 1994) e Jawhari (JAWHARI et al., 1995) sugerem que a banda D3 origina-se de carbono amorfo, produzidas por ligações de carbono com moléculas orgânicas, fragmentos e grupos funcionais presentes no material. A banda D4 está situada aproximadamente em $1200 cm^{-1}$, e também existem discussões com relação ao seu valor físico no ajuste. Autores como Dippel et al (DIPPEL; HEINT-ZENBERG, 1999; JAWHARI et al., 1995) observaram essa banda aproximadamente em $1190cm^{-1}$, e tentaram atribui-la a ligações sp^2 e sp^3 , como também, a vibrações das estruturas C-C e C=C. Portanto através dessas bandas é possível obter informações sobre o grau de organização das ligações grafíticas e também saber a respeito os grupos funcionais presentes na superfície das amostra através das áreas e intensidades das bandas. Assim, neste trabalho foram aplicados três diferentes parâmetros para estimar o grau de organização do material carbonoso através da intensidade e área das relações: $\frac{D1}{G}$, $\frac{D1}{G+D1}$, $\frac{D1}{G+D1+D2}$ (BEYSSAC et al., 2003). Já para obter informações a respeito do grau dos grupos funcionais sobre a superfície das amostras foram analisadas a banda D3. Contudo, pelo fato da banda D3 ainda apresentar discussões na literatura, a técnica de XPS será utilizada para complementar as discussões.

3.2 Difratômetria de Raios X - DRX

O fenômeno da difração de raios X (DRX) envolve a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de angstrom (10^{-10}m) . A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; porém, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo a qual, quando raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos (ou iônicos) dentro do cristal. O ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos raios X e da distância d entre os planos de tal forma que as interferências construtivas, obedecem à equação 3.9 (CULLITY; STOCK, 2001):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.9}$$

Essa técnica analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não-destrutiva. Sendo assim, é uma técnica de caracterização estrutural muito utilizada para a caracterizar materiais cristalinos. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino, determinar as quantidades relativas destas fases pelas das intensidades dos picos de difração, bem como descobrir a orientação cristalográfica de cada pico (índice de Miller).

Nesta tese, as análises de DRX foram utilizadas para dois elementos químicos; níquel e carbono. O níquel possui célula unitária cúbica de face centrada (CFC), já o carbono apresenta estrutura hexagonal. Para encontrar os índices de Miller dos espectros, o valor de d da Equação 3.9 pode ser escrita como Equação 3.10 para o elemento químico níquel e Equação 3.11 para o carbono.

$$d = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \tag{3.10}$$

$$d = \sqrt{\frac{3a^2}{h^2 + kh + k^2} + \frac{c^2}{l_2}}$$
(3.11)

Onde h, k e l são os índices de Miller, a e c são as constantes dos parâmetros de rede de cada célula unitária.

3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X - XPS

A técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS, do inglês X-Ray Photoelectron Spectroscopy) surgiu há aproximadamente um século, a partir da descoberta do efeito fotoelétrico e do surgimento da física atômica. No entanto as primeiras tentativas de executar análises químicas surgiram apenas na década de 1950. Grande parte dessa descoberta deve-se a pesquisas realizadas na Universidade de Uppsala na Suécia. Quando K. Siegbahn construiu uma máquina de XPS cuja capacidade de analisar a energia cinética dos elétrons era da ordem de $10^{-5}eV$ (KLEIN, 2005). Neste trabalho foi utilizado um XPS modelo Axis ultra dld marca Kratos para as análises das amostras Figura 3.7.

Para investigação de grupos funcionais e óxidos na superfície dos materiais, tanto nos campos de Física e Química de materiais, a técnica XPS tem uma enorme importância. A técnica consiste em excitar a superfície do material com Raios X, de maneira que sejam ejetados fotoelétrons do material. Estes fotoelétrons contém informações relacionadas ao estado de oxidação química, estrutura eletrônica e composição atômica. Uma das vantagens dessa técnica é na investigação da composição química do material de modo não destrutivo. O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico. O processo de excitação primária provocada por irradiação de raios X produz fotoelétrons de energia discreta, contendo informações químicas sobre a superfície da amostra.

Todos os elementos químicos apresentam suas características intrínsecas, uma delas é a energia de ligação de um elétron em uma camada atômica presente na superfície. Logo, é possível identificar os elementos químicos presentes medindo a energia de ligação dos fotoelétrons ejetados. Conforme mudam as espécies químicas presentes na superfície, mudam-se o modo que estão ligadas, que altera a energia de ligação do elétron. A variação de energia de ligação pode originar um deslocamento do pico entre 0,1 e 10 eV; o estado químico do elemento na superfície da amostra pode ser analisado a partir desse deslocamento, denominado deslocamento químico (GONÇALVES, 2016).

Um analisador hemisférico permite a filtragem dos elétrons ejetados da superfície da amostra. Após a filtragem, os elétrons são analisador por um detector. Assim, os elétrons podem ser classificados de acordo com cada nível atômico, e identificado no espectro de energia na forma de picos. Embora, os Raios X possam penetrar profundamente na amostra, a profundidade de escape dos elétrons é limitada. Esse elétrons ejetados da regiões mais profundas tem baixa probabilidade de serem arrancados da superfície sem que percam energia. Dessa forma, eles não contribuem para a formação de picos fotoelétricos primários, mas para o background do espectro. Também é importante informar que o espectro de XPS é um gráfico da intensidade em função da energia de ligação dos elétrons detectados. Dois tipos de espectros podem ser obtidos: espectros survey e detalhados (KLEIN, 2005). Normalmente, a maioria dos elementos tem picos de maior intensidade abaixo de 1100 eV, de forma que uma varredura nessa região (0-1100eV) é capaz de identificar todos os possíveis elementos presentes na amostra, o espectro obtido nessa ampla faixa de energia é denominado espectro survey. Os espectros detalhados são obtidos em uma faixa de energia mais estreita, na qual normalmente encontra-se apenas o pico de um determinado elemento. Esses espectros detalhados são muito úteis na identificação de estados químicos, análises quantitativas, deconvolução de picos ou quando o elemento apresenta baixa concentração.



Figura 3.7 - Foto do XPS modelo Axis ultra dld marca Kratos

Fonte: Produção do autor.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A principal função do microscópio de varredura eletrônico (MEV) é na produção de uma imagem de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. Assim, a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. É um instrumento muito versátil e usado comumente para analise microestrutural dos materiais, podendo também analisar a seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface. Este equipamento foi utilizado com o propósito de investigar a morfologia formada na estrutura das camadas de PS com a variação dos parâmetros experimentais.

3.5 Caracterização da Porosidade pelo Métodos de Brunauer, Emmett e Teller - BET

Materiais porosos, em especial microporosos, tem fundamental importância em diversas aplicações industriais e em pesquisas de vanguarda. Dentre os materiais ativados, os carvões ativados, podem ser considerados os materiais ativados mais amplamente utilizados em toda história (MARSH; REINOSO, 2006; ROUQUEROL et al., 1999). A aplicação dos materiais porosos dependem de uma caracterização acurada, pois suas aplicações são determinadas a partir de suas características. Para a caracterização de materiais porosos existe uma gama de técnicas aplicáveis que irão depender da natureza do material e de sua porosidade. Entre as técnicas mais usadas, pode-se citar: a adsorção de gases e vapores (MARSH; REINOSO, 2006; ROUQUEROL et al., 1999), adsorção em solução liquida (SING; GREGG, 1982), calorimetria de imersão (MARSH; REINOSO, 2006; STOECKLI; KRAEHENBUEHL, 1981), espalhamento de Raios X (MARSH; REINOSO, 2006) e porosometria de mercúrio (ROUQUEROL et al., 1999, 1999). Na Tabela 3.1, pode ser observada a classificação com relação ao tamanho dos poros segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry).

Tipo de Poro	Tamanho dos Poros (nm)
Microporos	≤ 2
Mesoporos	2-50
Macroporos	> 50

Tabela 3.1 - Classificação do tamanho do poro com relação a IUPAC.

A caracterização de materiais microporosos, a exemplo das fibras de carbono ativadas, são baseadas em técnicas gravimétricas ou volumétricas. No decorrer do desenvolvimento tecnológico da analises de materiais porosos, se popularizou as técnicas de isotermas de nitrogênio (a 77 K) e dióxido de carbono (a 273 K) sendo comumente utilizadas e amparadas por diversos equipamentos e sistemas analíticos automáticos.

Para a determinação de porosidade e área de superfície, inicialmente as amostras de FCA foram pesadas e desgasificadas a $150^{\circ}C$ por 24 horas em sistema de vácuo mecânico. Após a completa desgaseificação, as fibras de carbono ativado foram caracterizadas através do levantamento de isotermas de nitrogênio a 77K em equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. O equipamento foi especialmente programado para levantar o maior número possível de pontos experimentais a pressões inferiores a 0.2 P/P_{\circ} . O tratamento dos resultados experimentais foi feito aplicando-se o formalismo de Metodos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para uma visão geral das características de textura e o formalismo da teoria do funcional de densidade não local (do inglês, *Non-Local Density Functional Theory - NLDFT*) para a determinação do perfil de distribuição de poro.

3.6 Analisador de Rede Vetorial - VNA

Uma das medidas mais importantes na engenharia de rádio-frequência envolve as análises de circuitos, que com algumas adaptações teóricas, explicadas no Capítulo 2, também podem ser obtidas informações dos parâmetros constitutivos dos materiais. Um analisador de rede vetorial (do inglês, *vectorial netwoerk analizer - VNA*) é um instrumento que é designado para lidar com esse tipo de trabalho com grande precisão e eficiência (HIEBEL, 2007).

Sendo assim, os parâmetros constitutivos dos corpos de provas foram estudados na faixa de frequência de 8,2 - 12,4 GHz (banda-x) através da conexão VNA / Cabo / Guia de onda Retangular, como mostrado na Figura 3.8. O guia de onda retangular usado para essa finalidade foi o WR-90 (X11644A Agilent ³) com o seu respectivo cabo coaxial flexível 7mm (85132F - Agilent) de 50 Ω com conexão APC-7 na extremidade. Nas Tabelas 3.2 e 3.3 são mostrados outros guias de onda retangulares com outros cabos coaxiais.

 $^{^{3}\}mathrm{A}$ empresa Agilent Technologies atualmente é conhecida como Keysight Technologies



Fonte: Produção do autor.

WR - ()	Banda	a (cm)	b (cm)	Faixa de Frequência (GHZ) TE_{10}
650	L	16,51	8,25	1,12-1,7
430	W	10,92	5,461	1,7-2,6
284	S	7,71	3,40	2,6-3,95
187	С	4,75	2,214	3,95-5,85
90	Х	2,28	1,01	8,2-12,4
42	K	1,067	0,432	18-26,5
22	Q	0,569	0,284	33,50

Tabela 3.2 - Dimensões e frequência de trabalho para guias de onda retangulares.

3.6.1 Calibração do VNA - Kit WR-90 X11644A

A calibração do VNA deve ser sempre realizada a fim de se obter bons parâmetros-S. Apesar do VNA ser um receptor altamente linear e com pureza espectral suficiente em suas fontes para fazer medições, existe uma série de imperfeições que limitam as medições, como, casamento de impedância (match), diretividade, frequência e conexões físicas (KEYSIGHT, 2012). De todas essas imperfeições, a conexão física, que envolve cabo, VNA e guia de onda, é a mais sentida pelo aparelho. Assim, quando uma dessas conexões estiverem mal conectadas, o aparelho poderá apresentar falhas nas medições dos parâmetros-S. Desse modo, após ajustar as conexões uma nova

Dimensão Cabo Coaxial (mm)	Faixa de Frequência (GHz)
3,5	0 - 34,5
7,0	0-18,2
14,0	0-8,6

Tabela 3.3 - Cabos coaxiais para conectar VNA ao guia de onda

calibração deverá ser realizada. Uma maneira fácil de verificar se um VNA está calibrado com o respectivo kit é através da Carta de Smith 4 .

No caso desta Tese foi utilizado um kit WR-90 X11644A (Banda-X) para realizar as medidas. Na Figura 3.9 são mostrados os componentes necessários para realizar a calibração e as medições dos parâmetros-S. Os componentes do Kit Wr-90 são: Offset (ou $\lambda/4$), Carga (do inglês *Load*), Curto (do inglês *Short*), Seção Padrão e Adaptador:

Figura 3.9 - Representação esquemática dos conjuntos de guias do kit WR-90



Fonte: Produção do autor.

⁴Carta de Smith é um tipo de gráfico criado no tempo em que começaram a ser utilizados os Radares em larga escala e que serve para calcular características de Linhas de transmissão tais como Impedância, Transmissão e Reflexão de ondas, entre outros parâmetros. (WIKIPEDIA, 2013)

- a) Curto Reflete toda onda incidente numa das portas.
- b) Carga Atenua toda onda incidente numa das portas.
- c) Seção Padrão É utilizada para checar o funcionamento do sistema após a calibração. Também tem a função de alinhar os cabos.
- d) Offset Seção que é introduzida a amostra.

Para se obter uma boa calibração o método dos nove passos é de grande importância. O método dos nove passos é mostrado na Figura 3.10. A sequência da calibração é mostrado abaixo:

- a) Passo 1 Porta 1 e Curto
- b) Passo 1 Porta 2 e Curto
- c) Passo 1 Porta 1 com Offset e Curto
- d) Passo 1 Porta 2 com Offset e Curto
- e) Passo 1 Porta 1 e Carga
- f) Passo 1 Porta 2 e Carga
- g) Passo 1 Porta 1 com Offset e Carga
- h) Passo 1 Porta 2 com Offset e Carga
- i) Passo 1 Porta 1 com Seção Padrão e Porta 2

Figura 3.10 - Representação esquemática da calibração por nove passos utilizando o Kit WR-90. (a) Porta 1 (e Porta 2) e Curto (b) Porta 1 (e Porta 2), Offset e Curto (c) Porta 1 (e Porta 2) e Carga (d) Porta 1 (e Porta 2), Offset e Carga e (e) Porta 1, Seção Padrão e Porta 2



Fonte: Produção do autor.

3.6.2 Medidas da Reflexão, Permissividade e Permeabilidade

Para realizar a medida da reflexão é necessário utilizar apenas uma porta e introduzir atrás da amostra uma placa metálica (curto), veja Figura 3.11 (a). Através dessa medida foi possível obter a atenuação da onda durante a interação com a amostra ⁵. Na Figura 3.11 (a), o termo *a* representa a onda incidente, *b* a onda refletida e *abs* representa a parcela atenuada. Desse modo é possível calcular a porcentagem da onda atenuada pela amostra durante a interação. A onda incidente equivale a soma

 $^{^{5}}$ Na Figura 3.11 (a) a atenuação sempre será maior por não existir possibilidade de transmissão da onda, diferente da Figura 3.11 (b) por esse motivo a medida com curta atrás da amostra é necessária. Esse ganho na atenuação é devido a onda ser totalmente refletida para o material absorvedor, maximizando o efeito sob a onda, além de representar melhor uma possível aplicação, como por exemplo: um avião revestido pelo material produzido

da onda refletida mais a parcela que foi atenuada, logo:

$$a = b + abs \tag{3.12}$$

Ainda é possível definir o coeficiente de atenuação da amostra (A = abs/a), fazendo a divisão dos termos pela onda incidente e utilizando a Equação 2.41:

$$1 = \frac{b}{a} + \frac{abs}{a} \to A = 1 - |\Gamma| \tag{3.13}$$

Figura 3.11 - Kit wr-90 utilizado para medir (a) Refletividade e (b) Parâmetro S.



Fonte: Produção do autor.

Já na Figura 3.11 (b) é utilizada uma configuração com duas portas (porta 1 e 2), que possibilita ter também transmissão da onda incidente. Nessa medida são obtidos os parâmetros-S (veja Figura 2.13 (a)), os quais utilizando os coeficiente de reflexão (S_{11}) e transmissão (S_{21}) aplicados ao método de Nicolson Ross Weir(NWR) possibilitam a obtenção dos valores $\epsilon \in \mu$.

Portanto, através dos parâmetros-S, foi utilizado um software especifico (85071E - Agilent) baseado no método de NRW. Com a aplicação do método de NWR nas medidas do parâmetro-S, obtêm-se as componentes reais e imaginárias do $\epsilon e \mu$. Estes valores são imprescindíveis para saber como o material reage aos campos da onda eletromagnética, pois possuem informações a respeito da capacidade de armazenar e dissipação de energia. A parte real (ϵ ' e μ ') estão ligadas ao armazenamento, já a parte imaginária (ϵ " e μ ") a dissipação da energia (FOLGUERAS et al., 2010).

3.6.3 Ajuste Modelo de Lorentz

Neste trabalho também foi desenvolvido um programa com interface gráfica para realizar os ajustes dos dados experimentais da permissividade real e imaginária com o modelo de Lorentz. A linguagem de programação utilizada para criar o programa foi o Python versão 2.7. Também foi necessário utilizar bibliotecas complementares como: numpy versão 1.3.0, scipy versão 0.10 e matplotlib.pyplot versão 1.2.0. Para ajustar o modelo, foi utilizada as funções das Equações 2.66 e 2.67. A Figura 3.12 mostra o programa na sua versão final.

Figura 3.12 - Exemplo do ajuste do modelo de Lorentz para a amostra com particulados de $<25~\mu$ e concentração de 50% de FC.



Fonte: Produção do autor.

Até aqui, as variáveis do modelo de Lorentz foram analisadas com relação ao seu valor físico. No entanto, com o desenvolvimento do programa é mais fácil observar as variáveis também com relação a influência delas na função gráfica. Desse modo, a Figura 3.13 mostra ambas perspectivas de acordo com as variáveis γ , ω_p de ω_{\circ} .



Figura 3.13 - Fluxograma resumido da influência matemática e física de cada variável do modelo de Lorentz

Fonte: Produção do autor.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS - Obtenção das Amostras

Neste capítulo são abordados os processos de obtenção das amostras utilizadas para caracterização morfológica, estrutural e eletromagnética. Os tópicos são divididos em: produção da FCA e FCA, que explica o processo de oxidação das PAN têxtil; o processo de carbonização e ativação das FC; deposição de níquel, onde são discutidas as técnicas de electroless e eletrodeposição e explicados os procedimentos de preparação da amostra; produção das amostras pulverizadas, onde os materiais foram pulverizados em duas faixas de tamanho e produção dos corpos de provas aplicados em MARE.

4.1 Produção da FC e FCA

Neste capitulo é mostrado a metodologia aplicada para a obtenção das FC e FCA através da matéria prima PAN têxtil. Na Figura 4.1 é mostrado uma ilustração de obtenção do materiais utilizados nesta tese.

Figura 4.1 - Esquema il
ustrativo do processo de obtenção das amostras de FC e FCA através da matéria prima PAN têxtil



Fonte: Produção do autor.

4.1.1 Fibra PAN Têxtil Oxidada

O processo de oxidação térmica foi escolhido para transformar a fibra PAN têxtil em fibra PAN têxtil oxidada (MV-OPAN). A Radici Fibras Ltda forneceu a matéria-prima fibra PAN têxtil e a Multivácuo Ind. Com., executora do projeto "Desenvolvimento de Máquinas e Processos para Produção de Fibras PAN Oxidadas" apoiado pelo programa PIPE da FAPESP sob número 07/51606-5, foi quem produziu e forneceu a amostra de MV-OPAN (MARCUZZO, 2012).

A fibra de poliacrilonitrila utilizada no presente trabalho é obtida através de processo industrial de síntese e fiação, os quais são bem conhecidos e difundidos no setor têxtil. A fibra PAN é composta basicamente de 95% de acrilonitrila e 5% de comonômeros como: acrilato de metila, acetato de vinila ou cloreto de vinila (MORGAN, 2005; MARCUZZO, 2012). Ao final do processo têxtil, tem-se uma fibra composta por cadeias abertas de poliacrilonitrila alinhadas preferencialmente na direção longitudinal do filamento. As fibras PAN têxtil utilizadas nesse trabalho, fornecidas pela Radicci Fibras Ltda, possuem em sua composição básica: 95% acrilonitrila, 4% acetato de metila e menos de 1% de DMF (dados fornecidos pelo fabricante).

O processo de estabilização termo-oxidativa consiste basicamente em ciclizar os grupos nitrila e proporcionar interligação das cadeias, o que é conhecido como "crosslink" (MORGAN, 2005; MARCUZZO, 2012), transformando assim a PAN de termoplástico para termorrígido. Após a estabilização, a fibra PAN vem a apresentar novas características estruturais e físico-químicas. Tais modificações conferem a PAN oxidada a qualidade de um produto totalmente distinto da fibra original de PAN. Pode-se citar como nova característica a sua propriedade anti-chama, que permite atingir novos nichos de aplicações. Além disso, a fibra vem a apresentar característica necessária para processos de tratamentos térmicos denominados de carbonização que a levarão a sua conversão em fibra de carbono.

A fibra PAN têxtil comercial 200ktex e 5dtex foi oxidada termicamente em uma escala laboratorial com forno regulado, visando a produção de fibras resistentes. O processo de oxidação foi realizado em duas etapas, a primeira em 200°C e a segunda a 300°C. O tempo total foi de 50 minutos para cada etapa. Depois disso, a PAN oxidada produzida foi utilizada como matéria prima para a produção da FC e FCA tendo $200 \frac{g}{m^2}$. Durante o processo de carbonização, a PAN oxidada pode perder aproximadamente cerca de 50% da sua massa e 10%, resultando em um encolhimento. O encolhimento é um parâmetro importante que deve ser controlado, porque um inadequado encolhimento resulta em propriedades mecânicas pobres fazendo com que a fibra não possa ser manuseada. Assim, para evitar este efeito, as amostras foram cortadas em pedaços de 0,7 X 0,25m e colocadas em um suporte especial que pode controlar o encolhimento das amostras em duas dimensões.

4.1.2 Carbonização

A primeira fibra de carbono (CF, do inglês: Carbon fiber) produzida, que se tem notícia, é datada de 1875 quando Thomas Edison carbonizou fibras de celulose para serem utilizadas como filamento em suas lâmpadas. Na década de 60 iniciou-se a produção industrial de fibras de carbono por meio de dois percursores distintos e "concorrentes" como produto: rayon e a poliacrilonitríla. A empresa Union Carbide iniciou sua produção de fibras de carbono utilizando o rayon como precursor e com tratamentos térmicos a patamares de temperatura de carbonização diferentes, introduzindo no mercado dois produtos: Um designado pelo fabricante como VYB, tratado a temperaturas de 1000°C e o WYB produzido a temperaturas acima de 2500°C (JOHNSON, 1989). Ao contrário do rayon, a poliacrilonitrila (PAN) é um polímero homogêneo e totalmente sintético o qual vem sendo utilizado desde a década de 60 e até os dias de hoje visando o desenvolvimento de fibras de carbono do Tipo I (alto modulo de elasticidade) tratadas termicamente acima dos 2500°C e o Tipo II (alta resistência à tração) tratadas na faixa de temperatura da ordem de 1400°C. Um dos fatores que controla o nível do módulo de elasticidade é a orientação preferencial das estruturas moleculares carbônicas que compõem as fibras de carbono, o que pode ser obtida com ajuste adequado dos parâmetros de tratamentos térmicos (MARCUZZO, 2012).

O conjunto de fibras foram introduzidos em um forno elétrico. Ambas as extremidades do tubo de forno foram fechados por flanges, que permitem a inserção e a purga de processamento de gás para proporcionar uma situação atmosfera necessária para a carbonização e ativação. A carbonização foi realizada em atmosfera de árgonio a uma temperatura final de 1000°C usando uma taxa de aquecimento de 30 $\frac{°C}{min}$. O processo do tempo em temperatura máxima foi de 20 minutos até completar o processo de carbonização. Depois de terminar o processo de carbonização, o forno foi desligado e mantido em atmosfera de argônio. Esta condição de atmosfera inerte foi mantida até a temperatura ambiente no interior do forno ser atingida.

4.1.3 Processo de Ativação

As fibras de carbono ativadas são normalmente provenientes de precursores usados para a produção de fibras de carbono estrutural. O processo é basicamente o mesmo empregado para a produção de fibra de carbono, porém com uma etapa adicional de ativação. Entre os materiais usados na produção de precursores de fibra de carbono ativada, podem-se incluir as resinas fenólicas , poliamidas, poli-aramidas, piches, celulose, poliacrilonitrila (SUZUKI, 1994; CUESTA et al., 1997; BURCHELL, 1999; LEE

et al., 1997), além do emprego de sobras de Nomex de baixa massa específica (MAR-BÁN; FUERTES, 2001). Apesar de uma vasta gama de opções de precursores e as grandes vantagens das fibras de carbono ativadas sobre outros materiais adsorvedores, o fator custo de produção limita suas aplicações. Parte deste elevado custo pode ser atribuído a necessidade do uso de precursores especiais direcionados à produção de fibras de carbono de alto desempenho mecânico. Entretanto, na tentativa do barateamento da produção de ACFs, estudos têm sido dirigidos para o uso de fibras de poliacrilonitrila (PAN) de aplicação têxtil (CARROTT et al., 2001). O processo de ativação das fibras de carbono a partir de PAN (têxtil ou não) segue o mesmo principio da ativação dos carvões ativados, podendo ser física por processo termo oxidativo em atmosfera de CO2, vapor d'água, O2 etc, ou química usando meio líquido oxidante como KOH, HNO₃ etc.

Neste trabalho, as fibras de carbono foram carbonizadas em temperatura de 1000° e logo após foram ativadas. A ativação foi realizada na temperatura de 1000°C, trocando o gás de argônio pelo gás de óxido de carbono, durante 50 minutos. O tempo de ativação foi definido através de testes mecânicos, o qual apresentou uma melhor propriedade mecânica entre outras temperaturas estudadas (já que as propriedades mecânicas sempre afetadas durante o processo de ativação). Por fim, a obtenção do feltro de FC e FCA foi realizada por uma empresa terceirizada.

4.2 Deposição de Níquel

Como já mencionando anteriormente, o processo de ativação da FCA é uma etapa importante devido ao aumento da área superficial e consequentemente aumentando a área de interação entre a onda e a FC. A porosidade torna a superfície da fibra difusa, isso aumenta o coeficiente de espalhamento da onda no meio (XIA et al., 2016). Com o objetivo de aumentar a capacidade de IEM, estudou-se a deposição de Ni sobre FCA. Dentre os diferentes métodos existentes de deposição de metais, tais como, sputtering, a vapor via feixe de elétrons (electron-beam evaporation), spraying e via filamento quente; os métodos químicos envolvendo a deposição autocatalítica (electroless) e a deposição eletroquímica (eletrodeposição) são conhecidos pela sua praticidade (RASMUSSEN et al., 2001).

A deposição de Ni sobre FCA foi estudada utilizando-se duas metodologias definidas por processos de eletrodeposição e electroless. Ambas técnicas de deposição foram inicialmente estudadas com tempo de deposição de 4, 7, e 10 minutos. Quanto a qualidade dos filmes de Ni por eletrodeposição e electroless foram caracterizados quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). E as ca-
racterísticas estruturais do filmes de níquel depositados na FCA foram analisados pela técnica de Difratometria de Raios X (DRX).

4.2.1 Limpeza dos Feltros antes da Deposição de Níquel

Previamente à deposição de Ni, a fibra de carbono ativada (FCA) foi submetida a um processo de limpeza por imersão em acetona e sonificação durante 10 minutos. Em seguida a amostra foi mergulhada em solução de ácido nítrico a 40% seguido de 15 min de sonificação. Após a limpeza, todas as fibras foram lavadas exaustivamente em água deionizada e, finalmente, secas em atmosfera de N^2 . Este procedimento teve como objetivo remover contaminantes orgânicos na superfície, além de proporcionar formação de grupos funcionais oxigenados através do processo de oxidação superficial tais como carboxílicos, carbonílicos e hidroxílicos que podem agir como pontos de ancoragem para melhorar o processo de adesão para a deposição de Ni.

Seguido do processo de limpeza a amostra foi dirigida para a deposição úmida por electroless ou eletroquímica. Após processo, o melhor resultado quanto a uniformidade do filme foi escolhido para o estudo de espessura de camada depositada. As técnicas de deposição de níquel empregadas neste trabalho são descritas a seguir:

4.2.2 Electroless

A técnica de deposição por Electroless assim como a Eletrodeposição são conhecidas pela sua praticidade em depositar filmes metálicos uniformes e de qualidade. A diferença é que o processo de Electroless, a deposição metálica ocorre espontaneamente sem a necessidade de fornecer energia elétrica. No entanto, para que a deposição metálica ocorra é necessário um total controle das etapas que antecedem o processo de deposição, como o tratamento de superfície, sensibilização e ativação do substrato. Neste trabalho, essa técnica foi utilizada tendo em vista o estudo de deposição de Ni comparando com a técnica de eletrodeposição de Ni. Para este propósito investigouse somente o tempo de deposição, já que as condições experimentais de ambas das técnicas são diferentes.

Após o tratamento prévio de limpeza, a FCA foi submetida ao processo de sensibilização seguido de ativação química. O processo de sensibilização foi realizado por meio de uma solução de 40,0 $\frac{mL}{L}$ de HCl contendo 20,0 $\frac{g}{L}$ SnCl₂ 2H₂O durante 15 min enquanto o processo de ativação químico foi realizado por meio de uma solução contendo 0,25 $\frac{g}{L}$ PdCl2 com 2,5 $\frac{mL}{L}$ HCl durante 15 min. Estas etapas foram cruciais para a deposição de Ni já que a deposição por electroless consiste de um processo

autocatalítico. A deposição por Electroless de Ni foi realizada usando uma solução com composição de $40\frac{g}{L}$ NiSO₄.6H₂O + $20\frac{g}{L}$ NaH₂PO₂ H₂O + $100\frac{g}{L}$ NaC₆H₅O₇ + $50\frac{g}{L}$ NH₄Cl pH = 9.0. O processo de deposição de Ni foi estudado aplicando-se diferentes tempos de deposição (4, 7 e 10 min) a uma temperatura de banho de 70°C. Na Figura 4.2 é mostrado o sistema utilizado na deposição.

Figura 4.2 - Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado no processo de deposição por electroless. (1) Amostra, (2) Termômetro (3) Solução (4) Controle da temperatura



Fonte: Produção do autor.

4.2.3 Eletrodeposição

O estudo de eletrodeposição foi conduzido em uma célula eletroquímica composta por um copo de vidro Pirex com capacidade volumétrica de 50 mL e uma tampa de acrílico construída com orifícios para a utilização de 3 eletrodos e para a fixação do sistema de borbulhamento de gás. FCA foi utilizada como eletrodos de trabalho em um sistema de teflon expondo uma área de $8cm^2$ de contato com o banho de eletrolítico. O eletrólito utilizado na eletrodeposição de níquel foi de Ni_{+2} da ordem de $10^{-1} \frac{mol}{L}$ de NiSO4 $6H_2O$. A densidade de corrente para as primeiras deposições foi de $-0, 1\frac{mA}{cm^2}$ e os tempos de 4, 7 e 10 min. Um eletrodo de $\frac{Ag}{AgCl}$ saturado com KCl foi utilizado como eletrodo de referência e uma rede de platina foi utilizada como contra-eletrodo. Na Figura 4.3 é apresenta o esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado. Os ensaios eletroquímicos foram feitos utilizando

- um Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302.
- Figura 4.3 Esquema ilustrativo do sistema eletroquímico utilizado no processo de deposição por eletrodeposição. (1) Solução, (2) Suporte para o feltro e (3) Contra eletrodo de platina



Fonte: Produção do autor.

4.3 Produção das amostras pulverizadas em diferente tamanho de particulados

4.3.1 Separação dos Particulados

Após a obtenção do feltro de FC as amostras foram pulverizadas utilizando um pistão e almofariz. Assim, moendo os feltro com mais força é possível obter um pó mais ralo e consequentemente com particulados menores. Os particulados são inseridos em um agitador de peneiras com duas peneiras com tamanhos diferentes. O processo está resumido na Figura 4.4, onde na primeira peneira no topo tem abertura de malha de 53μ m, já a peneira abaixo apresenta tamanho menor que 25μ m.



Figura 4.4 - Processo de separação dos particulados de FC

Fonte: Produção do autor.

4.3.2 Embutimento dos Particulados de Fibra de Carbono em Resina Epóxi

O próximo estágio consiste em utilizar a FC pulverizada em uma matriz de resina epóxi. A resina epóxi usada neste trabalho foi a epocast 50-A1 e para curar foi utilizado o catalizador 9816 da mesma empresa da resina. Aplicou-se para cada 100g da resina 14g do catalizador. A grande vantagem dessa resina em comparação com as demais é a fácil processabilidade, excelente resistência mecânica e a cura pode ser realizada na temperatura ambiente. As amostras foram produzidas com variação da concentração de FC pulverizada e tamanho de particulados. O processo de incorporação dos particulados de FC com a resina epóxi e catalizador foi realizado mecanicamente. A mistura foi colocada para enrijecer em temperatura ambiente em um porta amostra especial com as dimensões exatas para medição em guia de onda banda-X (Figura 4.5). Também é importante ressaltar que antes das amostras serem colocadas no suporte foi necessário utilizar um desmoldante para facilitar a retirada da mesma após o processo de cura 1 .



Figura 4.5 - Porta amostra utilizada durante o processo de enrijecimento da resina epocast com o carbono pulverizado

Fonte: Produção do autor.

Após a obtenção dos particulados e da definição da concentração de resina epóxi por catalisador, foi realizado o processo de produção das amostras. Neste trabalho estudou-se a variação da concentração de FC em massa para quatro valores 5, 15, 25 e 50% e tamanhos de particulados de >25, 25-52 e 53-63 μ m, as amostras são mostradas na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Imagem das amostras produzidas com diferentes concentrações e tamanhos de particulados de FC



Fonte: Produção do autor.

 $^{^1\}mathrm{Durante}$ o processo de cura não foi utilizado ponteira de ultrassom

4.3.3 Produção das Amostras Aplicação MARE

Com a finalidade de medir a permissividade e permeabilidade complexas utilizando um analisadores de redes vetoriais, é necessário um acessório para abrigar a amostra sob teste. Geralmente, o acessório é uma linha de transmissão coaxial ou uma linha de transmissão do tipo guia de ondas, onde a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética são obtidas a partir dos parâmetros S da linha de transmissão. Para satisfazer as dimensões destes acessórios, os corpos de provas foram produzidos com espessura de 1,5mm e dimensões de 10,16x22,86mm (medidas do offset), como pode ser visto na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Dimensão da amostra e do offset



Fonte: Produção do autor.

Apesar da obtenção das amostras parecerem simples, é necessário que o encaixe da amostra com o offset do guia seja mais perfeito possível. As imperfeições do encaixe originam erros na medida da permissividade e permeabilidade do material. Esses erros de dimensão da amostras com o suporte são chamados na literatura de 'GAP'. Embora a eliminação desses erros de dimensionamento sejam algo difícil de serem evitados, o sofware 85071E da Agilent vem com a opção de introduzir o tamanho do GAP nas extremidades das amostras. Isso faz com que o erro ao calcular a permissividade e permeabilidade do material seja minimizado. A Figura 4.8 abaixo exibe um exemplo típico de erro ao medir as propriedades dielétricas de um material. Esses erros de borda podem ocorrer durante o processo de enrijecimento da resina epóxi, por fatores como temperatura ambiente, manuseio, encaixe do suporte durante a cura, moldagem da amostra e entre outros.

Figura 4.8 - Ilustração dos possíveis erro na medida durante a obtenção da permissividade e permeabilidade



Fonte: Produção do autor.

4.3.4 Medidas das Amostras com Particulados Embutidos em Resina Epóxi

A grande maioria dos trabalhos na literatura (HONG et al., 2015; DANG et al., 2003; KIM et al., 1991a) que utilizam particulados embutidos nos mais variados tipos de matrizes não mencionam sobre o processo de enrijecimento do compósito. Por maior que seja a concentração material sempre irá existir uma das faces da amostra com maior concentração do particulado em uso. Isso ocorre devido a força da gravidade que haje sobre os particulados e matrizes, os quais apresentam diferentes densidade e ocasionam assim a decantação do material na região inferior das amostras (Figura 4.9 (a)). Sendo assim, deve-se levar em consideração qual interface será medida, porque quanto maior o número de particulados existir em uma das extremidades maior é a chance de percolação destes na resina epóxi. O processo de percolação está diretamente ligado a dissipação de energia, logo uma interface com maior percolação de particulados condutores, nesse caso as FC, ocasionaria uma maior atenuação por dissipação. Por esse motivo, para realizar as medidas no guia de onda as amostras foram posicionadas sempre para o lado com maior concentração ², como mostrado na Figura 4.9 (b).

Figura 4.9 - (a) Ilustração do processo de cura das amostras com particulados de fibra de carbono embutidas em resina epóxi e (b) o sentido de medida no guia de onda



Fonte: Produção do autor.

4.3.5 Fluxograma Final da Tese

Devido a existência de múltiplas técnicas de caracterização de materiais e eletromagnética, este tópico busca mostrar de forma resumida todo o processo de obtenção das amostras e caracterização discutidos até aqui com o objetivo de ajudar o leitor a se organizar antes de entrar no capítulo de resultados e discussões. Na Figura 4.10 é mostrado o fluxograma com todos os passos realizados nesta tese. Os fluxogramas vermelhos representam o processo de obtenção da FC e FCA através da matéria prima PAN têxtil, nos fluxogramas verdes são mostrados as etapas de obtenção das

 $^{^{2}}$ Nesta tese utilizou-se a nomenclatura face 1 para o lado com menos particulados e face 2 para o lado com maior concentração.

amostras absorvedoras e as técnicas de caracterização eletromagnética e já nos fluxogramas azuis são mostrados o processo de obtenção das amostras através da técnica de eletrodeposição e as técnicas utilizadas para caracterizar o material.





Fonte: Produção do autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Morfológica e Estrutural dos Feltros de FC e FCA

Neste tópico são mostradas as técnicas de caracterização empregadas nos feltros de FC e FCA. Para isso, foram realizadas caracterizações morfológicas, quantitativas e estruturais. A primeira foi feita através da técnicas de microscopia eletrônica de varredura. Com o MEV, foi possível observar se houve variação da morfologia, como poros e defeitos durante o processo de ativação. Com as técnicas e BET e XPS foi possível realizar um estudo quantitativo entre as amostras ativadas e não ativada. Para realizar as análises com BET, as isotermas foram feitas em um equipamento Backman Coulter SA 3100. Com esse resultado foi possível determinar a área superfícial total, o tamanho e distribuição dos poros ("Non Local Density Function Theory" (NLDFT)) e o volume dos microporos. Ademais, com XPS foi possível identificar e diferenciar os elementos presentes na superfície, comparando os elementos presentes na superfície do feltro de FC e FCA. Já a caracterização estrutural foi realizado pelas técnicas de espectroscopia de espalhamento Raman e DRX. O equipamento de espalhamento Raman foi utilizado na configuração com laser de argônio de comprimento de onda de 514.5nm, varrendo um espectro de 800 a 1800 cm⁻¹. Atráves dos espectros Raman obtidos foi possível observar a evolução das bandas (G, D_1, D_2, D_3, D_4) e classificar quanto a organização da estruturas de carbono e grupos funcionais presentes na superfície. Já a técnica de DRX foi possível obter informações relacionadas as estruturas cristalinas das fibras.

5.1.1 Analise da Textura Superficial do feltro de FCA

O principal objetivo deste tópico foi caracterizar o feltro de FCA quanto a sua porosidade na superfície. Para isto foi utilizado a técnica de isotermas de nitrogênio. É importante ressaltar que não foi possível caracterizar o feltro de FC por esta técnica, já que o mesmo não apresenta poros na superfície. A superfície do feltro de FCA apresentou uma ótimas adsorção de nitrogênio para as isotermas com 77K. A isoterma é mostrada na Figura 5.1, a qual ocorre saturação para pressão de $0,2\frac{P}{P_0}$.



Figura 5.1 - Isoterma de nitrogênio do feltro de FCA em $77\mathrm{K}$

Fonte: Produção do autor.

Figura 5.2 - Distribuição dos tamanho do poro por NLDFT



Fonte: Produção do autor.

Esses resultados indicam que está ativação é predominante mente populada por microporos. As curvas de distribuição dos tamanhos de poros está mostrado na Figura 5.2, e mostra com clareza que o tamanho máximo dos poros é por volta de 2nm e apresenta tamanho predominante de 1,2nm. Estas técnicas não dão informação sob o tamanho de poros menores que 1.0nm, por causa do limite de penetração do N_2 . No entanto pode ser observado que a curva de distribuição para poros com menores que 1nm tendem a um aumento. Este fato faz com que o volume de poro e área de superfície de microporosa possa ser maior do que os calculados usando está isotermas. As principais características do feltro de FCA são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Caracteristicas superfíciais da FCA

$\mathbf{Amostra}$	Burn off (massa%)	$\operatorname{SBET}(\frac{m^2}{g})$	$V_{microporo}(\mathbf{nm})$	$V_{Total}(\mathbf{nm})$
FCA	35	1260	0,53	$0,\!59$

5.1.2 Análise MEV

As imagens MEV das amostras de FC e FCA são apresentadas na Figura 5.3. Essas foram obtidias com magnitude de 5000x, o que possibilita já observar que a fibra tem um diâmetro entorno de 10-15 μ m. Também é observado que o feltro de FC não apresenta ranhuras, buracos e danos, deste modo apresenta uma superfície lisa. Porém, a Figura 5.3 (b) mostra que a FCA já não apresenta uma superfície tão suave quanto da FC. Na marcação (1) é possível observar manchas escuras na superfície, as quais são oriundas do processo de remoção de grupos oxidantes ou material carbonoso. Já na (2) são mostradas ranhuras e imperfeições na superfície da FCA. Vale ressaltar que não é possível observar os poros indicados pela Figura 5.2 presentes na FCA, pois são da ordem de nanometros. Portanto, esses danos causados na superfície da FC durante o processo de ativação influênciam de forma insignificante a morfologia da amostra. As técnicas a seguir serão de grande importância no esclarecimento do grupos funcionais e variações estruturais.

5.1.3 Analises XPS

As análises de XPS provaram ser um poderoso método para investigar elementos sobre a superfície de carbono. Utilizando o XPS foi possível detectar e quantificar elementos químicos presentes na superfície da FC e FCA. Para análise dos espectros do XPS foi utilizado o Vision Software, com ele foi possível calcular a concentração

Figura 5.3 - Imagens MEV 5000x das (a) FC and (b) FCA (1- manchas negras and 2- ranhuras)



Fonte: (Autor)

de cada átomo presente na superfície. A Figura 5.4 mostra o espectro survey de cada composição elemental na superfície da FC e FCA. O espectro survey aponta que os principais picos elementais identificados para ambas amostras foram o C 1s e O 1s, e também foi identificado um pequeno pico de N 1s. Este último pico é referente a matéria prima PAN, a qual apresenta grupos nitrogênados em sua estrutura.

A contribuição da técnica de XPS neste trabalho foi na identificação precisa dos elementos presentes na superfície do feltro de FC e FCA. As composições elementais são dadas em porcentagem e estão resumidas na Tabela 5.2. Através das análises dos espectro survey dos feltros foi possível observar que nas amostras sem o processo de ativação existe menos de 4,0% de oxigênio presente na superfície. Já feltro de FCA mostrou ter uma razão $\frac{O}{C}$ de 2,42% enquanto o de FC apresentou uma razão $\frac{O}{C}$ de 4,05%. O mesmo comportamento foi observado na razão de $\frac{N}{C}$ diminuindo de 2,79% para 1,75% depois da ativação. A composição de elementos e as razões $\frac{N}{C}$ e $\frac{O}{C}$ mostraram uma remoção de óxidos superficiais durante o processo de ativação da FC. O que contribui com o leve aumento de carbono observado no espectro survey. Esse aumento de carbono no espectro da FCA está de acordo com o que o processo de ativação propõem, uma vez que ao remover heteroátomos da superfície da FCA provoca uma diminuição nestes e um aumento na quantidade de carbono



Figura 5.4 - Espectro survey das amostras de FC (linha vermelha) e FCA (linha preta)

Fonte: (Autor)

identificado pelo XPS. Até aqui os resultados estão de acordo com outros estudados na literatura (ISHITANI, 1981; YANG et al., 2009; MA et al., 2013). Ishitani et al observaram uma pequena camada fina de óxido sobre a superfície da FC, mas depois de tratamentos com temperaturas acima de 1000° em atmosfera controlada não foi possível mais identificar estes óxidos na superfície. Ademais Yang et al utilizou a técnica com o objetivo de observar as variações químicas em óxidos de grafeno em função da temperatura. Seus resultados também identificaram uma significante diminuição nos óxidos presentes na superfície. Já Ma et al estudou a fabricação de FC pela matéria prima celulose, e observou que os óxidos superficiais diminuíam gradativamente à medida que a temperatura de carbonização era elevada. Ele observou que para temperaturas de 600°, 700°, 800°, 900° e 1000°, o oxigênio na superfície era de 7,71%; 5,48%; 4,71%; 4,65%; 4,58% respectivamente.

Tabela 5.2 - Composição elemental de oxigênio e nitrogênio na FC e FCA

Amostra	C (%)	O (%)	N (%)	$\frac{N}{C}$	$\frac{O}{C}$
\mathbf{FC}	93,61	3,79	2,61	2,79	4,05
FCA	96,00	2,32	1,68	1,75	2,42

Nos próximos subtópicos são apresentados os resultados da espectroscopia Raman e DRX. Ambas técnicas serão de extrema importância no complemento das análises de XPS. Devido a espectroscopia Raman ser uma técnica superficial servirá de suporte para os resultados de XPS, uma vez que está também é uma técnica de analise de superfície. Assim, com a espectroscopia Raman foi possível observar o grau de organização presente na estrutura carbonosa do material, e também uma análise dos grupos funcionais presentes na superfície. Já com a técnica DRX foram obtidas informações estruturais do bulk do material, pois se trata de uma técnica de profundidade muito superior ao Raman e XPS.

5.1.4 Análise dos espectros Raman

Os espectros Raman de primeira ordem dos feltros de FC e FCA foram submetidos a deconvoluções para separar as bandas G e D através da soma de quatro bandas Lorentiziana (G,D1,D2 e D4) e uma Gaussiana (D3). As medidas foram realizadas em diferentes posições sobre a superfície da amostra, e os resultados foram muito semelhantes, tanto para o feltro de FC quanto o de FCA. Isso mostra que a estrutura da FC e FCA apresentam homogeneidade.¹. Os ajustes dos feltros de FC e FCA são mostrados na Figura 5.5, e os parâmetros utilizados para o ajuste são mostrados nas Tabelas 5.3 e 5.4.





Fonte: (Autor)

 $^{^{1}}$ Vale ressaltar que a homogeneidade estrutural não faz com que exista uma homogeneidade morfológica da superfície, já que a técnicas Raman serve para investigar a estrutura dos materiais carbonosos

Banda	Forma	Área	Centro	FWHM
D4	Lorentz	25	1173	401
D1	Lorentz	266	1351	210
D3	Gaussian	48	1536	146
G	Lorentz	59	1584	71
D2	Lorentz	22	1610	51

Tabela 5.3 - Parâmetro utilizados no ajuste do espectro Raman da FC

Banda	Forma	Área	Centro	FWHM
D4	Lorentz	16	1173	257
D1	Lorentz	225	1344	167
D3	Gaussian	37	1530	139
G	Lorentz	48	1582	59

31

1606

49

D2

Lorentz

Tabela 5.4 - Parâmetro utilizados no ajuste do espectro Raman da FCA

A Figura 5.6 mostra as três relações calculadas, diferenciando apenas se foi calculado pela área ou pela intensidade. Como pode ser observado, não existe uma diferença significativa do grau de organização das fibras ao calcular as três formas diferentes. Contudo, através da Figura 5.6 é possível verificar que $\frac{D1}{G+D1+D2}$ e $\frac{D1}{G+D1}$ são mais dispersivos que $\frac{D1}{G},$ mas a FC e FCA apresentam valores próximos. Também é observado que a FC e FCA apresentam valores muito próximos para qualquer uma das três formas de calcular o grau de defeito. Apesar disso, a Figura 5.6 (a) e (b) mostram que para razão $\frac{D1}{G}$ existe uma mínima diferença. Na Figura 5.6 (a), a FCA apresentou um aumento no grau de defeito de aproximadament 7%, e na Figura 5.6 (b) de 6,2 %. Alguns autores (MATTHEWS et al., 1999; MALLET-LADEIRA et al., 2014; HU et al., 2015) discutem a importância da variação da taxa de intensidade das bandas D por G, como também da largura a meia altura (FWHM) dessas, com a diminuição do tamanho do cristalito ao aumentar a cristalinidade do material. Assim, observando os resultados da intensidade integrada e a área da Figura 5.6 é possível notar que o processo de ativação não foi determinante para modificar o grau de orientação das estruturas grafíticas.

Apesar do processo de ativação não influenciar no defeito das estruturas carbonosas ², a Tabela 5.5 mostra que o FWHM-D1 mudou de 210 para 167 quando a fibra foi

²Repare nas intensidade dos picos D e G do espectro da FC e FCA. Ademais, existe uma maior sobreposição das bandas D e G no espectro ds FCA, o que pode estar relacionada com os grupos



Figura 5.6 - Calculo das relações $\frac{D1}{G}$, $\frac{D1}{G+D1}$ e $\frac{D1}{G+D1+D2}$ pela (a) intensidade e (b) área

Fonte: (Autor)

ativada, que corresponde cerca de 17%. Essa diminuição pode ser interpretada como algum tipo de transição relacionada com a temperatura e atmosfera ao ativar a FC. Provavelmente isso está relacionado com a diminuição dos grupos funcionais (tais como oxigênio e nitrogênio) durante o etapa de ativação, que também foi observado nas medidas de XPS. É interessante notar também que tanto os espectros das bandas G e D se sobrepõem uns aos outros em alguma extensão, originando a banda D3, a qual já foi mencionada anteriormente que é responsável pelos grupos funcionais presentes na superfície do material. Portanto, apesar da Figura 5.6 não apresentar diferença significativa entre o feltro de FC e FCA, a Tabela 5.5 mostra que existe variação na intensidade e área da banda D3, diminuindo de 19 e 22 % para a FCA.

Tabela 5.5 - Área e Intensidade utilizado para calcular a banda D3

Banda D3	Área	Intensidade
FC	48	0,31
FCA	37	0,25

funcionais removidos da superfície

5.1.5 Análise DRX

A Figura 5.7 ilustra o espectro do DRX para as amostras de FC e FCA. O padrão do difratograma mostra dois picos distintos localizados em 25° e 44°. Ambos apresentam características de estrutura amorfa, devido seu pico alargado. Essa estrutura amorfa está associada a desordem do material, e já foram observados em técnicas anteriores como Raman e BET. Os picos em 25° e 44° estão associados respectivamente aos planos (002) e (001) do carbono.



Figura 5.7 - Espectro DRX das amostras (a) FC e (b) FCA

Fonte: (Autor)

Dos parâmetros obtidos do DRX das amostra de FC e FCA foi possível calcular o tamanho do particulado presente no material. Os particulados l_a e l_c foram calculados através da equação de Scherrer (Equações 5.1 e 5.2). Para calcular l_a e l_c foi aplicado as constante de k_c igual a 0,9 para o pico em (002) e k_a igual a 1,77 para (001). Os resultados estão resumidos na Tabela 5.6

$$l_c = \frac{k_c \lambda}{\beta_{002} cos\theta} \tag{5.1}$$

$$l_a = \frac{k_a \lambda}{\beta_{001} \cos\theta} \tag{5.2}$$

Pode ser notado uma pequena variação no tamanho dos cristalitos l_a e l_c depois do processo de ativação. Isso está relacionado com a formação de poros na superfície do feltro de FC. Embora não seja uma mudança considerável, o tamanho dos particulados da FCA mostrados na Tabela 5.6 são sempre menores, mostrando que o material apresenta menor ordenamento.

Amostra	$l_c(\mathbf{nm})$	$l_a(\mathbf{nm})$
\mathbf{FC}	4,52	12,88
FCA	4,44	11,71

Tabela 5.6 - Tamanho dos cristalitos l_a e l_c das amostras de FC e FCA

Esse estudo tem uma importante contribuição no entendimento do processo de ativação da FC. Este processo desempenha um papel no aumento da área superficial e distribuição de poros. Estas características foram reveladas pela análise das isoterma de adsorção do nitrogênio. Com o XPS foi relatado que há uma diminuição dos grupos funcionais presentes na superfície com o processo de ativação das fibras, causando também defeitos. Apesar desses defeitos serem observados pela espectroscopia Raman, não parece haver uma influência significativa na estrutura do material. No entanto as imperfeições criadas na morfologia das fibras foi bem observada pelas imagens MEV. Já o DRX mostrou que a FC apresenta tamanho de cristalitos maiores quando comparada com a FCA. Está diminuição no tamanho dos cristalitos pode estar associada com as tensões superficiais, resultado da ativação. Portanto, os heteroátomos removidos da superfície parecem ser responsáveis pela criação de defeitos, causando danos ao longo da FC.

5.2 Compósitos à base de FC pulverizada e resina

A medida que a tecnologia eletrônica avança para meios não guiados e o uso de dispositivos eletrônicos evoluem, crescem também os problemas de interferência eletromagnética. Isso pode resultar em sérios problemas de comunicação entre dispositivos diferentes, mas que apresentem mesma frequência de trabalho. A ocorrência da interferência leva ao mal funcionamento dos dispositivos eletrônicos. Com a finalidade de resolver esses tipos de problemas de interferência, muitos materiais são desenvolvidos para cobrir estes equipamentos. Assim, utilizando materiais MAREs, tais como, compósitos com revestimento metálico (níquel, por exemplo), polímeros condutores, FC, FCA ou depósitos de filmes finos, é possível blindar esses dispositivos dessas interferências indesejadas (CAO et al., 2015; SOETHE et al., 2011a; CHUNG, 2004). Logo, essa seção trás o estudo dos compósitos a base de FC e FCA produzidos para absorver o máximo da radiação eletromagnética.

5.2.1 Análise MEV - Pulverizado

Figura 5.8 - Imagens MEV do (a) feltro de FC com ampliação de 1000x e da (b) seção transversão de um fio com ampliação de 10000x



Fonte: (Autor)

Diferente de outros materiais carbonosos, como por exemplo o diamante e o carbono granular, as FC são compostas por fios de carbonos, os quais podem ter propriedades diferentes de outros tipos de carbonos devido à possibilidade de serem transformados em tecidos, feltros ou meio têxtil. Na Figura 5.8 (a) é mostrado a imagem MEV com ampliação de 1000x de uma fibra de carbono. No caso do feltro produzido nesta tese, são fios distribuídos de modo aleatório através de toda extensão do feltro, não apresentando assim uma única direção. Vale observar que a FC produzida da matéria prima PAN têxtil apresenta alta resistência mecânica, por isso sua seção transversão tem forma cilíndrica, porque durante o processo de oxidação ela sofre uma leve ruptura, veja Figura 5.8 (b).

O segundo estágio deste trabalho foi usar a FC do feltro pulverizada em diferentes tamanhos de particulados e aplicá-la na resina epóxi com diferentes concentrações para produzir amostras com dimensões de 10,22 X 22,70mm e espessura de 1,5mm,

como na Figura 4.6. Com a variação dos particulados utilizados na resina haverá uma diferença na distribuição destes. O que influência diretamente na percolação dos particulados de fibra de carbono dentro da resina epóxi. A percolação da fibra de carbono está diretamente relacionada com a concentração e tamanho da FC utilizada, pois quanto maior o particulado e maior a concentração, maior a probabilidade do material formar redes condutoras de fibra de carbono dentro da resina.

A onda eletromagnética na faixa de frequência de 8 - 12 GHz não pode penetrar totalmente no FFC. Isso ocorre devido ao grande número de fibras entrelaçadas em direções aleatórias, ocorrendo a reflexão da radiação eletromagnética incidente. No entanto, de forma minoritária, algum sinal pode ainda conseguir penetrar no feltro, ocasionando assim uma possível atenuação gradual devido às múltiplas reflexões internas. Em contra partida, a radiação incidente pode penetrar com mais facilidade no material produzido com particulados fixados em resina epóx, isso origina uma interação maior da radiação com o meio. Parâmetros, tais como o tamanho do particulado e a concentração de particulados utilizadas no processo de produção do material serão estudadas para entender qual a melhor condição para se produzir um MARE.

Com a implementação do método NRW através das medidas dos parâmetros-S, as componentes real e imaginária da ϵ e μ poderão ser obtidas. Essas componentes são essenciais para compreender como o material reage ao campo elétrico e magnético de uma radiação incidente, porque apresentam informações da capacidade de armazenamento e dissipação da energia. Onde as componentes reais ϵ' e μ' estão relacionadas com o armazenamento de energia e a parte imaginária ϵ " e μ " com a dissipação de energia (FOLGUERAS et al., 2010). Nesta etapa do trabalho, ambos materiais, FC e resina epóxi, não apresentam propriedades magnéticas, isso resulta em um foco exclusivo para a permissividade elétrica do material. Assim, através da permissividade do material, é possível compreender o processo de polarização da matéria com a radiação incidente, o que está diretamente ligado com a habilidade do material em converter energia eletromagnética em calor.

5.2.2 Análise das Propriedades Eletromagnéticas - Amostras com baixas e altas concentrações de FC

Inicialmente, foi produzido uma amostra de resina epóxi sem material carbonoso, para obter informações intrisicas do meio. Os resultados indicam que a permissividade real relativa da resina epóxi foi de aproximadamente 3,5 (Figura 5.9); enquanto que sua tangente de perda foi em torno de 0,020. Esses resultados estão de acordo com os resultados relatados na literatura (SILVA et al., 2013). Além disso, o baixo valor da tangente de perda elétrica, indicou que a presença da resina epóxi no compósito não funcionará como uma dissipador de energia, que indica não possuir nenhuma fração de atenuação da onda na faixa de frequência da banda-X.



Figura 5.9 - Medidas da (a) ϵ ' e (b) ϵ " da resina epóxi 50-A1 com espessura de 1,5mm.

Fonte: Produção do autor.

Na tentativa de se obter um material absorvedores de radiação eletromagnética à base de resina epóxi e FC pulverizada foram produzidas amostras com diferentes concentrações de FC e também com diferentes tamanhos de particulados. As porcentagens de FC em massa trabalhadas nesta tese foram de 5%, 15%, 25% e 50%, já os particulados foram divididos em grupos com tamanhos menores que 25μ m, $25-53\mu$ m e 53 - 63μ m. As análises foram dividas em grupos contento baixa concentração de FC (5 e 15%) e com alta concentração (25 e 50%).

Na Figura 5.10 (a) e (b) são mostrados os valores da permissividade relativa real e imaginária das amostras com baixa concentração, respectivamente. Ademais, na Tabela 5.7 são mostrados os valores médios da permissividade real e imaginária para baixas concentrações de FC e tamanhos de particulados variados. De acordo com os gráficos, é possível observar uma variação significativa nos valores. As amostras com porcentagem de 5% apresentaram valores entre 4,6 a 5,4 para a permissividade real. Além disso, os tamanhos dos particulados mostraram aumentar os valores da permissividade real: 4,7; 5,1 e 5,4 para as amostras com tamanho de particulados $de < 25\mu m$, $25 - 53\mu m e < 53 - 63\mu m$. Vale ressaltar que os valores tiveram uma permissividade praticamente linear em função da frequência, com exceção a amostras com tamanho de $25-53\mu$ m a qual apresentou uma pequena oscilação em 11,75 GHz. Já para as amostras com porcentagem de 15%, praticamente foi observado o mesmo comportamento, exceto com relação aos valores, que foram para 11,2; 17,1 e 16 para as amostras com particulados de $< 25\mu m$, $25 - 53\mu m$ e $53 - 63\mu m$. De forma similar, a parte imaginária da permissividade também apresentou valores menores para as amostras com porcentagem de 5% em comparação com as amostras com 15%. Para as amostras com 5%, os valores para todos os particulados se encontraram em 0,15; o que indica que o material apresenta uma dissipação de energia quase que insignificativa nestas condições. Por outro lado, as amostras com concentração de 15% apresentaram valores maiores. A amostra com particulado menor que 25μ m apresentou um valor de 0,45 constante em toda frequência, já as amostras com particulados entre $25-53\mu m e 53 - 63\mu m$ apresentaram um valor que se inicia em 1 e cresce em função da frequência até atingir o valor de 3 na frequência de 12,4GHz. Vale observar que novamente a amostra com tamanho de particulado entre $25-53\mu m$ apresentou um pico próximo de 11,75GHz. Os valores obtidos para a permissividade real e imaginária das amostras com baixas concentrações estão de acordo com os autores Dang et al (DANG et al., 2003) e Hong et al (HONG et al., 2015) os quais trabalharam especificamente com as propriedades elétricas de compósitos à base de FC e resina epóxi com baixas concentrações. Ambos encontraram valores entre 2 e 12 para permissividade real e de 0 a 2 para parte imaginária. Contudo, a porcentagem máxima utilizadas para o trabalho de Hong foi de 6% para o volume da amostra e os tamanho dos particulados está na escala de milímetros.

Concentração de FC	Tamanho de Particulado	ϵ '	ϵ "
5%	$<\!25\mu\mathrm{m}$	4,70	0,15
15%	$<25\mu m$	11,00	0,45
5%	$25-53\mu\mathrm{m}$	5,10	0,15
15%	$25-53\mu\mathrm{m}$	19,10	2,90
5%	$53-63\mu\mathrm{m}$	5,40	0,15
15%	$53-63\mu\mathrm{m}$	15,80	2,10

Tabela 5.7 - Valores médios da ε '
e ε'' para diferentes particulados com baixas concentrações de FC

Figura 5.10 - Medidas da (a) ϵ ' e (b) ϵ " das amostras de FC com resina epóxi com baixas concentrações e tamanho de particulados variados.



Fonte: Produção do autor.

Ademais, é importante ressaltar que nas Figuras 5.10 (a) e (b) foram observados alguns picos e oscilações em determinadas frequências para a amostra com tamanhos de particulados entre $25 - 53\mu$ m. Isso deve estar relacionado com algum processo de absorção por ressonância, devido à presença de particulados dispersos na matriz de resina epóxi.

A Figure 5.11 representa a refletividade $(S_{11})^2$ para as amostras com baixas concentrações e particulados $< 25\mu m$, $25 - 53\mu m$ e $53 - 63\mu m$. Para amostras com baixas concentrações não foram observadas grandes variações no valor refletividade, as amostras refletiram praticamente toda radiação incidente. Contudo, apesar das amostras com concentração de 15% e particulados de $25-53\mu$ m e $53-63\mu$ não terem apresentado atenuação significante, essas amostras tivera comportamento diferente das demais. A amostra com particulado de $25 - 53 \mu m$ refletiu 100% da radiação incidente na frequência de 8,2GHz e teve seu valor decrescendo em função da frequência, chegando ao valor mínimo de aproximadamente 65% em 12,4GHz. Já a amostra com particulados de $53 - 63\mu$ obteve um desempenho melhor no inicio, refletindo aproximadamente 75% e terminando em 85%. O fato dessas duas amostras terem comportamentos diferentes das demais deve estar diretamente relacionado com o aumento da permissividade real e imaginária mostradas nas Figura 5.10 (a) e (b), indicando uma melhor dissipação da energia da onda nessas amostras. De modo geral, as amostras com particulados maiores que $25\mu m$ e concentrações de FC maiores que 15% apresentaram melhor atenuação do que as demais, no entanto vale notar que os resultados da refletividade não são lineares com relação a concentração nem tamanho de particulado.

Na Figura 5.12, são mostradas as permissividades real e imaginária das amostras com diferentes tamanhos de particulados e altas concentrações de FC. Os valores médios da permissividade real e imaginária são mostrados na Tabela 5.8. Mantendo-se a concentração da FC em 25% e variando apenas o tamanho dos particulados, observase algumas situações: (I) um aumento em ϵ ' de aproximadamente 12 (< 25 μ m) para 23 $(25 - 53\mu m)$ e de 0,5 (< 25 μm) para 1.8 $(25 - 53\mu m)$ em ϵ ". Este aumento é observado em função do aumento do tamanho de particulado de $< 25 \mu m$ para $25 - 53\mu$ m. No entanto, ao aumentar o particulado para $53 - 63\mu$ m foi observado um valor próximo de 13,5 para parte real e 0,5 para a imaginária; não sendo mais observado o aumento em função do tamanho do particulado para este caso. (II) Para a concentração de 50%, houve também uma mudança significativa nos valores de ϵ ; 14 para as amostras com particulados < 25μ m, de 23 para $25 - 53\mu$ m e de 21,5 para as $53 - 63\mu$ m. Já para os valores de ϵ " foram observados valores de $0.5(< 25\mu m), 1.5 (25 - 53\mu m) \in 1.5 (53 - 63\mu m)$. Em resumo pode-se concluir que tanto para a concentração de 25% quanto para a concentração de 50% houve um aumento significativo na ϵ ' em função do aumento do tamanho do particulado, com exceção das amostras com particulados entre $53 - 63 \mu m$. No entanto, uma outra maneira de analisarmos estes resultados é mantermos o tamanho dos particulados em $< 25\mu$ m e observar a variação em ϵ '. Nesse sentido é verificado que o aumento

Figura 5.11 - Medida da reflexão para amostras com diferentes tamanhos de particulados e baixas concentrações de FC



Fonte: Produção do autor.

da concentração de 25% para 50% favorece um aumento em ϵ ' de aproximadamente 12(25%) para 14(50%). Contudo, este aumento linear com relação a concentração não é observado para tamanhos de particulados com tamanhos entre $25 - 53\mu$ m e $53 - 63\mu$ m. A ϵ ' diminui de aproximadamente $23(25 - 53\mu$ m) para 18 (< 25μ m). O mesmo comportamento é observado para o ϵ ". Algumas observações podem ser feitas com relação a estes resultados, como, a diminuição do tamanho dos particulados aumenta significativamente a contribuição para o aumento da área transversal. Outra ponto esta relacionado ao a dispersão deste particulados no compósito (resina + particulados). Para baixa concentração (25%) e tamanhos de particulados de < 25μ m a dispersão pode não ocasionar interação entre os particulados. No entanto para uma concentração de 50% os particulados podem interagir de maneira que formem redes condutoras, fazendo assim um átomo enxergar o outro. Por outro lado para altas concentrações (50%) e tamanhos de particulados entre $25 - 53\mu$ m a possibilidade dos particulados interagiram é maior porem com menor área transversal. De forma resumida, pode-se dizer que:

Figura 5.12 - Medidas da (a) ϵ ' e (b) ϵ " das amostras de FC com resina epóxi com altas concentrações de FC e tamanho de particulados variados.



Fonte: Produção do autor.

- a) Para as amostras com 25% e 50% de FC, o valor de ϵ ' aumentou com o aumento dos tamanho dos particulados. No entanto, as amostras com tamanho de particulados entre 53 63µm e porcentagem de 25% não apresentaram mesmo comportamento para ϵ ' e ϵ ".
- b) Para particulados com distribuição de <
 $<25\mu{\rm m},$ o valor de ϵ' aumenta com o aumento da concentração de FC.

- c) Para os particulados com tamanho de 25-53 μ m, o ϵ ' diminui com o aumento da concentração de FC.
- d) Para os particulados com tamanho de 53-63 μ m, o ϵ ' e ϵ " segue um comprotamento intermediário entre as amostras com particulados de $< 25\mu$ m e 25-53 μ m.

Concentração de FC	Tamanho de Particulado	ϵ '	ϵ "
25%	$<25\mu m$	12.50	0.47
50%	$<\!25\mu\mathrm{m}$	14.00	0.50
25%	$25-53\mu\mathrm{m}$	24.00	2.00
50%	$25-53\mu\mathrm{m}$	20.00	1.50
25%	$53-63\mu\mathrm{m}$	13.00	0.50
50%	$53-63\mu\mathrm{m}$	21.50	1.50

Tabela 5.8 - Valores médios d
a ε ' e ε " para diferentes particulados com altas concentrações de FC

A Figura 5.13 mostra a representação esquemática das amostras com diferentes concentrações de FC e tamanhos de particulados, bem como feltro de FC. Portanto, através da Figura 5.13, pode-se observar que com particulados menores existe uma área superficial maior, no entanto, é necessário aumentar a concentração da FC para obter uma percolação maior, melhorando assim a condutividade do material. Já introduzindo particulados maiores, é mais fácil obter o processo de percolação com menos concentração, devido ao tamanho do particulado se conectar mais facilmente com seus particulados vizinhos. Contudo, não significa que com o aumento da concentração sempre haverá um aumento nas propriedades elétricas do material, pois como o processo de distribuição dos particulados não pode ser controlado, a percolação torna-se um processo probabilístico, fazendo com que uma amostra com concentração maior possa não ser tanto percolada como de uma concentração menor, isto para particulados maiores.

Do mesmo modo que nas amostras com baixas concentrações, nas Figuras 5.12 (a) e (b) também foram observados a presença de picos e oscilações em determinadas frequências, só que em maiores intensidades em comparação com as amostras de baixa concentração. É possível observar que a intensidade desses picos, bem como a posição deles estão relacionadas com a concentração e tamanho dos particulados. Como mencionado anteriormente, esses picos e oscilações são devido algum processo ressonante nas amostras, só que agora eles aparecem com uma melhor definição.

Figura 5.13 - Representação das amostras com (a) concentração de 25% e particulados $<25\mu$ m, (b) concentração de 50% e particulados $<25\mu$ m, (c) concentração de 25% e particulados na faixa de 25 - 53 μ m, (d) concentração de 50% e particulados na faixa de 25 - 53 μ m e (e) feltro de FC



Fonte: Produção do autor.

Logo, foi observado que sempre para a mesma frequência são encontrados picos na parte imaginária e oscilações na parte real da permissividade, o que leva ao modelo clássico proposto por Lorentz³. A fim de averiguar estes resultados, foi realizado um ajuste dos dados experimentais de ϵ ' e ϵ " em algumas amostras através do modelo clássico de Lorentz da interação da radiação com a matéria. Sendo assim, observou-se que os valores de ϵ ' e ϵ " são compatíveis com os valores experimentais. A permissividade real e imaginária em função da frequência é mostrada nas equações 5.3 e 5.4.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\circ} + \sum_{n} \frac{\varepsilon_{\circ}\omega_{p}^{2}(\omega_{\circ n}^{2} - \omega^{2})}{(\omega^{2} - \omega_{\circ n}^{2})^{2} + \gamma_{n}^{2}\omega^{2}}$$
(5.3)

$$\varepsilon''(\omega) = \sum_{n} \frac{\varepsilon_{\circ} \omega_{p}^{2} \omega \gamma_{n}}{(\omega^{2} - \omega_{\circ n}^{2})^{2} + \gamma_{n}^{2} \omega^{2}}$$
(5.4)

onde ω_p é denominada de frequência de plasma que está associada à carga q, ω_{\circ} é a frequência de ressonância associada a uma força de ligação da carga q ao sistema de íons do material, o índice n está associado à soma sobre as diversas frequências de ressonância relacionadas as diferentes cargas q no sistema e γ é a constante de amortecimento do sistema que está associada aos diversos mecanismos de dissipação que podem estar presentes no meio, como por exemplo colisões binárias e reorientações dos momentos de dipolos elétricos na presença de um campo elétrico variado

 $^{^3\}mathrm{Veja}$ capítulo 2 e os apêndices desta tese.

no tempo (DARTORA et al., 2015).

Através das equações do modelo de Lorentz foi possível realizar o ajuste matemático com os dados experimentais. A Figura 5.14 os ajustes realizados nas amostras utilizando o modelo de Lorentz. Para realizar esses ajustes, foi utilizado três equações para as amostras com particulado e concentração variada exceto para a amostra com concentração de FC de 50% e tamanho de particulado de $25-53\mu m$ a qual foi necessário utilizar quatro equações, devido ao maior número de picos nas funções de $\epsilon' \in \epsilon''$ ⁴. Esses bons ajustes dos dados experimentais com os teóricos levam a conclusão de que o tamanho dos particulados contribuem para o processo de absorção por ressonância. Essa afirmação é limitada apenas para o uso exclusivo das fibras em resina epóxi, sendo necessário realizar outras medidas para compósitos que utilizem FC ou FCA em outras matrizes que não sejam epóxi. Os valores utilizados são mostrados na Tabela 5.9. Também vale ressaltar que apesar do modelo mostrar ótima concordância com os resultados experimentais, não é possível atribuir valores com significado físico para as variáveis do modelo de Lorentz, porque a variável ω_p (frequência de plasma discutida no capítulo 2 e apêndice A) envolve o número de átomos e número de elétrons e neste trabalho a variável foi utilizada como uma constante apenas para realizar o melhor ajuste. Sendo assim, o modelo serve apenas para contribuir com a discussão de que existe um processo de ressonância entre os particulados e a onda.

Os resultados obtidos para amostras com altas concentrações de FC também encontram-se de acordo com os de Dang et al (DANG et al., 2003). Os autores investigaram as propriedades dielétricas de compósitos a base de FC pulverizada com particulados de 100 μ m com matriz de polietileno ($\frac{FC}{polietileno}$). Dang ressalta que existe uma relação direta entre a constante dielétrica do compósito com o aumento do fração volumétrica de FC, ou seja, a permissividade do material depende da concentração de FC utilizada. Dang afirma que aumentando a concentração de FC a quantidade de caminhos aumenta, ocasionando no aumento da constate dielétrica do material. De acordo com os resultados desta tese, existe um aumento na parte real da permissividade quando a concentração de FC é aumentada de 25 para 50% para particulados < 25 μ m. No entanto, fixando o tamanho do particulado em 25-53 μ m a permissividade real diminui com o aumento da concentração de FC, que não está de acordo com os resultados de Dang. Recentemente, Hong et al investigou as propriedades dielétricas da FC distribuída aleatoriamente (HONG et al., 2015). O

 $^{^4}$ Os ajuste não foram realizados para todas amostras, devido a dificuldade de calcular alguns ajustes para amostras que apresentavam picos sobrepostos.

Figura 5.14 - Ajuste dos dados experimentais da ϵ ' (a,c,e,g) and ϵ " (b,d,f,h) para os conjuntos de amostras produzidos. Sendo, (a) e (b) de particulados < 25 μm com concentração de 50% de FC, (c) e (d) < 25 μm com 25%, (e) e (f) 25-53 μ com 50% e 25-53 com 25% respectivamente.



Fonte: Produção do autor.

Concentração 50% de FC e Particulados menores que 25 $\mu {\rm m}$							
Parâmetros	$\varepsilon_1'(\omega), \varepsilon_1''(\omega)$	$\varepsilon_2'(\omega), \varepsilon_2''(\omega)$	$\varepsilon_3'(\omega), \varepsilon_3''(\omega)$	$\varepsilon_4'(\omega), \varepsilon_4''(\omega)$			
γ	$5.3 \ 10^8$	$6.9 \ 10^8$	$5.4 \ 10^8$				
ω_p	$6.1 \ 10^8$	$9.7 \ 10^8$	$1.2 \ 10^9$				
ω_{\circ}	$8.5 \ 10^9$	$9.9 \ 10^9$	$11.6 \ 10^9$				
Concent	tração 25% de	FC e Particul	ados menores	que 25 μm			
γ	$3.5 \ 10^8$	$6.64 \ 10^8$	$8.20 \ 10^8$				
ω_p	$8.02 \ 10^8$	$7.20 \ 10^8$	$8.26 \ 10^8$				
ω_{\circ}	$8.54 \ 10^9$	$9.37 \ 10^9$	$1.09 \ 10^{10}$				
Concentraçã	Concentração 50% de FC e Particulados com tamanho entre 25-53 $\mu\mathrm{m}$						
γ	$4.17 \ 10^8$	$5.49 \ 10^8$	$6.81 \ 10^8$	$1.08 \ 10^9$			
ω_p	$2.04 \ 10^9$	$2.29 \ 10^9$	$1.64 \ 10^9$	$1.60 \ 10^9$			
ω_{\circ}	$8.18 \ 10^9$	$9.06 \ 10^9$	$9.84 \ 10^9$	$1.12 \ 10^{10}$			
Concentração 25% de FC e Particulados com tamanho entre 25-53 $\mu\mathrm{m}$							
γ	$7.03 \ 10^8$	$4.57 \ 10^9$	$1.56 \ 10^9$				
ω_p	$3.53 \ 10^9$	$7.42 \ 10^9$	$3.44 \ 10^9$				
ω_{\circ}	$8.73 \ 10^9$	$1.08 \ 10^{10}$	$1.18 \ 10^{10}$				

Tabela 5.9 - Valores utilizados na realização dos ajustes da $\epsilon_n'(\omega)$ e $\epsilon_n''(\omega)$ das amostras

autor relatou que quanto maior a concentração de FC maior será a permissividade. Além disso, aumentando o comprimento da fibra, tanto a parte real quanto imaginária aumentam. Hong também ressalta que aumentando o tamanho do particulado o efeito de polarização é aumentado e menor se torna o efeito de despolarização.

A Figure 5.15 representa a refletividade para seis situações diferentes, envolvendo as amostras com alta concentração de FC em uma amostra de resina para uma mesma peneira e a variação na peneira para uma mesma concentração de carbono na amostra de resina. O gráfico mostra que para peneira de $<25\mu$ m , o aumento da concentração de 25% para 50% de carbono na resina não afeta significativamente a refletividade do composto. Para a peneira entre 25-53 μ m , o aumento da concentração de 25% para 50% gerou alterações significativas na refletividade. Deste modo, foi observado que a amostra com concentração de 25% apresenta dois picos de atenuação nas frequências de 10,18 GHz e 10,88 GHz. Em 10,18 GHz a refletividade é de aproximadamente 10%, já em 10,88 GHz a refletividade. Para concentração de 50% foram observados três picos de atenuação na refletividade, a primeira em 8,83 GHz, a segunda em 10,18 GHz, que coincide com a primeira frequência para concentração de 25% e a terceira em 11,65 GHz. As refletividades são, respectivamente, de 35%; 16,2% e 38,5%. Embora existam mais picos de atenuação para 50%

em relação à concentração de 25%, esta última concentração atinge maiores nível de atenuação na refletividade. Além disso, a reflexão das amostras com particulados entre 53-63 μ m também apresentou comportamento similar as demais, as amostras com esse tamanho de particulado e concentração de 25% apresentaram um comportamento decrescente em função da frequência mas com dois picos em 11,25 e 12,28 GHZ, refletindo respectivamente 15 e 11,8%. Apesar dos picos de atenuação apresentarem valores baixos de reflexão, essa amostra começa a ter uma atenuação expressiva a partir de 11GHz. Já a amostra com o mesmo tamanho de particulado e concentração de 50% apresentou uma menor reflexão em banda larga, iniciando com um pico em 9,5 GHz e outro em 10,7GHz; refletindo 10 e 12,3%.

Ainda no gráfico da Figure 5.15, é revelado que tanto para concentração de 25%quanto para concentração de 50%, a alteração, nos níveis de refletividade, é muito significativa. Para concentração de 25%, a peneira de $<25\mu$ m apresenta uma atenuação suave na refletividade em função da frequência. Por outro lado, mantendo a concentração fixa e aumentando a peneira entre $25-53\mu m$, dois picos de atenuação são observados, e estes não estão presentes na primeira situação. Portanto, decorrem exclusivamente do aumento na peneira. Para concentração de 50%, a peneira de $<25\mu$ m mantém o mesmo comportamento da peneira de $<25\mu$ m mantém o mesmo comportamento da refletividade para concentração de 25%. A peneira da $25-53\mu m$ apresenta três picos de atenuação na refletividade. Neste último caso, os três picos apresentam menor nível de atenuação na refletividade, quando comparados com a mesma peneira e concentração de 25%. Em se tratando de atenuação na refletividade, os resultados revelam que o meio material é mais sensível a variação peneira que na concentração. Considerando a região entre os picos como sendo a região de maior atenuação, os resultados indicam que a concentração é responsável por alargar a região de maior atenuação. Em resumo, os resultados sugerem que alteração na peneira influência no nível de atenuação e alteração na concentração altera a região de maior concentração.

Ainda foi possível calcular a reflexão do material com o modelo de linha de transmissão, utilizando as propriedades medidas do material (permissividade e permeabilidade). Os resultados da Figura 5.16 mostram grande proximidade com os resultados medidos (Figura 5.15), as intensidades da reflexão mostraram concordância, contudo é possível observar o deslocamento do pico em relação aos medidos. Autores como Huang et. al. (HUANG et al., 2016), também comparam os valores experimentais com os teóricos da reflexão para amostras com particulados de carbono encapsuladas por níquel. Huang destacou algumas razões que podem estar influenciando nas discretas



Figura 5.15 - Medida da reflexão para amostras com diferentes tamanhos de particulados e altas concentrações

Fonte: Produção do autor.

variações do medido com o calculado, umas delas, pode ser as características distintas dos elementos utilizados na fabricação do compósito, já a outra, pode estar relacionada com a limitação instrumental dos equipamentos das condições experimentais. Em contra partida, mostra que o método realmente é eficaz, mas defende que a espessura do filme ou amostra produzida, deve ser cuidadosamente medida com máxima precisão, com a finalidade de evitar qualquer discrepância com os valores medidos.

É bem verdade que o modelo apresenta significante variação quanto ao valor de d, sendo assim cada amostra deve ser medida cuidadosamente e com extrema precisão medida antes de realizar o cálculo. Nesse trabalho, as amostras foram produzidas em um suporte de 1,5mm, algumas apresentaram variações máximas da ordem de $\sigma = \pm 0,035mm$, o que foram corrigidas durante o cálculo. O método mostrou-se



Figura 5.16 - Refletividade calculada para as quatro condições

Fonte: Produção do autor.

útil para realizar previsões de possíveis espessuras, evitando assim a necessidade de realizar medidas para todas as espessuras calculadas, porém ao se obter o valor "ótimo" de \mathbf{d} é indicado que efetuar a medida para evitar possíveis discrepâncias mencionas anteriormente.

Através dos resultados obtidos das reflexões minimas dos particulados embutidos em altas e baixas concentrações foi possível estimar um mapa da tendência da reflexão em função da variação do tamanho do particulado e concentração de FC, Figura 5.17. Nesse gráfico é mostrado um possível comportamento da reflexão em função da variação desses parâmetros, isso caso o comportamento da reflexão fosse linear. Logo, as amostras com tamanho de particulado menores que 25μ m teriam maior dificuldade em atenuar a radiação eletromagnética mesmo com altas concentrações de fibra de carbono. Contudo, os particulados maiores já seriam capazes de atenuar
Figura 5.17 - Mapa de tendência da reflexão das amostras de FC pulverizadas em função da concentração e tamanho de particulado



Fonte: Produção do autor.

algo significativo perto das concentrações de 15%. Deste modo, as amostras com particulados com tamanho entre 53-63% já seriam capazes de atenuar toda radiação incidente, o que não é totalmente observado experimentalmente.

Por fim, foram estudadas as propriedades do FFC embutido em resina epóxi. A permissividade real e imaginária da amostra de FFC pode ser observada na Figura 5.18 (a). A amostra de FFC apresentou resultado diferentes das amostras produzidas com particulado da própria fibra e embutidas em resina epóxi. O ϵ ' relativa ficou na faixa de 90-100, enquanto que o ϵ " apresentou um valor de 50-90 com comportamento crescente em função da frequência. Também foi realizada medida de reflexão da amostra de FFC, que pode ser observada na Figura 5.18 (b). A amostra tem um comportamento de refletor, refletindo assim uma faixa de 85-90% da radiação incidente. O fato dessa amostra apresentar um comportamento de placa é devido o carbono ser conhecido como um material refletor, e por estar em formar de feltro corrobora com a reflexão da radiação eletromagnética (ZANG et al., 2015).

Assim, a onda eletromagnética na faixa de 8,2-12,4GHz não pode ser totalmente penetrada dentro do feltro de FC. Isso é devido a grande número de fibras interlaçadas em direções aleatórias, ocasionando assim uma grande reflexão da radiação incidente. Contudo, de forma minoritária, algum sinal pode penetrar dentro do feltro, ocorrendo múltipla-reflexões, que causam uma atenuação gradativa por perda dielétrica. Portanto, com os particulados fixados em matriz de resina epóxi a onda



Figura 5.18 - Medidas da (a) permissividade real e imaginária e da (b)refletividade da amostra de FFC embutida em resina epóxi

Fonte: Produção do autor.

eletromagnética pode penetrar no material e sofrer atenuação devido a múltiplasreflexões internas como também por processo de ressonância (observado através do modelo de Lorentz).

Portanto, o estudo do modo como a fibra de carbono está disposta na resina, sejá em forma de felto ou em particulado, mostrou influenciar o comportamento da permissividade e consequentemente a atenuação da onda eletromagnética. As fibras de carbono em forma de feltro apresentaram propriedades de um material refletor, não sendo observado picos de atenuação na faixa de frequência de 8.2-12.4GHz. Através dos resultados é possível observar que a variação do tamanho do particulado surge mais efeito na permissividade do que a variação da concentração de fibra de carbono por resina epóxi. Os particulados de 25-53um apresentaram valores de permissividade real relativa na faixa de 20 a 26, já os particulados < 25um apresentaram valores na faixa de 12 a 15. A permissividade imaginária relativa, que corresponde a dissipação de energia, apresentou valores de 1.5-3 para os particulados de 25-53um e 0.5-0.75 para particulados <25um. Também foram observados picos de permissividade imaginária oriundos do processo de ressonância das molécula do material. Esses picos são mais protuberantes para as amostras com particulados de 25-53um do que as de <25um. A amostra de particulado com 25-53um e concentração volumétrica de 25% apresentou picos em aproximadamente 8.75,10.85 e 11.65GHz e a amostra de 25-53um com 50% apresentou picos em 9, 10.10 e 11.25GHz. Esses picos de ressonância apoiam os resultados da refletividade, que apresentam atenuações "shiftadas" acrescidas 1GHz aproximadamente. As melhores atenuações ocorreram para as amostras com particulados de 25-53um. A concentração de 50% atenuou até 60% e a 25% até 75% do sinal incidente.

5.3 Aplicação MARE com compósito à base de FCA e Ni

A reflexão é o principal mecanismo para a blindagem por interferência eletromagnética (EMI, do inglês - electromagnetic shielding interference)⁵, comumente utilizada para revestir equipamentos eletrônicos contra interferências externas indesejadas (CHUNG, 2000). No entanto, EMI não está relacionada apenas com as reflexões primárias, mas também com as múltiplas reflexões e absorção da onda eletromagnética, que faz atuar como escudo. Neste sentido, a EMI refere-se à soma das contribuições da reflexão, absorção e múltiplas reflexões da radiação eletromagnética por um determinado material. A reflexão está relacionada com a existência de cargas elétricas livres (elétrons ou lacunas) no material, deste modo, materiais condutores tendem a ter propriedade de refletores (CHUNG, 2004). Os materiais metálicos são conhecidos por sua alta condutividade, entre os metais, o níquel (Ni) foi escolhido por apresentar baixo custo e estabilidade. Assim, materiais com alta condutividade podem produzir uma grande corrente induzida sob a ação de uma onda eletromagnética, que de acordo com a Lei de Lenz, essa corrente será eficaz no enfraquecimento da penetração da onda eletromagnética, ocasionando a reflexão (JI et al., 2014; CANAJ et al., 2012).

As Fibras de carbono ativado (FCA) são conhecidas principalmente por apresentarem grande área superficial, devido a sua porosidade. Mas também podem apresentar baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica e elétrica (CHAND, 2000; YOU et al., 2000). Estas características têm atraído a atenção de grupos de pesquisas na preparação de materiais compósitos de aplicações EMI, tanto pela importância científica, quanto no entendimento de novos fenômenos atrelados a estes materiais (PITTMAN et al., 1997) como pelo potencial em aplicações tecnológicas voltadas à EMI (HUANG et al., 2016).

Portanto, para escolher a melhor técnica de deposição para a FCA aplicada a EMI, primeiro investigou-se somente o tempo da deposição. Ambas as técnicas de depo-

⁵Diferença do conceito de MARE e EMI: O termo MARE é mais utilizado para materiais que convertam a energia da onda em calor. Já o termo EMI é mais abrangente, qualquer material que possa interferir na onda, seja por absorção, reflexão e multiplas reflexões, podem ser denominados de EMI.

sição foram inicialmente estudadas com tempo de deposição de 4, 7, e 10 minutos. No entanto, a única diferença é que no processo de eletrodeposição foi aplicado uma densidade de corrente fixa de $-0.1mA/cm^2$. A metodologia empregada para diferenciar qual a melhor técnica para a FCA foi da amostra que apresentasse maior homogeneidade morfológica.

5.3.1 Análise MEV e DRX

Na Figura 5.19 são apresentadas as imagens do MEV, relativas as amostras geradas. O Ni pode ser observado como estruturas mais claras nas imagens, e com alguma rugosidade. Pode ser observado nas imagens MEV, o processo de deposição de Ni por electroless e eletrodeposição ocorreu por toda a estrutura filamentosa da FCA, mas a técnica electroless apresentou filmes quebradiços, não homogêneos e fibras atacadas quimicamente. Através da Figura 5.19, observou-se que com o aumento do tempo de deposição em ambas as técnicas, favoreceu o surgimento de precipitados sobre o filme que conferiu um aspecto rugoso. Observou-se também que os filmes produzidos por electroless apresentaram uma pobre propriedade mecânica, resultando assim na perda de material, tanto durante o processo de deposição quanto no manuseio das amostras.

Isso pode estar relacionado com a temperatura utilizada na eletrodeposição, que contribuiu no ataque químico do substrato, removendo matéria da FCA, afetando assim a homogeneidade dos depósitos. Em contra partida, as amostras produzidas por eletrodeposição apresentaram um filme mais regular e não quebradiço. Isso se deve ao fato que o processo de eletrodeposição não envolve altas temperaturas de trabalho, fazendo com que seja uma ótima técnica para depositar níquel de forma regular. Com base nesses resultados, verificou-se que o processo de eletrodeposição proporcionou melhores condições morfológicas no que diz respeito à uniformidade e qualidade dos depósitos de Ni. Através dos resultados obtidos até aqui, a técnica de eletrodeposição foi escolhida por apresentar maior homogeneidade no filme. Para realizar a novos depósitos de Ní, a solução química utilizada foi a mesma, mas com tempo constante de 4 minutos para todas amostras e densidade de corrente variando de -0,1; -0,20 e -0,225 mA/cm^2 . Os parâmetros experimentais para a eletrodeposição e os resultados da espessura de níquel são mostrados na Tabela 5.10 e as amostras são mostradas na Figura 5.20.

A característica morfológica dos filmes de Ni obtidos em diferentes densidades de corrente pode ser observada nas imagens apresentadas na Figura 5.21. A partir dessas imagens é possível observar que o aspecto morfológico das camadas de Ni Figura 5.19 - Imagens MEV aumentadas 10000x das amostras de FCA com depósitos de Ni obtidos com electroless (a) 4min, (b) 7min, (c) 10min e eletrodeposição (d) 4min, (e) 7min, (f) 10min. A densidade foi de corrente de $-0.01mA/cm^2$ para todas as amostras produzidas por eletrodeposição.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.20 - Imagem dos depósitos de níquel sobre os feltros de FCA produzidos com diferentes densidades de corrente



Fonte: Produção do autor.

variou de forma significativa com o aumento da densidade de corrente catódica aplicada. Os filmes gerados por eletrodeposição com densidade de corrente elevada

Tabela 5.10 - Parâmetros experimentais utilizados para deposição de níquel sob a FCA e a espessura do depósito

Densidade Corrente (mA/cm^2)	Tempo (min)	Espessura (μ m)
-0,10	$4 \min$	$0,56 \pm 0,09$
-0,20	4min	$0,74 \pm 0,07$
-0,225	4min	$1,42 \pm 0,14$

apresentaram maior espessura e uniformidade, diferentemente dos da Figura 5.19 (d), (e) e (f).

Figura 5.21 - Imagens MEV 5000x aumentadas das amostras de FCA com Ni pelo processo de eletrodeposição com densidade de corrente de (a) -0,1, (b) -0,2 e (c)- $0,225mA/cm^2$.



Fonte: Produção do autor.

A característica estrutural dos filmes de níquel depositados sob a FCA foram analisados por DRX aplicando a geometria Bragg-Brentano. Na Figura 5.22 é possível observar o aumento da camada de Ni com a perda de intensidade do pico C(002), o qual, este pico é referente ao substrato utilizado. Através dos picos, é possível observar que o Ni depositado encontra-se na sua forma metálica (HANAWALT et al., 1938).

5.3.2 Análise das Propriedades Eletromagnéticas - Amostras de FCA com Ni

A Figura 5.23 representa a refletividade das amostras de Ni e FCA. O gráfico mostra que a FCA apresenta uma máxima de aproximadamente 83% para frequências próximas a 8GHz e a medida que a frequência aumenta, a refletividade diminui, atin-



Figura 5.22 - Espectros de difração de raios X dos depósitos de Ni sobre FCA obtidos em diferentes densidades de corrente catódica

Fonte: Produção do autor.

gindo um mínimo de aproximadamente 75%. A amostra com potencial de depósito de $-0.225mA/cm^2$, também apresentou o mesmo comportamento, mas com reflexão máxima de 92,5%, que tende a um valor constante de 90% para frequências maiores. Já as amostras com densidade de corrente de -0.10 e $-0.20mA/cm^2$, apresentaram valores inicias próximos de 86,5%, contudo aumentaram para valores 88% e 90% de reflexão. Essa diferença de comportamento entre as funções pode estar relacionada com forma do feltro, já que não é possível obter um pedaço de feltro igual para todas as amostras, no entanto os resultados apresentam uma linearidade. Através das Figuras 5.19 e 5.19, é possível observar que os potenciais com densidades de correntes maiores proporcionam filmes mais espessos, que resulta em uma maior reflexão da radiação eletromagnética na faixa de 8,2-12,4GHz.

A Figura 5.24 mostra a reflexão máxima obtida em função da espessura do filme depositado na FCA. É possível observar a influência do níquel no processo de reflexão, além de notar que a maior espessura promove a maior reflexão. O filme mais



Figura 5.23 - Medida da reflexão para amostras com diferentes condições

Fonte: Produção do autor.

espesso apresentou uma reflexão de 92,5% para frequências próximas a 8GHz, que corresponde a um aumento de 11,44% com relação a FCA. Alguns autores também vêm investigando a influência de filmes metálicos (SOETHE et al., 2011b; LIU et al., 2011). Autores como Soeth et al. estudaram a influência de filmes finos de titanium depositados sobre um substrato de "polyethylene terephthalate" usando a técnica de "sputtering" para absorção da radiação eletromagnética na faixa de 8,2-12,4GHz. Com essa técnica foram depositados filmes da ordem de nanômetro, variando 25-400nm. Seus resultados indicaram que a partir de 100nm a espessura do filme não influenciava na absorção da onda eletromagnética, o material passava a refletir grande parte da radiação e esse aumento da reflexão da radiação foi atribuído à diminuição da resistência elétrica. Esse resultado está de acordo com o obtido até aqui, pois à medida que a espessura do Ni aumenta, diminui-se a resistência elétrica do material, permitindo assim mais reflexão da radiação. O trabalho de Ying Liu et al. também mostrou ser possível melhorar as propriedades de blindagem de um material depositando cobalto oxidado em fibras de carbono pela técnica de electroless. Obteve-se uma refletividade de -40dB (\approx 99,99% de blindagem) em frequências estreitas, no entanto esses resultados foram calculados por um modelo de linha de transmissão.



Figura 5.24 - Medida da reflexão em função da espessura do filme de níquel sobre a FCA

Fonte: Produção do autor.

Recentemente, Yi Liu et al. (LIU et al., 2014) trabalharam com Ni pulverizado em resina epoxy. Observou-se que o material não possuía percolação, devido às grandes distâncias que os particulados se encontravam, desta forma, dificultando a dissipação de energia. Com a finalidade de resolver este problema adicionou-se particulados de Ti3SiC2 para melhorar o caminho de condutividade. Alguns de seus resultados foram satisfatórios para certas espessuras de Ni calculadas, blindando até 99% da radiação em uma pequena faixa de frequência. Também mencionou que os particulados de Ni influenciaram em um processo de ressonância, permitindo assim uma dissipação da energia. Esse comportamento não foi observado nos nossos resultados, devido ao fato que o níquel estar em forma de filme e não de particulado. Através dessas discussões é importante observar que a eficiência na blindagem de um material, seja por reflexão, múltiplas reflexões ou absorção, não depende apenas do elemento químico em si, mas também da forma em que ele se encontra no material: filme liso, filme rugoso, filmes finos, pulverizado e entre outras formas possíveis.

Portanto, baseado nos resultados obtidos, conclui-se que fibras de carbono ativadas, produzidas a partir de fibras PAN, apresentaram excelentes características físicas para sua utilização como matriz de compósitos visando à aplicação como substrato para EMI. Uma maior eficiência no processo de deposição foi verificada na técnica de eletrodeposição, através da qual foi possível produzir filmes de níquel com grande homogeneidade em relação à técnica electroless. No entanto, cabe ressaltar que estudos mais detalhados pela técnica de electroless nas fibras PAN têxtil precisam ser explorados a fim de se obter filmes uniformes e de qualidade para aplicações como EMI. Através da técnica de eletrodeposição, observou-se que com o aumento da densidade de corrente houve um aumento da espessura do filme, devido ao aumento da taxa de deposição. Por fim, a contribuição da espessura do níquel sobre a fibra de carbono ativada mostrou ser significativa para a refletividade. O filme mais espesso apresentou uma refletividade de 92.5% para frequências próximas a 8GHz, que corresponde a um aumento de 11,44% com relação à FCA. Deste modo, este trabalho apresentou importantes contribuições para o estudo e compreensão do processo de deposição de Ni sobre a FCA e também para aplicações EMI.

6 CONCLUSÕES

Com a junção das áreas de conhecimento de materiais e da teoria de linha de transmissão, esta tese apresentou fortes contribuições para o estudo, compreensão e obtenção de compósitos carbonosos à base de FC aplicadas na área de materiais absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de frequência de 8,2-12,4GHz. Os materiais utilizados neste trabalho para a produção dos compósitos carbonosos foram as FC e FCA, ambas produzidas a partir da matéria prima poliacrilonitrila. As fibras apresentaram propriedades interessantes tanto para a reflexão da onda eletromagnética quanto para a absorção, isso dependendo da combinação com outros materiais utilizados na produção desses compósitos, tais como filmes de níquel metálicos ou embutimento em resina epóxi. Dessa forma, os estudos contribuíram para duas linhas de pesquisa que se diferenciam pelos seus dois extremos: absorção e reflexão da radiação eletromagnética na faixa de frequência de 8,2-12,4GHz.

Inicialmente, sabe-se que o processo de ativação das FC desempenha um papel importante para contribuição do aumento da área superficial, devido a origem de poros durante o processo de carbonização em atmosfera ativa. A presença desses poros não foi observada através das análises das imagens MEV das FC e FCA, não havendo assim diferença morfológica significativa na superfície das fibras ativadas e não ativadas. Contudo, com a análise textural utilizando as isotermas de adsorção de nitrogênio através do método BET foi possível observar a presença de poros menores que 2nm de diâmetro na superfície das FCA. Além disso, com a análise quantitativa XPS nas FC e FCA observou-se que o processo de ativação influenciou em uma pequena diminuição da quantidade nitrogênio e oxigênio na superfície da FCA. Apesar da pequena diminuição, esse resultado corrobora com as análises da espectroscopia Raman, que apresentou uma banda D3 menor para a FCA do que para FC, essa diminuição pode estar relacionado com a diminuição de heteroatomo presentes na superfície. Além disso, utilizando ajustes conhecidos na literatura, foi observado que não houve variação significativa no grau de desordem entre a FC e FCA. Com as análises dos espectros de DRX junto à formula de Scherrer mostraram que as amostras de FC apresentaram maiores tamanhos de cristalitos quando comparadas com as de FCA. Esta diminuição no tamanho do cristalito pode estar associado com o aumento da tensão superficial, resultado da remoção dos heteroátomos presentes na superfície durante o processo de ativação em atmosfera oxidante, bem como o aparecimento de poros na superfície. De modo geral, através das análises morfológicas, estruturais e textural foi possível concluir que o processo de ativação a $1000^{\circ}C$ em atmosfera oxidante não alterou significativamente a estrutura e morfologia da FCA, contudo as análises texturais mostram aparecimento de poros menores que 2nm.

Após realizar a caracterização estrutural e morfológica das FC e FCA decidiu-se que as amostras de FCA seriam utilizadas como substrato para deposição de níquel, devido a maior pureza na superfície e também pela existência de poros. Os resultados indicaram que as FCAs apresentaram excelentes características físicas para sua utilização como matriz de compósitos visando à aplicação como substrato para MARE, isso quando o objetivo é refletir a radiação eletromagnética. Uma maior eficiência no processo de deposição foi verificada na técnica de eletrodeposição, através da qual foi possível produzir filmes de níquel com grande homogeneidade em relação à técnica electroless, além disso durante o processo de deposição por electroless a FCA foi atacada, perdendo assim material. No entanto, cabe ressaltar que estudos mais detalhados pela técnica de electroless nas fibras PAN têxtil precisam ser explorados a fim de se obter filmes uniformes e de qualidade para aplicações MARE. Através da técnica de eletrodeposição, observou-se que com o aumento da densidade de corrente houve um aumento da espessura do filme, devido ao aumento da taxa de deposição. Por fim, a contribuição da espessura do níquel sobre a fibra de carbono ativada mostrou ser significativa para a refletividade. O filme mais espesso apresentou uma refletividade de 92,5% para frequências próximas a 8GHz, que corresponde a um aumento de 11,44% com relação à FCA. Deste modo, este trabalho apresentou importantes contribuições para o estudo e compreensão do processo de deposição de Ni sobre a FCA e também para aplicações MARE.

Por fim, os estudos de como a FC está disposta na resina, seja em forma de feltro ou particulado, mostraram uma forte influência no comportamento da permissividade e consequentemente da atenuação da radiação eletromagnética. As fibras em forma de feltro apresentaram propriedades de um material refletor, não mostrando assim picos de atenuações ao longo da frequência medida. De acordo com os resultados é possível observar que a variação do tamanho dos particulados, bem como a concentração de FC na resina contribuíram no comportamento da permissividade e refletividade do compósito. Os lote de amostras com altas concentrações (25 e 50%) de FC apresentaram um melhor desempenho como absorvedor do que as amostras com baixas concentrações (5 e 15%). Os particulados com tamanho entre 25-53 μ m apresentaram valores de permissividade real relativa entre 20-26, já os particulados menores que 25 μ m apresentaram valores de 12-15. A permissividade imaginária relativa exibiu valores entre 1,5-3 para particulados com tamanho entre 25-53 μ m e 0,5-0,75 μ m para particulados menores que 25 μ m. Além disso, também foi observado picos na permissividade imaginária que dão origem a possíveis processos de absorção por ressonância. Estes picos são mais protuberantes para as amostras com particulados de 25-53 μ m do que para as com <25 μ m. Os tamanhos de particulados entre 25-53 μ m com concentração de 25% de FC apresentam picos nas frequências de 8,75; 10,85 e 11,65GHz, já as amostras com o mesmo tamanho de particulados e concentração de 50% apresentam picos em 9; 10,10 e 11,25GHz. Estes picos de ressonância parecem influenciar nos resultados da refletividade, porque a melhor atenuação ocorre para amostras com tamanhos de particulados entre 25-53 μ m. Esse resultado varia a medida que a concentração do material é alterada, para esses tamanhos de particulados com concentração de 50% a atenuação chega a 60% e para o mesmo tamanho de particulado com concentração de 25% a atenuação chega até 75%. O modelo de linha de transmissão mostrou ser um bom método para estimar a refletividade desde que com medidas precisas na espessura da amostra.

Numa perspectiva futura, ao dar continuidade aos estudos dos materiais absorvedores à base de fibra de carbono, outros estudos poderão trazer contribuições para avanços tecnológicos no setor aeroespacial, tais como: investigar a relação da morfologia de particulados circulares com o processo de atenuação, estudar a variação da impedância em função do comprimento da amostra através de acoplamento de monocamadas para a produção de amostras multicamadas, estudar o processo de atenuação das fibras de carbono em outras faixas de frequências, produzir amostras com geometrias piramidais para avaliar a influência geométrica no processo de absorção e utilizar particulados de materiais com propriedades magnéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFGHAHI, S. S. S.; JAFARIAN, M.; ATASSI, Y. Novel approach for designing a thin and broadband microwave absorber in ku band based on substituted m-hexaferrites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, v. 419, p. 62–67, 2016. 15

AFGHAHI, S. S. S.; JAFARIAN, M.; SALEHI, M.; ATASSI, Y. Improvement of the performance of microwave x band absorbers based on pure and doped ba-hexaferrite. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, v. 421, p. 340–348, 2017. 15

AGILENT. Basics of measuring the dielectric properties of materials. 2006. Disponível em:

<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-2589EN.pdf>. Acesso em: 12 de dezembro 2014. 22

AL-JISHI, R.; DRESSELHAUS, G. Lattice-dynamical model for graphite.
Physical Review B, American Physical Society (APS), v. 26, n. 8, p. 4514–4522, oct 1982. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4514>. 59

ALLEN, T. P. Física Moderna (Spanish edition). [S.l.]: Reverté, 2009. ISBN 8429141863. 9, 16, 22

AMIET, A. Free space permittivity and permeability measurements at microwave frequencies. 189 p. PhD thesis — Monash University, Australia, 2003. 29

BAKER-JARVIS, J. Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements. [S.l.]: National Institute of Standards and Technology Colorado, 1990. 36, 38, 39, 40

BAKLANOVA, N. I.; ZIMA, T. M.; BORONIN, A. I.; KOSHEEV, S. V.; TITOV, A. T.; ISAEVA, N. V.; GRASCHENKOV, D. V.; SOLNTSEV, S. S. Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 8-9, p. 2724–2729, 2006. 3

BALDAN, M.; ALMEIDA, E.; AZEVEDO, A.; GONÇALVES, E.; REZENDE, M.; FERREIRA, N. Raman validity for crystallite size la determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. **Applied Surface Science**,

Elsevier BV, v. 254, n. 2, p. 600-603, nov 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.038>. 55

BEYSSAC, O.; GOFFÉ, B.; PETITET, J.-P.; FROIGNEUX, E.; MOREAU, M.;
ROUZAUD, J.-N. On the characterization of disordered and heterogeneous
carbonaceous materials by raman spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A:
Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Elsevier BV, v. 59, n. 10, p.
2267–2276, aug 2003. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00070-2>. 54, 59

BURCHELL, T. D. Carbon materials for advanced technologies. [S.l.]: Elsevier Science, 1999. ISBN 0080426832. 75, 76

CANAJ, A. B.; TZIMOPOULOS, D. I.; PHILIPPIDIS, A.; KOSTAKIS, G. E.; MILIOS, C. J. Employment of a new tripodal ligand for the synthesis of cobalt (ii/iii), nickel (ii), and copper (ii) clusters: magnetic, optical, and thermal properties. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 51, n. 19, p. 10461–10470, 2012. 115

CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; NEVES, B. R. A.; DANTAS, M. S. S.; JORIO, A. Influence of the atomic structure on the raman spectra of graphite edges. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society (APS), v. 93, n. 24, dec 2004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.247401>. 56, 57

CANÇADO, L. G. O. 185 p. Tese — Raman Spectroscopy of Nanographites, Brasil, 2006. 51

CAO, M.; WANG, B.; LI, Q.; YUAN, J.; XU, G.; QIN, S.; FANG, X. Towards an intelligent cad system for multilayer electromagnetic absorber design. Materials & design, Elsevier, v. 19, n. 3, p. 113–120, 1998. 14

CAO, X. G.; REN, H.; ZHANG, H. Y. Preparation and microwave shielding property of silver-coated carbonyl iron powder. Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, v. 631, p. 133–137, may 2015. 3, 15, 96, 97

CARROTT, P.; NABAIS, J.; CARROTT, M. R.; PAJARES, J. Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. **Carbon**, Elsevier BV, v. 39, n. 10, p. 1543–1555, aug 2001. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00271-2>. 76

CHAKRAVARTY, S.; MITTRA, R.; WILLIAMS, N. R. Application of a microgenetic algorithm (mga) to the design of broadband microwave absorbers

using multiple frequency selective surface screens buried in dielectrics. **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, IEEE, v. 50, n. 3, p. 284–296, 2002. 15

CHAMBERS, B. Internal monitoring of the frequency response of a dynamically adaptive radar absorbing material. **Electronics Letters**, IET, v. 32, n. 18, p. 1711, 1996. 15

_____. Dynamically adaptive radar absorbing material with improved self-monitoring characteristics. **Electronics Letters**, IET, v. 33, n. 6, p. 529–530, 1997. 15

CHAMBERS, B.; TENNANT, A. Optimised design of jaumann radar absorbing materials using a genetic algorithm. **IEE Proceedings-Radar, Sonar and Navigation**, IET, v. 143, n. 1, p. 23–30, 1996. 15

CHAND, S. Review carbon fibers for composites. Journal of Materials Science, v. 35, n. 6, p. 1303–1313, 2000. 3, 115

CHANG, H. Y.; YUN, H. P.; CHONG, R. P. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 559–567, 2001. 3

CHUNG, D. Materials for electromagnetic interference shielding. Journal of Materials Engineering and Performance, Springer, v. 9, n. 3, p. 350–354, 2000. 14, 115

CHUNG, D. D. L. Electrical applications of carbon materials. Journal of Materials Science, Springer Nature, v. 39, n. 8, p. 2645–2661, apr 2004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000021439.18202.ea. 10, 11, 14, 96, 97, 115

COMPOSITE MANUFACTURING. 2014. Disponível em: <http://compositesmanufacturingmagazine.com/2014/07/ u-s-navy-successufully-tests-radar-absorbing-carbon-fiber-clouds>. Acesso em: 19 de janeiro 2015. 2

CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, Elsevier BV, v. 32, n. 8, p. 1523–1532, 1994. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1>. 58, 59

CUESTA, A.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCON, J.; BRADLEY, R. Chemical transformations resulting from pyrolysis and CO2 activation of kevlar flocks. **Carbon**, Elsevier BV, v. 35, n. 7, p. 967–976, 1997. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00051-1. 75, 76

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction (3rd edition). [S.l.]: Prentice Hall, 2001. 60

DANG, Z.; SHEN, Y.; FAN, L.; CAI, N.; NAN, C.; ZHAO, S. Dielectric properties of carbon fiber filled low-density polyethylene. **J. Appl. Phys.**, AIP Publishing, v. 93, n. 9, p. 5543, 2003. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.1562740. 3, 83, 100, 107

DARTORA, C.; ARMANDO, H.; THOMAZI, F.; BURKARTER, E. Caracterização experimental da permissividade dielétrica de materiais através da técnica de refletometria no domínio do tempo. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, FapUNIFESP (SciELO), v. 37, n. 1, p. 1315, mar 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11173711712>. 22, 107

DIAS, J. C. Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferrita de nizn e mnzn. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 18, n. 1, p. 24–32, 2005. 1

DIAZ, R. E.; III, W. E. M. Multi-resonant, high-impedance electromagnetic surfaces. [S.l.]: Google Patents, 2003. US Patent 6,512,494. 15

DIPPEL, B.; HEINTZENBERG, J. Soot characterization in atmospheric particles from different sources by NIR FT raman spectroscopy. **Journal of Aerosol Science**, Elsevier BV, v. 30, p. S907–S908, sep 1999. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(99)80464-9>. 58, 59

DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. Advances in Physics, Informa UK Limited, v. 30, n. 2, p. 139–326, apr 1981. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/00018738100101367>. 59

FANTE, R. L.; MCCORMACK, M. T. Reflection properties of the salisbury screen. IEEE transactions on antennas and propagation, IEEE, v. 36, n. 10, p. 1443–1454, 1988. 14

FELBACQ, D.; ANTEZZA, M. Quantum metamaterials: a brave new world. **SPIE Newsroom**, SPIE-Intl Soc Optical Eng, jun 2012. 18

FOLGUERAS, L. de C.; ALVES, M. A.; REZENDE, M. C. Dieletric properties of microwave absorbing sheets produced with silicone and polyaniline. **Materials Research**, v. 13, p. 197–201, mar 2010. 70, 98

GIOVAMPAOLA, C. D.; ENGHETA, N. Digital metamaterials. **Nature Materials**, Springer Nature, v. 13, n. 12, p. 1115–1121, sep 2014. 18

GONÇALVES, F. medição das propriedades constitutivas eletromagnéticas de materiais na faixa de 1 a 6 GHz pelo método do espaço livre. 160 p. Dissertação de Mestrado — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. 28, 29, 41

GONÇALVES, R. A. Estudo da incorporação de boro em diamante microe nano-cristalino por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS). 143 p. Mestrado — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2016-02-26 2016. 61

GONG, Y.-X.; ZHOU, Z.-X.; JIANG, J.-T.; ZHAO, H.-J. Design of ultra wideband microwave absorber effectual for objects of arbitrary shape. **Chinese Physics B**, IOP Publishing, v. 24, n. 12, p. 124101, dec 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/12/124101 . 165

GRIFFITHS, D. J. Introduction to electrodynamics. [S.l.]: Pearson, 2014. 9, 16, 42

GRUBER, T.; ZERDA, T.; GERSPACHER, M. Raman studies of heat-treated carbon blacks. **Carbon**, Elsevier BV, v. 32, n. 7, p. 1377–1382, 1994. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90125-2. 58

GUIMARÃES, L. M. Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos. 130 p. Doutorado — Universidade Federal de Minas Gerais, Nova York, 2011. 49, 52, 53

HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. Chemical analysis by x-ray diffraction. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 9, p. 457–512, sep 1938. 118

HASHSISH, E. Design of wideband thin layer planar absorber. Journal of Electromagnetic Waves and Applications, Informa UK Limited, v. 16, n. 2, p. 227–241, jan 2002. 12

HIEBEL, M. Fundamentals of vector network analysis. [S.l.]: Rohde & Schwarz, 2007. 16, 31, 33, 64

HONG, W.; XIAO, P.; LUO, H.; LI, Z. Microwave axial dielectric properties of carbon fiber. Sci. Rep., Nature Publishing Group, v. 5, p. 14927, oct 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/srep14927>. 15, 83, 100, 107

HONGFEI, L.; JIANJIANG, W.; BAOCAI, X.; GUOSHUN, W.; YONGSHEN, H.; HAITAO, G.; WEIMIN, Y. Effects of mg doping on the intrinsic characteristics and absorption properties of micro-nano bafe 12 o 19 hollow multiphase ceramic microspheres. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, v. 374, p. 530–538, 2015. 15

HU, C.; SEDGHI, S.; SILVESTRE-ALBERO, A.; ANDERSSON, G. G.; SHARMA, A.; PENDLETON, P.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; KANEKO, K.; BIGGS, M. J. Raman spectroscopy study of the transformation of the carbonaceous skeleton of a polymer-based nanoporous carbon along the thermal annealing pathway. **Carbon**, Elsevier BV, v. 85, p. 147–158, apr 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.098>. 93

HUA, Z.; YAO, G.; LIANG, L. Preparation and characterization of nickel-coated carbon fibers by electroplating. Journal of Materials Engineering and **Performance**, v. 21, p. 324–330, 2011. 2, 14

HUANG, Y.; ZHANG, H.; ZENG, G.; LI, Z.; ZHANG, D.; ZHU, H.; XIE, R.; ZHENG, L.; ZHU, J. The microwave absorption properties of carbon-encapsulated nickel nanoparticles/silicone resin flexible absorbing material. Journal of Alloys and Compounds, Elsevier BV, v. 682, p. 138–143, oct 2016. 3, 14, 110, 115

ISHITANI, A. Application of x-ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber. **Carbon**, Elsevier, v. 19, n. 4, p. 269–275, 1981. 91

JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. **Carbon**, Elsevier BV, v. 33, n. 11, p. 1561–1565, 1995. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-V. 59

JI, K.; ZHAO, H.; ZHANG, J.; CHEN, J.; DAI, Z. Fabrication and electromagnetic interference shielding performance of open-cell foam of a cu–ni alloy integrated with CNTs. **Applied Surface Science**, Elsevier BV, v. 311, p. 351–356, aug 2014. 115 JOHNSON, D. Carbon fibres: manufacture, properties, structure and applications. Introduction to Carbon Science, Elsivier, p. 197–228, 1989. 75

JOHNSON, R. N. **Radar absorbing materials**. — A passive role in an Active Scenario. International Coutermeasures Handbook, Canada, 1992. 2

KASEVICH, R. S.; BRODERICK, J. F. Broadband electromagnetic energy absorber. [S.l.]: Google Patents, 1993. US Patent 5,223,849. 14, 15

KAUR, R.; AUL, G. D. Review on microwave absorbing material using different carbon composites. International Journal of Engineering Research and Technology - IJERT, v. 3, n. 5 (May-2014), 2014. 46, 47

KEITHLEY, J. F. The story of electrical and magnetic measurements: from 500 BC to the 1940s. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 1999. 7

KEYSIGHT. Understanding VNA calibration. 2012. Disponível em: <http://anlage.umd.edu/Anritsu_understanding-vna-calibration.pdf>. Acesso em: 19 de março 2016. 65

_____. Reflection measurements. 2015. Disponível em: <http://na.support. keysight.com/pxi/help/latest/Tutorials/Reflection_Measurements.htm>. Acesso em: 05 de abril 2016. 25

KIM, S.; JO, S.; GUEON, K.; CHOI, K.; KIM, J.; CHURN, K. Complex permeability and permittivity and microwave absorption of ferrite-rubber composite at x-band frequencies. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, v. 27, n. 6, p. 5462–5464, 1991. 83

_____. **IEEE Transactions on Magnetics**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 27, n. 6, p. 5462–5464, 1991. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1109/20.278872>. 154

KINOSHITA, T.; ENTA, Y.; OHTA, H.; YAEGASHI, Y.; SUZUKI, S.; KONO, S. Photoelectron and inverse photoelectron spectroscopy studies of the surface. Surface Science, Elsevier BV, v. 204, n. 3, p. 405–414, oct 1988. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(88)90222-1>. 10

KLEIN, J. J. O estudo por espectroscopia de fotoelétrons da camada passiva em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos sob diferentes tratamentos superficiais. 79 p. Mestrado — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 61, 62 KNOTT, E. F.; TULEY, M. T.; SHAEFFER, J. F. Radar cross section second edition (artech house radar library (hardcover)). [S.l.]: Artech House Publishers, 1993. ISBN 9780890066188. 13, 14, 45, 46, 47

LAHAYE, J.; WETTERWALD, M. J.; MESSIET, J. Influence of carbon black properties on the behaviour of the cathode of a leclanch-type battery. **Journal of Applied Electrochemistry**, Springer Nature, v. 14, n. 5, p. 545–553, sep 1984. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF00626297>. 10

LEDERER, P. An introduction to radar absorbent materials (RAM). [S.l.: s.n.], 1986. 12, 14, 15

LEE, J.; LEE, B.; KIM, B.; PARK, M.; LEE, D.; KUK, I.; CHUNG, H.; KANG, H.; LEE, H.; AHN, D. The effect of carbonization temperature of PAN fiber on the properties of activated carbon fiber composites. **Carbon**, Elsevier BV, v. 35, n. 10-11, p. 1479–1484, 1997. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00098-5>. 75, 76

LI, M.; XIAO, S.; BAI, Y.-Y.; WANG, B.-Z. An ultrathin and broadband radar absorber using resistive fss. **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, IEEE, v. 11, p. 748–751, 2012. 14, 45

LIU, X.; LI, B.; GENG, D.; CUI, W.; YANG, F.; XIE, Z.; KANG, D.; ZHANG, Z. (fe, ni)/c nanocapsules for electromagnetic-wave-absorber in the whole ku-band. **Carbon**, Elsevier, v. 47, n. 2, p. 470–474, 2009. 15

LIU, Y.; LUO, F.; SU, J.; ZHOU, W.; ZHU, D. Electromagnetic and microwave absorption properties of the nickel/ti3sic2 hybrid powders in x-band. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier BV, v. 365, p. 126–131, sep 2014. 121

LIU, Y.; ZHANG, Z.; XIAO, S.; QIANG, C.; TIAN, L.; XU, J. Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials. **Applied Surface Science**, Elsevier BV, v. 257, n. 17, p. 7678–7683, jun 2011. 3, 120

LUBIN, G. **Handbook of composites**. — Ed Van Nostrand Reinhold, Nova York, 1982. 2

LUDWIG, W. Non-metallic packaging material with resonance absorption for electromagnetic waves. 1967. 13 M., P. L. C. Materiais avançados. 2010. Disponível em: <https://www.cgee.org.br/documents/10182/734063/Livro_Materiais_ Avancados_2010_6367.pdf>. Acesso em: 22 de outubro 2014. 1

MA, X.; YUAN, C.; LIU, X. Mechanical, microstructure and surface characterizations of carbon fibers prepared from cellulose after liquefying and curing. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 1, p. 75–84, 2013. 91

MALLET-LADEIRA, P.; PUECH, P.; TOULOUSE, C.; CAZAYOUS, M.; RATEL-RAMOND, N.; WEISBECKER, P.; VIGNOLES, G. L.; MONTHIOUX, M. A raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the tuinstra-koenig law. **Carbon**, Elsevier BV, v. 80, p. 629–639, dec 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.006>. 93

MARBÁN, G.; FUERTES, A. B. Low-temperature SCR of NOx with NH3 over nomexTM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier BV, v. 34, n. 1, p. 55–71, oct 2001. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00197-7>.76

MARCUZZO, J. S. Produção ultrarrápida de fibras de carbono ativadas a partir de PAN têxtil. 157 p. Doutorado — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012. 74, 75

MARSH, H.; REINOSO, F. R. Activated carbon. [S.l.]: Elsevier, 2006. 63

MATTHEWS, M. J.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 59, n. 10, p. R6585–R6588, mar 1999. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R6585>. 93

MORGAN, P. Carbon fibers and their composites. [S.l.]: CRC press, 2005. 74

MUNK, B. A. Frequency selective surfaces: theory and design. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2000. 13

_____. Frequency selective surfaces theory and design. [S.l.]: Inc, 2000. 14

NALWA, H. S. Handbook of organic conductive molecules and polymers, volume 4, conductive polymers: transport, photophysics and applications. 1997. 23

NOHARA, L. E. Materiais absorvedores de radiação magnética (8-12GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos. 220 p. Tese (Doutorado em MARE) — Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA), São José dos Campos, 2003. 1, 16

OLMEDO, L.; HOURQUEBIE, P.; JOUSSE, F. Microwave properties of conductive polymers. Synthetic metals, Elsevier, v. 69, n. 1, p. 205–208, 1995. 23

PAN, J. Medical applications of ultra-wideband (uwb). Survey Paper, 2007. 1

PAULA, A. L. Método para determinação da permissividade elétrica e permeabilidade magnética de materiais isotrópicos com suporte computacional. 220 p. Tese (Doutorado em MARE) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010. 1

PETROV, V.; GAGULIN, V. Microwave absorbing materials. Inorganic Materials, Springer, v. 37, n. 2, p. 93–98, 2001. 12

PIEROZYNSKI, B. Electrodeposition of nickel onto 12k carbon fiber tow in a continuous manner. Croatica Chemica Acta, v. 85, n. 1, p. 1–8, 2012. 3

PITTMAN, C.; HE, G.-R.; WU, B.; GARDNER, S. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. **Carbon**, Elsevier, v. 35, n. 3, p. 317–331, 1997. 115

RAGUIN, D. H.; MORRIS, G. M. Antireflection structured surfaces for the infrared spectral region. **Applied Optics**, Optical Society of America, v. 32, n. 7, p. 1154–1167, 1993. 12

RANJAN, P.; CHOUBEY, A.; MAHTO, S. K. A novel approach for optimal design of multilayer wideband microwave absorber using wind driven optimization technique. **AEU - International Journal of Electronics and Communications**, Elsevier BV, v. 83, p. 81–87, jan 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.aeue.2017.08.039

RASMUSSEN, F.; RAVNKILDE, J.; TANG, P.; HANSEN, O.; BOUWSTRA, S. Electroplating and characterization of cobalt–nickel–iron and nickel–iron for magnetic microsystems applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, Elsevier BV, v. 92, n. 1-3, p. 242–248, aug 2001. 76

REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M.; SILVA, F. S. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética. **Spectrum**, v. 2, p. 17–20, 2000. 1

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and porous polids academic. **New York**, p. 15, 1999. 63

RUCK, G. T.; BARRICK, D. E.; STUART, W. D.; KRICHBAUM, C. K. Radar cross section handbook. [S.l.]: Plenum press New York, 1970. 12

SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H.; NIESSNER, R.; PÖSCHL, U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, Elsevier BV, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, jul 2005. Disponível em: . 59

SADIKU, M. Elementos de eletromagnetismo, traduzido por Liane Ludwing e Jorge Amoretti Lisboa. [S.l.]: Porto Alegre, Bookman, 2004. 27

SAITO, R. Physical properties of carbon nanotubes. [S.l.]: Imperial College Press, 1998. ISBN 1860942237. 54

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society (APS), v. 61, n. 4, p. 2981–2990, jan 2000. 57

SANTOS, W. d. S. **Refração, as velocidades da luz e metamateriais**. 119 p. Dissertação de Mestrado — Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. 44

SAVILLE, P. **Review of radar absorbing materials**. 320 p. Tese (Doutorado em MARE) — Defense Research and Development Canada, Canada, 2005. 2, 3, 12, 13, 14, 15

SECRET PROJECTS. 2017. Disponível em: <http: //www.secretprojects.co.uk/forum/index.php?topic=3583.20;wap2>. Acesso em: 28 de fevereiro de 2017. 13

SERWAY, R. A. Óptica e física moderna: volume 4. coleção princípios de física (em portuguese do brasil). [S.l.]: Cengage CTP, 2014. ISBN 8522116393. 30

SEVERIN, H. A multi-layer microwave absorber. A A, v. 2, n. 3, p. 4, 1964. 12, 14

SHEPELEV, A.; OTTENS, H. Horten Ho 229 spirit of thuringia: the horten all-wing jet fighter. [S.l.]: Crecy Publishing, 2015. ISBN 1903223660. 13

SILVA, V. A.; FOLGUERAS, L. de C.; CÂNDIDO, G. M.; PAULA, A. L. de; REZENDE, M. C.; COSTA, M. L. Nanostructured composites based on carbon nanotubes and epoxy resin for use as radar absorbing materials. Mat. Res., v. 16, n. 6, p. 1299–1308, 2013. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000146>. 99

SIMOVSKI, C. R.; KONDRATIEV, M.; HE, S. Array of c-shaped wire elements for the reduction of reflection from a conducting plane. **Microwave and Optical Technology Letters**, Wiley Online Library, v. 25, n. 5, p. 302–307, 2000. 15

SING, K. S.; GREGG, S. Adsorption, surface area and porosity. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic press New York, 1982. 63

SINGH, P.; BABBAR, V. K.; RAZDAN, A.; PURI, R. K.; GOEL, T. C. Complex permittivity, permeability, and x-band microwave absorption of CaCoTi ferrite composites. J. Appl. Phys., AIP Publishing, v. 87, n. 9, p. 4362, 2000. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.373079>. 154

SOETHE, V. L.; NOHARA, E. L.; FONTANA, L. C.; REZENDE, M. C. Radar absorbing materials based on titanium thin film obtained by sputtering technique. **Journal of Aerospace Technology and Management**, Institute of Aeronautics and Space, v. 3, n. 3, p. 279–286, 2011. 96, 97

_____. Journal of Aerospace Technology and Management, Institute of Aeronautics and Space, v. 3, n. 3, p. 279–286, 2011. 120

STOECKLI, H.; KRAEHENBUEHL, F. The enthalpies of immersion of active carbons, in relation to the dubinin theory for the volume filling of micropores. **Carbon**, Elsevier, v. 19, n. 5, p. 353–356, 1981. 63

SUN, Y.; EDWARDS, B.; ALÙ, A.; ENGHETA, N. Experimental realization of optical lumped nanocircuits at infrared wavelengths. **Nature Materials**, Springer Nature, v. 11, n. 3, p. 208–212, jan 2012. 18

SUZUKI, M. Activated carbon fiber: fundamentals and applications. **Carbon**, Elsevier BV, v. 32, n. 4, p. 577–586, jan 1994. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90075-2>. 75, 76

SZE, S. Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols.
Atmospheric Environment, Elsevier BV, v. 35, n. 3, p. 561–568, 2001.
Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00325-3>. 58

TAKACS, A.; AUBERT, H.; LUCA, A.; CHARLOT, S.; FREDON, S.; DESPOISSE, L. Rectenna design for k band application. In: MICROWAVE CONFERENCE (EUMC), 2014 44TH EUROPEAN, 44th., 2014, Roma, Italy. **Proceedings...** Roma, Italy: IEEE, 2014. p. 648–651. ISBN 978-2-8748-7035-4. 15

TOIT, L. du; CLOETE, J. Antennas & propagation society international symposium, 1989. **AP-S. Digest**, v. 3, p. 1558, 1989. 14

TUINSTRA, F. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 53, n. 3, p. 1126, 1970. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.1674108>. 58

ULABY, F. T. Electromagnetics for engineers. [S.l.]: Pearson, 2004. 7, 8, 16, 28, 42, 46

ULABY, F. T.; MICHIELSSEN, E.; RAVAIOLI, U. Fundamentals of applied electromagnetics (6th edition). [S.l.]: Prentice Hall, 2010. ISBN 0132139316. 22, 35, 36

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Datas e personagens na história da espectroscopia. 2013. Disponível em:

<http://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Historia.pdf>. Acesso em: 27 de março 2016. 49

VENKATACHALAM, S.; DUCOURNAU, G.; LAMPIN, J.-F.; HOURLIER, D. Net-shaped pyramidal carbon-based ceramic materials designed for terahertz absorbers. **Materials & Design**, Elsevier, v. 120, p. 1–9, 2017. 3

VINOY, K.; JHA, R. Trends in radar absorbing materials technology. Sadhana, Springer, v. 20, n. 5, p. 815–850, 1995. 12

VINOY, K. J.; JHA, R. M. Radar absorbing materials - from theory to design and characterization. **Boston, MA: Kluwer Academic Publishers**, 1996. 12, 19, 20, 21, 22

WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chemistry of Materials**, American Chemical Society (ACS), v. 2, n. 5, p. 557–563, sep 1990. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1021/cm00011a018>. 58

WEI, J.; ZHAO, R.; LIU, X. Only ku-band microwave absorption by fe 3 o 4/ferrocenyl-cupc hybrid nanospheres. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, v. 324, n. 20, p. 3323–3327, 2012. 15 WIKIPEDIA. Carta de Smith. 2013. Disponível em:

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Carta_de_Smith>. Acesso em: 22 de março 2016. 66

WIKIPÉDIA. Câmara anecoica. 2017. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/CamaraAnecoica>. Acesso em: 01 de março 2017. 14

_____. Metamaterial. 2017. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Metamaterial>. Acesso em: 25 de fevereiro 2017. 18

XIA, S.; YAO, B.; CHEN, Q.; YU, X.; WU, Q. Composites with koch fractal activated carbon fiber felt screens for strong microwave absorption. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier BV, v. 105, p. 1–7, nov 2016. 76

YANG, D.; VELAMAKANNI, A.; BOZOKLU, G.; PARK, S.; STOLLER, M.; PINER, R. D.; STANKOVICH, S.; JUNG, I.; FIELD, D. A.; VENTRICE, C. A.; RUOFF, R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by x-ray photoelectron and micro-raman spectroscopy. **Carbon**, Elsevier BV, v. 47, n. 1, p. 145–152, jan 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>. 91

YOU, S. Y.; PARK, Y. H.; PARK, C. R. Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste. **Carbon**, Elsevier BV, v. 38, n. 10, p. 1453–1460, 2000. 115

YOUNG, H. D. Física III. eletromagnetismo (em portuguese do Brasil). [S.l.]: Pearson, 2008. ISBN 8588639343. 7, 8, 22, 42

ZANG, Y.; XIA, S.; LI, L.; REN, G.; CHEN, Q.; QUAN, H.; WU, Q. Microwave absorption enhancement of rectangular activated carbon fibers screen composites. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier BV, v. 77, p. 371–378, aug 2015. 3, 113

ZOU, T.; ZHAO, N.; SHI, C.; LI, J. Microwave absorbing properties of activated carbon fibre polymer composites. **Bulletin of Materials Science**, Springer India, in co-publication with Indian Academy of Sciences, v. 34, n. 1, p. 75–79, 2011. 3

APÊNDICE A - ESTUDOS PRELIMINARES PARA O MODELO DE LORENTZ

A.1 A Velocidade da Luz na Matéria

O indice de refração de um meio material isotrópico e homogênio é conhecido como:

$$\eta = \frac{c}{v} \tag{A.1}$$

Onde η é o índice de refração, c é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz dentro do material.

A teoria de Maxwell permite calcular o η a partir das propriedades elétricas e magnéticas do meio.

$$c = \sqrt{\frac{1}{\mu_{\circ}\epsilon_{\circ}}} \tag{A.2}$$

Onde μ_{\circ} e ϵ_{\circ} são permeabilidade e permiss
vidade no vácuo.

Em um material homogênio e isotrópico ainda podemos usar as equações de Maxwell:

$$v = \sqrt{\frac{1}{\mu\epsilon}} \tag{A.3}$$

Onde $\mu \in \epsilon$ são a permeabilidade e permissividade do material.

Logo nosso índice de refração pode ser escrito da seguinte forma:

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu\epsilon}{\mu_{\circ}\epsilon_{\circ}}} \tag{A.4}$$

A.1.1 Susceptibilidade Elétrica - χ_e

Antes de prosseguir para o modelo de Lorentz, é de grande utilidade o conceito de susceptibilidade elétrica (χ_e). Essa é a medida de quão facilmente o sistema se polariza em resposta a um campo elétrico. Com isso podemos relacionar o momento de dipolo (ρ) e também a permissividade elétrica (ϵ) do material da seguinte forma:

$$\rho = \epsilon_{\circ} \chi_e E \to \chi_e = \frac{\rho}{\epsilon_{\circ} E} \tag{A.5}$$

Outro caso interessante de se aplicar a susceptibilidade elétrica é que a permissividade total do material pode ser escrita da seguinte forma:

$$\epsilon = \epsilon_{\circ} + \epsilon_{\circ} \chi_e \tag{A.6}$$

A.1.2 O Modelo de Lorentz - Sem Amortecimento

O modelo de Lorentz é utilizado para estudar a forma clássica da interação da radiação com a matéria. Para isto ele supõe que os elétrons estão conectados ao núcleo por molas, como na Figuira A.1. Vale lembrar que tanto a ϵ quanto a μ dependem da frequência da luz. Isso implica que η também depende da frequência. Logo podemos escrever $\epsilon(\omega)$, $\mu(\omega) \in \eta(\omega)$. Outra observação importante é que este modelo não utiliza a parte magnética será desprezada nos cálculos, devido a força elétrica sobre as cargas internas dos átomos muito maiores que as magnéticas.

Figura A.1 - Esquema ilustrativo do modelo de Lorentz



Fonte: Produção do autor.

Quando uma onda eletromagnética de frequência ω incide sobre o átomo, a força produzida pelo campo elétrico sob um elétron é dada por:

$$F_e = q_e E(t) = q_e [E_{\circ} cos(\omega t)] \tag{A.7}$$

A força do campo elétrico irá produzir uma força contrária na mola, dada por:

$$F_{mola} = -Kx \tag{A.8}$$

Onde K é o coeficiente de elasticidade e x é a distância do elétron do ponto de equilíbrio (x_{\circ}) .

Logo o somatório das forças será dado por:

$$\sum F = m_e a \to m_e a = F_{mola} + F_e \to m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -Kx + q_e E_o \cos(\omega t) \qquad (A.9)$$

Fazendo $\omega_{\circ} = \sqrt{\frac{K}{m_e}}$, temos:

$$m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\omega_o^2 m_e x(t) + q_e E_o \cos(\omega t)$$
(A.10)

Utilizando a solução $x(t) = x_{\circ} cos(\omega t)$

$$-m_e\omega^2 x_\circ \cos(\omega t) = q_e E_\circ \cos(\omega t) - m_e\omega_\circ^2 x_\circ \cos(\omega t) \to x_\circ = \frac{q_e E_\circ}{m_e(\omega_\circ^2 - \omega^2)} \quad (A.11)$$

Portanto, o movimento do elétron pode ser escrito do seguinte modo:

$$x(t) = \frac{q_e E_\circ \cos(\omega t)}{m_e(\omega_\circ^2 - \omega^2)}$$
(A.12)

No caso do dipolo, o momento de dipolo (ρ) do átomo será a soma das contribuições de seus Z elétrons:

$$\rho = Zq_e x \to \rho = \frac{Zq_e^2 E_\circ cos(\omega t)}{m_e(\omega_\circ^2 - \omega^2)}$$
(A.13)

Agora aplicando para N átomos de um material:

$$\varrho = Np \to \varrho = \frac{NZq_e^2 E_o cos(\omega t)}{m_e(\omega_o^2 - \omega^2)}$$
(A.14)

Onde ρ é o momento de dipolo dos N átomos com Z elétrons.

Utilizando a Equação A.5 e substituindo o momento de dipolo (ρ) pela Equação A.13, tem-se a susceptibilidade elétrica do material escrita da seguinte forma:

$$\chi_e = \frac{NZq_e^2}{m_e\epsilon_\circ(\omega_\circ^2 - \omega^2)} \tag{A.15}$$

Substituindo a Equação A.14 na Equação A.6 se obtêm a permissividade elétrica escrita na forma proposta pelo modelo de Lorentz:

$$\epsilon = \epsilon_{\circ} + \frac{NZq_e^2}{m_e(\omega_{\circ}^2 - \omega^2)} \tag{A.16}$$

A Equação A.16 pode ser escrita de outra forma utilizando a chamada frequência de plasma (ω_p) , que equivale a:

$$\omega_p^2 = \frac{NZq_e^2}{m_e\epsilon_\circ} \tag{A.17}$$

Substituindo a Equação A.17 na Equação A.16 se obtêm:

$$\epsilon = \epsilon_{\circ} \left(1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2}\right) \tag{A.18}$$

No entanto, de acordo com Equação A.18, quando a radiação incidente possui uma frequência (ω) muito próxima da frequência de ressonância (ω_{\circ}) do meio, o valor da permissividade tende ao infinito. Mas está singularidade pode ser evitada se levar em consideração que o átomo deve perder parte da energia que absorve da onde. Como formas de dissipação de energia podem ser citados por exemplo interações da radiação eletromagnética com as nuvens eletrônicas dos átomos (ligação covalente), íons (ligações iônicas), estruturas moleculares e etc.

A.1.3 O Modelo de Lorentz - Com Amortecimento

Com finalidade de remover a singularidade para valores em que ω tende a valores próximos de ω_p , será introduzido uma força de dissipação no sistema que age em cada elétron.

$$F_{dissipaçao} = \frac{-bdx}{dt} \tag{A.19}$$

Onde b é uma constante de amortecimento.

Logo, a somatória das forças ficará:

$$\sum F = m_e a \to m_e a = F_e + F_{mola} + F_{dissipação} \to \frac{m_e d^2 x}{dt^2} = -\omega_\circ^2 m_e x + q E_\circ \cos(\omega t) - \frac{b dx}{dt}$$
(A.20)

Fazendo agora $cos(\omega t) = Re \{e^{-j\omega t}\}$ e substituindo na Equação A.19 a possível solução $x(t) = x_{\circ}e^{-j\omega t}$, pode-se escrever a Equação A.20 da seguinte forma:

$$-\omega^2 x_\circ = -\omega_\circ^2 x_\circ + \frac{q_e E_\circ}{m_e} + \frac{bj x_\circ \omega}{m_e}$$
(A.21)

Introduzindo agora a constante $\gamma=\frac{b}{m_e},$ que será o tempo de relaxação da molécula, a Equação A.21 fica

$$-\omega^2 x_{\circ} = -\omega_{\circ}^2 x_{\circ} + \frac{q_e E_{\circ}}{m_e} + \gamma j x_{\circ} \omega \tag{A.22}$$

Isolando x_{\circ} da Equação A.22, temos:

$$x_{\circ} = \frac{q_e E_{\circ}}{m_e(\omega_{\circ}^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)}$$
(A.23)

Substituindo a Equação A.23 na solução $x(t) = x_{\circ}e^{-j\omega t}$:

$$x(t) = \frac{q_e E_o e^{-j\omega t}}{m_e(\omega_o^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)}$$
(A.24)

Agora substituindo a Equação A.24 na equação do momento de dipolo para Z elétron e N dipolos (Equação A.14):

$$\varrho = \frac{NZq_e^2 E_\circ e^{-j\omega t}}{m_e(\omega_\circ^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)}$$
(A.25)

Aplicando a Equação A.25 na Equação A.5 e isolando a susceptibilidade elétrica da equação:

$$\chi_e = \frac{NZq_e^2}{\epsilon_\circ m_e(\omega_\circ^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)} \tag{A.26}$$

Utilizando a Equação A.17 na Equação A.26, temos:

$$\chi_e = \frac{\omega_p^2}{(\omega_o^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)} \tag{A.27}$$

Chegamos a um ponto importante da dedução do modelo de Lorentz, é necessário agora aplicar a Equação A.27 na Equação A.6, para obter agora a permissividade elétrica do meio.

$$\epsilon = \epsilon_{\circ} + \epsilon_{\circ} \left(\frac{\omega_p^2}{(\omega_o^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)} \right) \to \frac{\epsilon}{\epsilon_{\circ}} = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_o^2 - \omega^2 - j\omega\gamma)}$$
(A.28)

A ultima etapa consiste em separar a parte real (ϵ') da imaginária (ϵ''), fica então:

$$\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_{\circ}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\circ}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$
(A.29)

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = \frac{\omega_p^2 \omega \gamma}{(\omega_{\circ}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$
(A.30)

Nas Equações A.29 e A.30 todos os elétrons do átomo tem a mesma frequência de ressonância (ω_{\circ}) e tempo de relaxação (γ). Contudo, pode ser escrito uma expressão mais completa do modelo, admitindo *n* como o número de elétrons que oscilam com a mesma frequência de forma independente, fazendo com que sejam admitidos outros valores para a frequência de ressonância e tempo de relaxação (Equação A.31).

$$\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = 1 + \sum_{n} \frac{\omega_p^2(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_n^2}$$
(A.31)

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = \sum_{n} \frac{\omega_p^2 \omega \gamma_n}{(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_n^2}$$
(A.32)



Figura A.2 - Variação do tempo de relaxação γ para (a) tempo baixo e (b) tempos algo, todos com frequência de ressonância em $\omega_{\circ} = 10 GHz$

Fonte: Produção do autor.

E para finalizar, nas Equações A.31 e A.32 ainda é possivel admitir que existam números j de portadores. Está expressão tona-se válida nos estudos com diferentes misturas de materiais (compósitos), fazendo com que a frequência de plasma (ω_p) possa ter outros valores.

$$\frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = 1 + \sum_{j} \sum_{n} \frac{\omega_{pj}^2(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\circ n}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_n^2}$$
(A.33)

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_{\circ}} = \sum_{j} \sum_{n} \frac{\omega_{pj}^{2} \omega \gamma_{n}}{(\omega_{\circ n}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2} \gamma_{n}^{2}}$$
(A.34)
APÊNDICE B - ESTUDOS PRELIMINARES DA IMPEDÂNCIA NA LINHA DE TRANSMISSÃO

B.1 Equação da Linha de Transmissão

Uma linha de transmissão normalmente é conectada a uma fonte onde o final é uma carga. Antes de considerar um circuito completo, deve-se desenvolver a equação geral para descrever a voltagem e a corrente que passa pela linha de transmissão em função do tempo (t) e espaço (Z). Para isso, considere a Figura B.1. Aplicando a Lei de Kirchoff para a voltagem, é possível obter a voltagem e a corrente em função do tempo e espaço, como mostrado na Equação B.1.

Figura B.1 - Circuito equivalente a uma linha de transmissão com tamanho diferencial de $\bigtriangleup Z$



Fonte: Produção do autor.

$$V(z,t) = V_1(z,t) + V_2(z,t) + V(z + \Delta z,t) \rightarrow V(z,t) = Ri(z,t) + L \frac{\partial i(z,t)}{\partial t} + V(z + \Delta z,t)$$
(B.1)

Onde a resistência (R) e Indutância (L) são propriedades intrínsecas do material da linha de transmissão, podendo serem escritas em razão do espaço diferencial (ΔZ).

$$V(z,t) = R' \bigtriangleup zi(z,t) + L' \bigtriangleup z \frac{\partial i(z,t)}{\partial t} + V(z + \bigtriangleup z,t)$$
(B.2)

Isolando os potenciais da Equação B.2 e fazendo $\Delta Z \rightarrow 0$, temos a equação diferencial a linha de transmissão.

$$-\frac{\partial V(z,t)}{\partial Z} = R'i(z,t) + L'\frac{\partial i(z,t)}{\partial t}$$
(B.3)

De forma análoga, aplicando a lei de Kirchoff para a corrente na condutância e capacitância, tem-se:

$$i(z,t) = i_1(z,t) + i_2(z,t) + i(z + \Delta z, t) \rightarrow -\frac{\partial i(z,t)}{\partial z} = G'V(z,t) + C'\frac{\partial V(z,t)}{\partial t}$$
(B.4)

No entanto, as Equações B.3 e B.4 estão na forma algébrica. Para facilitar os cálculos deve-se passar ambas para forma fasorial. Consequentemente as novas equações não estarão mais no domínio do tempo.

$$-\frac{\partial \tilde{V}(z)}{\partial Z} = (R' + j\omega L')\tilde{I}(z)$$
(B.5)

$$-\frac{\partial \tilde{I}(z)}{\partial Z} = (G' + j\omega C')\tilde{V}(z)$$
(B.6)

B.1.1 Propagação de Onda na Linha de Transmissão

As Equações B.5 e B.6 podem serem combinadas para dar origem a equação de onda, uma para $\tilde{V}(Z)$ e outra para $\tilde{I}(Z)$.

$$-\frac{\partial \tilde{V}(z)}{\partial z} = (R' + j\omega L')(G' + j\omega C')\tilde{V}(z) \to -\frac{\partial^2 \tilde{V}(z)}{\partial z^2} - \gamma^2 \tilde{V}(z) = 0$$
(B.7)

$$-\frac{\partial \widetilde{I}(z)}{\partial z} = (G' + j\omega C')(R' + j\omega L')\widetilde{I}(z) \to -\frac{\partial^2 \widetilde{I}(z)}{\partial z^2} - \gamma^2 \widetilde{I}(Z) = 0$$
(B.8)

Onde γ é chamada de constante de propagação e tem por unidade o inverso do comprimento $\frac{1}{m}$. Esta constante é equivale a $\gamma = \sqrt{(R' + j\omega L')(G' + j\omega C')} = \alpha + j\beta$, e α é chamado de constante de atenuação e β de constante de fase.

Solucionando as Equações B.7 e B.8:

$$\widetilde{V}(z) = V_{\circ}^{+}e^{-\gamma z} + V_{\circ}^{-}e^{\gamma z}$$
(B.9)

$$\widetilde{I}(z) = I_{\circ}^{+} e^{-\gamma z} + I_{\circ}^{-} e^{\gamma z}$$
(B.10)

As expressões $V_{\circ}^+ e^{-\gamma z}$ e $I_{\circ}^+ e^{-\gamma z}$ correspondem as ondas incidentes, e $V_{\circ}^- e^{\gamma z}$ e $I_{\circ}^- e^{\gamma z}$ as ondas refletidas.

B.1.2 Impedância da Linha de Transmissão

É possível obter a impedância da linha de transmissão através das Equações de ondas mostradas no subtópico anterior. Substituindo a Equação B.9 na equação fasorial do potêncial (Equação B.5) é possível obter uma expressão fasorial da corrente.

$$\widetilde{I}(z) = \frac{\gamma [V_{\circ}^+ e^{-\gamma z} - V_{\circ}^- e^{\gamma z}]}{R' + j\omega L'}$$
(B.11)

Agora substituindo a Equação B.10 na B.11 e comparando os termos V_{\circ}^+ com I_{\circ}^+ e V_{\circ}^- com I_{\circ}^- , obtemos:

$$I_{\circ}^{+}e^{-\gamma Z} + I_{\circ}^{-}e^{\gamma Z} = \frac{\gamma [V_{\circ}^{+}e^{-\gamma Z} - V_{\circ}^{-}e^{\gamma Z}]}{R' + j\omega L'} \to \frac{V_{\circ}^{+}}{I_{\circ}^{+}} = \frac{-V_{\circ}^{-}}{I_{\circ}^{-}} = \frac{R' + j\omega L'}{\gamma}$$
(B.12)

Sabendo que $\frac{V_o^+}{I_o^+} = \frac{-V_o^-}{I_o^-} = Z_o$ e que $\gamma = \sqrt{(R' + j\omega L')(G' + j\omega C')}$, podemos escrever a impedância da linha de transmissão como:

$$Z_{\circ} = \sqrt{\frac{R' + j\omega L'}{G' + j\omega C'}} \tag{B.13}$$

Com a Equação B.13 pode-se escrever a Equação B.11 de uma forma mais simplificada:

$$\widetilde{I}(z) = \frac{V_{\circ}^+}{Z_{\circ}} e^{-\gamma Z} - \frac{V_{\circ}^-}{Z_{\circ}} e^{\gamma Z}$$
(B.14)

B.1.3 Coeficiente de Reflexão

A linha de transmissão é caracterizada por dois parâmetros fundamentais, a constante de propagação γ e a impedância da linha Z_{\circ} , ambos são especificados pelas frequência angular ω e pelos parâmetros da linha R', L', G' e C'. Em muitas situações praticas a linha de transmissão apresenta baixa perda ohmica devido a alta condutividade, resultando assim em R' e G' valores muito pequenos. Estas condições nos permite fazer $R' = G' \simeq 0$. O que implica que $\alpha = 0$. Logo as equações de onda para o potencial e corrente podem ser escritas como:

$$\widetilde{V}(z) = V_{\circ}^{+}e^{-j\beta z} + V_{\circ}^{-}e^{j\beta z}$$
(B.15)

$$\widetilde{I}(z) = \frac{V_{\circ}^+}{Z_{\circ}} e^{-j\beta Z} - \frac{V_{\circ}^-}{Z_{\circ}} e^{j\beta Z}$$
(B.16)

Para determinar V_{\circ}^+ e V_{\circ}^- é necessário considerar que a linha de transmissão seja um meio sem perda, incluindo um gerador e uma carga nas suas extremidades, como mostrado na Figura B.2.

Figura B.2 - Linha de transmissão com tamanho L conectado a uma extremidade por um gerador e a outra por uma carga (Z_L)



Fonte: Produção do autor.

A impedância do circuito pode ser definida como:

$$Z_L = \frac{\widetilde{V_L}}{\widetilde{I_L}} \tag{B.17}$$

Para z=0, as Equações B.15 e B.16 ficam:

$$\widetilde{V}_{L} = \widetilde{V}(z=0) = V_{\circ}^{+} + V_{\circ}^{-}$$
 (B.18)

$$\widetilde{I}_{L} = \widetilde{I}(z=0) = \frac{V_{\circ}^{+}}{Z_{\circ}} + \frac{V_{\circ}^{-}}{Z_{\circ}}$$
 (B.19)

Substituindo as Equações B.18 e B.19 na Equação B.17, nos obtemos a impedância da carga:

$$Z_L = \left(\frac{V_{\circ}^+ + V_{\circ}^-}{V_{\circ}^+ - V_{\circ}^-}\right) Z_{\circ}$$
(B.20)

O coeficiente de reflexão (Γ) pode ser obtido através da Equação B.20. Para isso basta isolar a fração $\frac{V_o^-}{V_o^+}$.

$$\frac{V_{\circ}^{-}}{V_{\circ}^{+}} = \frac{Z_{L} - Z_{\circ}}{Z_{L} + Z_{\circ}} = \Gamma$$
(B.21)

Logo, o coeficiente de reflexão (Γ) é definido como a razão da voltagem refletida (V_{\circ}^{-}) pela voltagem incidente (V_{\circ}^{+}).

Lembrando ainda que $\frac{V_{\circ}^+}{I_{\circ}^+} = -\frac{V_{\circ}^-}{I_{\circ}^-} = Z_{\circ}$ (Equação B.12), a Equação B.21 pode ser escrita também como:

$$\frac{I_{\circ}^{-}}{I_{\circ}^{+}} = -\Gamma \tag{B.22}$$

B.1.4 Impedância da Onda para um Meio Sem Perdas

As ondas estacionárias indicam que numa linha incompatíveis a tensão e magnitude da corrente oscilam com a posição ao longo da linha. Assim a impedância da onda, que é a razão da voltagem pela corrente, também deve variar ao longo da posição z. A impedância da onda pode ser definida com:

$$Z(d) = \frac{\tilde{V}(d)}{\tilde{I}(d)}$$
(B.23)

Deste modo, utilizando as Equações B.15 e B.16 para z=-d na equação da impedância da onda, temos:

$$Z(d) = \frac{\widetilde{V}(d)}{\widetilde{I}(d)} \to Z(d) = Z_{\circ}\left(\frac{e^{\beta d} + \Gamma e^{-j\beta d}}{e^{j\beta d} - \Gamma e^{-j\beta d}}\right) \to Z(d) = Z_{\circ}\left(\frac{1 + \Gamma e^{-2j\beta d}}{1 - \Gamma e^{-2j\beta d}}\right)$$
(B.24)

Substituindo o termo $\Gamma_d = \Gamma e^{-2j\beta d}$ na Equação B.24:

$$Z(d) = Z_{\circ} \left(\frac{1 + \Gamma_d}{1 - \Gamma_d} \right) \tag{B.25}$$

Onde o termo Γ_d é o coeficiente de reflexão com fase de $2\beta d$ e Z(d) é a impedância para qualquer ponto da linha de transmissão.

Contudo, o grande interesse em problemas de linha de transmissão é a impedância de entrada Z_{in} (do inglês, Input Impedance). O Z_{in} equivale a impedância total do sistema (considere z = l). Utilizando z=l, $\Gamma = \frac{Z_L - Z_o}{Z + Z_o}$ e aplicando algumas modificações trigonométricas, chegamos na equação mais conhecida do Z_{in} .

$$Z_{in} = Z(l) = Z_{\circ} \left(\frac{Z_L + Z_{\circ} j t g(\beta l)}{Z_{\circ} + Z_L j t g(\beta l)} \right)$$
(B.26)

Alguns autores (SINGH et al., 2000; KIM et al., 1991b) utilizam a Equação B.26 de outra forma, aplicam a condição de curto circuito (Figura 3.11 (a)). Essa condição é uma configuração no processo de obtenção da medida dos parâmetros-S, funciona da seguinte maneira, utiliza-se uma placa metálica atrás da carga, deste modo, a impedância da carga tende a zero ($Z_L = 0$). Portanto, para chegar a expressão B.27 é necessário utilizar as condições $Z_L = 0$ e $\beta = \frac{2\pi\sqrt{\mu_r\epsilon_r}}{\lambda}$.

$$Z_{in} = j Z_{\circ} tg\left(\frac{2\pi l \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{\lambda}\right) \to Z_{in} = j \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} tg\left(\frac{2\pi l \sqrt{\mu_r \epsilon_r} l}{\lambda}\right)$$
(B.27)

A Equação B.27 equivale a uma aproximação teórica para a medida da refletividade mostrada na Figura B.3.

Figura B.3 - Representação esquemática da medida da refletividade para uma amostra qualquer



Fonte: Produção do autor.

APÊNDICE C - NRW APLICADO AO TEFLON

C.1 Rotina de Cálculo

Nesta seção será introduzida a rotina de cálculo utilizada para testar o método de NRW. O material escolhido foi o teflon, por ser um material dielétrico, isotrópico e homogêneo, sendo assim possui permissividade e permeabilidade constantes em função da frequência.





Fonte: Produção do autor.

A amostra estudada apresentava 5mm de espessura, e foi colocada no offset de maneira que ficasse rente a porta 1 do VNA, fazendo com que o valor de L1 fosse igual a zero (Figura C.1).

O valor teórico dos parâmetros-S foram obtidos através das Equações 2.54, 2.55, 2.56 e 2.57. Deste modo, os parâmetros S teóricos foram comparados com os medidos pelo VNA, veja Figura C.2. Vale ressaltar, que a medida experimental apresentou um modo aprisionado aproximadamente em 11,5GHz, não é consequência da atenuação do material, mas sim por alguma perda no encaixe das portas 1 e 2 com o offeset.

Figura C.2 - Parâmetros-S medidos e calculados da amostras de Teflon com espessura de $5\mathrm{mm}$



Fonte: Produção do autor.

A absorbância, refletância e transmitância foram calculados através dos parâmetros S_{11} e S_{21} utilizando a expressão a seguir:

$$A = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 \tag{C.1}$$

Onde, o termo A é a absorbância, $|S_{11}|^2$ é a refletância e $|S_{21}|^2$ a transmitância.

A impedância e o índice de refração do material testado também foram medidos através das Equações C.2, C.3, C.4 e C.5, veja as Figuras C.5 (a) e (b).

$$Z_{te\acute{o}rico} = \frac{j2\pi f \mu_r \epsilon_r}{\gamma Z_o} \tag{C.2}$$

Figura C.3 - Absorbância, Refletância e Transmitância da amostras de Teflon com espessura de 5mm



Fonte: Produção do autor.

$$Z_{NRW} = \sqrt{\frac{(1+S_{11})^2 - S_{21}}{(1-S_{11})^2 - S_{21}}}$$
(C.3)

$$\eta_{te\acute{o}rico} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \sqrt{1 - (\frac{\lambda_o}{\lambda_c})^2}$$
(C.4)

$$\eta_{NRW} = \frac{\lambda_{\circ} j ln(T)}{2\pi d} \tag{C.5}$$

Os coeficientes de Transmissão (Figura C.5 (a)) e Reflexão (Figura C.5 (a)) foram calculados a partir das Equações 2.58 e 2.59.

A permissividade e permeabilidade real e imaginárias foram obtidas através das Equações 2.63 e 2.65.



Figura C.4 - Impedância e Índice de Refração do Teflon

Fonte: Produção do autor.

Figura C.5 - Coeficiente de Reflexão e Tranmissão



Fonte: Produção do autor.

Figura C.6 - Permeabilidade real e imaginária



Fonte: Produção do autor.

Por fim, foi obtida a refletividade teórica da amostras através das medidas dos parâmetros-S pelas duas portas. A expressão utilizada para o cálculo foi a Equação B.26.

Figura C.7 - Permissividade real e imaginária



Fonte: Produção do autor.



Figura C.8 - Refletividade

Fonte: Produção do autor.

APÊNDICE D - ABSORVEDORES MULTICAMADAS

D.1 Absorvedor Multicamadas

Do mesmo modo que os MAREs, os absorvedores multicamadas buscam reduzir ao máximo a refletividade do material e ao mesmo tempo minimizar a espessura. No entanto existe uma diferença, os materiais multicamadas buscam variar a permissividade e permeabilidade do material de forma gradativa ao longo da sua espessura, fazendo com que a radiação incidente tenha diferentes tipos de interações dentro do material (RANJAN et al., 2018). A grande vantagem de se produzir um material multicamada está na flexibilidade dos parâmetros eletromagnéticos e estruturais, pois é possível combinar vários materiais, tornando assim esses materiais mais promissores para aplicações de banda larga do que absorvedores monocamadas (GONG et al., 2015).

Nesta tese o objetivo do trabalho foi produzir monocamadas capazes de absorvedores a radiação eletromagnética incidente. Contudo, foi realizado um experimento a parte que consiste em combinar as amostras obtidas nesta tese e em forma de multicamadas. Logo, foram combinados 7 amostras multicamadas. O primeiro lote consiste na variação dos particulados, mantendo as amostras na ordem de 5, 15, 25 e 50%, resultando em 3 amostras multicamadas (Figura D.1 (a)). Já o segundo lote de amostra foi variado a concentração de FC, mantendo as amostras na ordem de tamanho de particulado de $< 25\mu$ m, $25 - 53\mu$ m e $53 - 63\mu$ m, que resulta em 4 amostras multicamadas (Figura D.1 (b)).

Nas Figura D.2 (a) e (b) são mostrados os resultados obtidos através das amostras multicamadas. Os resultados das amostras multicamadas mostraram terem certas relações com as amostras analisadas separadamente, no entanto não é uma sobreposição de funções as medidas da refletividade. Contudo, é possível observar que as amostras com particulados de 25-53 μ m apresentaram um melhor desempenho dentre as amostras do conjunto com concentração variada. Além disso, foi observado que as amostras de 25 e 50 μ m do conjunto com concentração constante e particulado variados obtiveram uma refletividade de 0% entre as frequências de 11 e 12 GHz.

Esses resultados mostram que os materiais em multicamadas são promissores na produção de absorvedores dentro da faixa de frequência de 8,2 - 12,4GHz; contudo ainda é necessário compreender o complexo processo de interação da onda com a matéria em dentro do absorvedor com diferentes propriedades eletromagnéticas. Vale lembrar que o material estudado nessa tese não é homogêneo nem isotrópico, mas Figura D.1 - Representação do lote de amostras com (a) concentração variada e tamanho de particulado constante e (b) concentração constante e tamanho de particulado variada



Fonte: Produção do autor.

Figura D.2 - Medidas da refletividade para as amostras com (a) concentração variada e tamanho de particulado constante e (b) concentração constante e tamanho de particulado variado



Fonte: Produção do autor.

tem forte potencial para estudar materiais multicamadas em trabalhos futuros.

ANEXO A - TRABALHOS EM CONGRESSOS

- a) Souza, A. A. T. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BALDAN, MAURÍCIO RI-BEIRO . Obtenção e caracterização de compósitos à base de carbono aplicados a materiais absorvedores de radiação eletromagnética. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- b) Oliveira, S. J. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BALDAN, MAURÍCIO RI-BEIRO . Deposição de filmes metálicos sobre fibra de carbono ativada pelo processo de eletrodeposição e electroless. 2017. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).
- c) Souza, A. A. T. ; Oliveira, S. J. ; LOPES, B. ; Gonçalves E. S. ; Marcuzzo, J. S. ; S. F. Quirino ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BALDAN, M. R. . PRODUCTION OF LOW COST COMPOSITE BASED IN ACTI-VATED CARBON FIBER PARTICULATES APPLIED IN RADIATION ABSORBING MATERIALS IN X BAND FREQUENCY. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- d) LOPES, B. ; PORTES, R. ; MONTEIRO, A. S. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; Marcuzzo, J. S. ; Gisele A Labat ; Gonçalves E. S. ; S. F. Quirino ; BAL-DAN, MAURÍCIO RIBEIRO . RADAR ABSORPTION MATERIAL BY POROUS CARBON PARTICULATE IN POLYMERIC MATRIX. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- e) LOPES, B. ; PORTES, R. C. ; MONTEIRO, A. .. S. .. ; AMARAL JU-NIOR, M. A. ; Marcuzzo, J. S. ; AMARAL, G. ; Gonçalves E. S. ; BAL-DAN, MAURÍCIO RIBEIRO ; S. F. Quirino . Structural and Morphological Characterization of the Foam Powder. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- f) CASTRO, P. J. ; BARROSO, J. J. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BAL-DAN, M. R. . Estudo experimental para determinação da permissividade e permeabilidade de materiais com suporte de um método de cálculo. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- g) AMARAL JUNIOR, M. A.; S. F. Quirino ; Marcuzzo, J. S. ; N. A. S. Gomes ; MATSUSHIMA, J. T. ; Gonçalves E. S. ; BALDAN, M. R. . Electromagnetic Characteristics of Carbon Fiber Powder Embedded in Epoxy Resin. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

- h) AMARAL JUNIOR, M. A.; S. F. Quirino ; N. A. S. Gomes ; Marcuzzo, J. S. ; Gonçalves E. S. ; MATSUSHIMA, J. T. ; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO . Electrodeposition of Nickel on Activated Carbon Fiber Felts Produced from Textile Polyacrylonitrile. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- i) POLI, A. K. S. ; CAETANO, G. M. D. ; GAMA, A. M. ; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO ; Gonçalves E. S. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; Marcuzzo, J. S. . Raman Studies of Carbon Felt Treated at Different Temperatures. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
- j) Marcuzzo, J. S. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BALDAN, M. R. . Use of activited carbon fiber felt , from brasilian textile PAN fiber, to removal metals from waste water. In: XXXVI CBRAVIC, 2015, Vitoria. XXXVI CBRAVIC, 2015.
- k) Marcuzzo, J. S. ; Gisele A Labat ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; Bernardi, H.H ; FERREIRA, N. G. ; BALDAN, M. R. . Influência da tração na formação da porosidade em fibras de carbono ativada a partir da fibra PAN têxtil. In: Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de carbono, 2015, Vitoria. Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de carbono, 2015.
- AMARAL JUNIOR, M. A.; Gonçalves E. S. ; Rezende M. Cerqueira ; FERREIRA, N. G. ; Marcuzzo, J. S. ; BALDAN, M. R. . Influência da rugosidade da superfície de grafite de grão fino na espectroscopia Raman. In: Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de Carbono, 2015. Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de Carbono, 2015.
- m) AMARAL JUNIOR, M. A.; MATSUSHIMA, J. T. ; FERREIRA, N. G. ; Rezende M. Cerqueira ; BALDAN, M. R. ; Marcuzzo, J. S. . Production and Characterization of Activated Carbon Fibers from Brazilian Textile PAN. In: Materials Research Society - MRS, 2015, Boston. 2015 MRS Boston, 2015.

ANEXO B - ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS

a) AMARAL JUNIOR, M. A.; MATSUSHIMA, J. T.; Rezende M. Cerqueira
; Gonçalves E. S.; Marcuzzo, J. S.; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO .
Production and characterization of activated carbon fiber from textile PAN
fiber. Journal of Aerospace Technology and Management (Online), 2017.

ANEXO C - RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- a) CASTRO, P. J. ; BARROSO, J. J. ; LEITE NETO, J. P. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BALDAN, M. R. . AVALIAÇÃO DA PERMISSIVI-DADE E DA PERMEABILIDADE DE MATERIAIS HOMOGÊNEOS EM ALTAS FREQUÊNCIAS A PARTIR DE PARÂMETROS DE ES-PALHAMENTO. In: 22° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal - RN. AVALIAÇÃO DA PERMISSI-VIDADE E DA PERMEABILIDADE DE MATERIAIS HOMOGÊNEOS EM ALTAS FREQUÊNCIAS A PARTIR DE PARÂMETROS DE ESPA-LHAMENTO, 2016.
- b) MARCUZZO, J. S. ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BALDAN, M. R. . Use of activited carbon fiber felt , from brasilian textile PAN fiber, to removal metals from waste water. In: XXXVI CBRAVIC, 2015, Vitoria. XXXVI CBRAVIC, 2015.
- c) MARCUZZO, J. S. ; GISELE A Labat ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BERNARDI, H.H ; FERREIRA, N. G. ; BALDAN, M. R. . Influência da tração na formação da porosidade em fibras de carbono ativada a partir da fibra PAN têxtil. In: Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de carbono, 2015, Vitoria. Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de carbono, 2015.
- d) AMARAL JUNIOR, M. A.; MATSUSHIMA, J. T. ; FERREIRA, N. G. ; Rezende M. Cerqueira ; BALDAN, M. R. ; Marcuzzo, J. S. . Production and Characterization of Activated Carbon Fibers from Brazilian Textile PAN. In: Materials Research Society - MRS, 2015, Boston. 2015 MRS Boston, 2015.
- e) AMARAL JUNIOR, M. A.; GONÇALVES E. S. ; REZENDE M. CER-QUEIRA ; FERREIRA, N. G. ; MARCUZZO, J. S. ; BALDAN, M. R.
 . Influência da rugosidade da superfície de grafite de grão fino na espectroscopia Raman. In: Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de Carbono, 2015. Carbono 2015 - 6° Congresso Brasileiro de Carbono, 2015.

ANEXO D - NORMAS TÉCNICAS

- a) AMARAL JUNIOR, M. A.; CASTRO, P. J. ; BARROSO, J. J. ; BAL-DAN, MAURÍCIO RIBEIRO . Programa em Linguaguem de Programação Python para Ajuste do Parâmetro S11 através do Modelo de Linha de Transmissão. 2017.
- b) AMARAL JUNIOR, M. A.; S. F. Quirino, CASTRO, P. J. ; BARROSO, J. J. ; BALDAN, M. R. . Programa em Linguagem de Programação Python para Extração da Permissividade e Permeabilidade através dos Parâmetros-S pelo Método de Nicolson-Ross-Weir. 2017.
- c) AMARAL JUNIOR, M. A.; BARROSO, J. J. ; CASTRO, P. J. ; S. F. Quirino ; BALDAN, MAURÍCIO RIBEIRO . Programa em Linguagem de Programação Python para Ajuste da Permissividade Real e Imaginária em Função da Frequência pelo Modelo de Lorentz. 2016.
- d) AMARAL JUNIOR, M. A.; S. F. Quirino ; BALDAN, MAURÍCIO RI-BEIRO . Rotina de Ajuste do Espectro Raman de Primeira Ordem para Materiais Carbonosos. 2015.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

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

Notas Técnico-Científicas (NTC)

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

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnicocientíficos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Seriadas

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

Pré-publicações (PRE)

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

Manuais Técnicos (MAN)

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

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

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

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. Aceitam-se tanto programas fonte quanto os executáveis.