Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

**Valdirene Aparecida da Silva**

**MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA BASEADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO**

**Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

Profª. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende
Orientadora

Prof. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil

2015

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**
**Divisão de Informação e Documentação**

Silva, Valdirene Aparecida da
Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Baseados em Nanotubos de Carbono / Valdirene Aparecida da Silva.
São José dos Campos, ano.
159f.

Tese de doutorado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais e Processos de Fabricação – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2015.
Orientador: Prof.ª Dr.ªMirabel Cerqueira Rezende.

1. Nanotubos de carbono. 2. Absorvedores de micro-ondas. 3. Caracterização. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Baseados em Nanotubos de Carbono

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, Valdirene Aparecida da. **Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Baseados em Nanotubos de Carbono**. 2015. 160f. Tese de doutorado em Materiais e Processos de Fabricação – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Valdirene Aparecida da Silva
TÍTULO DO TRABALHO: Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética Baseados em Nanotubos de Carbono.
TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2015

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização.

_____

Valdirene Aparecida da Silva
Rua José Cobra, 301, apt 605, Bloco 1, Parque Industrial.
CEP: 12237-821, São José dos Campos - SP

# MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA BASEADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO

**Valdirene Aparecida da Silva**

Composição da Banca Examinadora:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Prof. Dr. | Marcos Massi | Presidente | ITA |
| Profª. Drª. | Mirabel Cerqueira Rezende | Orientador | ITA |
| Prof. Dr. | Inácio Malmonge Martin | Membro Interno | ITA |
| Profª. Drª. | Michelle Leali Costa | Membro Externo | FEG/UNESP |
| Profª. Drª. | Ivone Regina de Oliveira | Membro Externo | Univap |

**ITA**

Aos meus amados filhos, Tiago e Ronaldo e às minhas queridas netas Larissa e à pequena Valentina. A vida é feita de desafios e buscas, a perseverança e o bem que fazemos nos leva à vitória!!

*"Compreender constantemente. Trabalhar sempre. Descansar, quando se mostre necessária a pausa de refazimento. Parar nunca."*

Chico Xavier (Emmanuel)

À minha querida e amada mãezinha, Nair, que mesmo sem muito entendimento e na sua simplicidade, me encoraja na busca daquilo que acredito e amo.

Ao meu querido pai Darci (*in memoriam*)... a saudade é imensa, mas a certeza da sua presença e ajuda e do re-encontro, me faz acreditar no amor!!

À minha querida mãe do coração, Ruth (*in memoriam*). É bom saber que daí, de onde estás, tem olhado e cuidado de mim... não chegaria até aqui se não fosse por você, pelo seu amor, pelos seus conselhos... amo você!!

*"A alegria verdadeira vem da harmonia profunda entre as pessoas, que todos sentem no coração, e que nos faz sentir a beleza de estarmos juntos, de nos apoiarmos uns aos outros no caminho da vida."*

Papa Francisco

À amiga e orientadora Mirabel, pela confiança, apoio e amizade. Obrigada por acreditar e perseverar ao meu lado!! Nunca me canso de agradecer a Deus por ter me apresentado você!!

*"Nada realmente valioso nasce da ambição ou do mero senso de dever. Só surge do amor e da devoção pelos homens."*

Albert Einstein

# Agradecimentos

Sou feliz por chegar até aqui e muito tenho a agradecer a tantos que fizeram e fazem parte desta minha jornada. Alguns ainda compartilhando deste caminho, outros que se foram, mas estão presentes (sempre!!) e aqueles que passaram pela mesma estrada com a "missão" de me fazer um ser humano melhor, que deixaram algo de bom e também levaram algo de mim,... tentarei não ser injusta..., mas saibam que guardo todos na memória e no coração, recebam o meu abraço e minhas orações... muito obrigada!!

Antes, e acima de tudo, agradeço a **Deus**, pelo amor e cuidado que sempre tem comigo! Conheces o meu coração, eis-me aqui, Senhor!...*"Eis que Eu envio meu Anjo à frente de ti para que te guarde pelo caminho e te conduza ao lugar que tenho preparado para ti."* (Êxodo: 23:20)

Ao Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA), ao Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) e à Divisão de Materiais, por cederem sua infraestrutura e apoio técnico necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pela oportunidade da realização do curso de pós-graduação.

À Universidade do Vale do Paraíba (Univap), ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) Univap, pelo apoio e ajuda nas caracterizações dos nanotubos de carbono.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais e à pesquisadora Maria Lúcia Brison pela ajuda na caracteriação dos nanotubos de carbono.

Aos meus filhos, Ronaldo e Tiago, pela compreensão daqueles momentos mais estressantes e pela alegria nas coisas mais simples da vida. A vida é feita de escolhas e também escolhi ser mãe. Existem vários caminhos, bons e ruins, e, através do meu trabalho, procuro mostrar-lhes que a escolha do bom caminho tem muitos, muitos méritos, embora pareça ser mais trabalhoso. Saibam que o meu o maior motivo por seguir adiante são vocês... amo vocês mais que tudo nesta vida!!!

À orientadora e amiga, Prof.ª Dr.ª Mirabel Cerqueira Rezende, pela confiança, apoio e orientação. Sinto-me honrada por desenvolver este trabalho ao seu lado!... não sei o que seria de mim, se não fosse sua presença, carinho e amizade! Obrigada!!

À querida amiga Michelle, pela ajuda e amizade. É muito bom trabalhar ao seu lado! *"A amizade duplica as alegrias e divide as tristezas"*. Francis Bacon

Aos técnicos e pesquisadores da Divisão de Materiais/IAE/CTA, Andreza, Adriano, João, Rafael, Ronaldo e Cristine pelo apoio técnico.

À Simone pela ajuda dada nas simulações e por estar sempre pronta a responder minhas mensagens. Obrigada, sua ajuda foi indispensável!!

Aos meus amigos e companheiros de trabalho da Univap, em especial à Fátima e à Vanessa, obrigada pelas conversas, pela cumplicidade, pelos conselhos, pelas risadas... é bom ter amigas, economizamos com terapeutas! À Ivone pela ajuda nas caracterizações dos nanotubos de carbono, é uma alegria ter gente boa perto! *"Amigo fiel é refúgio seguro: quem o encontrou, encontrou um tesouro"*. (Eclesiastes: 6:14)

*"No mito de Psique e Eros, Psique não se dá conta do profundo erro que comete quando tenta "ver" o verdadeiro Amor, em vez de "confiar" nele. O resultado é seu belo amado, Eros, ser ferido e desaparecer. Ela precisa fazer uma viagem sombria aos infernos, onde conhece as três fiandeiras e tecelãs, que lhe ensina que a vida é curta e falam da necessidade de dar atenção ao que mais importa. [...], que bom para nós que a fonte de sabedoria surja de modo bastante confiável, e não somente nos mitos.*

*Se você olhar em volta, na realidade, é provável que também perto de você haja uma idosa maravilhosamente excêntrica, ligeiramente irritadiça, arrumada com elegância e/ou em desalinho, ousada, forte e bela. Pense bem... você não conhece algumas criaturas veneráveis que são semelhantes à mulher sábia que aparece nesses contos? Uma mulher que costuma ser perita em sagacidade, cálculos exatos, meios aparentemente mágicos e, sem dúvida, sábias estratégias? Conhece? E, se acha que não, pense de novo, porque pode ser que você seja ela em formação, você! Você mesma!*

(Clarissa Pinkola Estés, in: A ciranda das mulheres sábias)

# Resumo

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) referem-se à uma classe de materiais que interage com a onda eletromagnética, atenuando-a na forma de calor e/ou por cancelamento de fases da onda. O seu processamento vem sendo pesquisado há algum tempo pelo uso de ferritas, negro de fumo, grafite, polímeros condutores, entre outros aditivos. No entanto, mais recentemente, os materiais nanoestruturados têm atraído a atenção de pesquisadores no processamento desta classe de materiais. Nesse sentido, os nanotubos de carbono (NTCs) têm sido estudados como carga condutora na obtenção de MARE. Visando contribuir com esta importante área da engenharia de materiais, este trabalho estuda a obtenção de compósitos nanoestruturados pelo uso de NTCs de dois diferentes fornecedores (NTC-K e NTC-B). Amostras de compósitos foram preparadas pelo uso de 0,1 a 2,0% em massa de NTCs em resina epóxi. Os materiais obtidos foram avaliados quanto às suas características morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto ao comportamento eletromagnético (parâmetros S, ε, μ e refletividade com placa) na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz. Os resultados obtidos foram correlacionados com as características estruturais dos NTCs, obtidas por difração de raios X (DRX). As análises de MEV mostraram que a dispersão dos NTCs na resina epóxi não foi tão eficiente, resultando na presença de aglomerados de NTCs dispersos na matriz de resina. As medidas dos parâmetros de espalhamento $S_{11}$ e $S_{21}$ e de refletividade com placa mostraram que os compósitos nanoestrurados preparados apresentam potencial como material absorvedor, com valores de atenuação da onda incidente superiores a 99%. A correlação dos resultados obtidos mostrou que os compósitos com NTC-K apresentam os melhores resultados de atenuação, apesar do menor ordenamento estrutural deste NTC. A partir dos parâmetros complexos de ε e μ, foram realizadas simulações, que evidenciaram a influência da espessura das amostras no desempenho dos MARE estudados.

**Palavras chave:** Materiais absorvedores de radiação eletromagnética, Nanotubos de carbono, Parâmentros S, compósitos nanoestruturados.

# Abstract

Radar absorbing materials (RAM) refer to a class of materials that interacts with the electromagnetic wave attenuating it in the form of heat and/or by cancellation of wave phases. Its processing has been researched for some time by the use of ferrite, carbon black, graphite, conductive polymers, and other additives. However, more recently, nanostructured materials have attracted the attention of researchers in the processing of this class of materials. Accordingly, carbon nanotubes (CNTs) have been studied as a conductive filler in the RAM processing. Aiming to contribute to this important area of materials engineering, this word studies the obtaining of nanostructured composites by the use of CNTs from two different suppliers (NTC-K and NTC-B). Composite samples were prepared by using 0.1 to 2.0% (wt/wt) of CNTs in epoxy resin. The materials were evaluated considering morphological characteristics by scanning electron microscopy (SEM) and electromagnetic behaviors (S parameters, ε, μ and reflectivity with plate) in the frequency band of 8.2 to 12.4 GHz. The results were correlated with the structural characteristics of the CNTs obtained by X-ray diffraction (XRD). SEM analyses showed that the dispersion of CNTs in the epoxy resin was not as efficient, resulting in a structure with agglomerates of CNTs dispersed in the resin matrix. The measurements of the scattering parameters $S_{11}$ and $S_{21}$ and reflectivity with plate show that the prepared nanostructured composites have potential as absorber material, showing attenuation values of the incident wave above 99%. The correlation of the results shows that the NTC-K based composites present the best attenuation results, despite its minor structural ordering. From the complex parameters of ε and μ, simulations were performed, which showed the influence of the thickness of the samples on the performance of the studied RAM.

**Keywords**: Radar absorbing materials, carbon nanotubes, S parameters, nanostructured composites.

# Lista de Figuras

Figura 1.1 - Esquema de estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) paredes múltiplas ..... 24

Figura 2.1 - Alguns exemplos de aplicação de MARE: (a) aeronvave F-35 Lightning II, (b) Submarino TYPE-214, (c) Câmara Anecóica (d) manta protetora de componentes e placas eletrônicas, (e) tanque polonês PL-01 e (f) turbinas eólicas ..... 32

Figura 2.2 - Esquema da estrutura grafítica..... 34

Figura 2.3 - (a) Hibridização $sp^3$ de um átomo de carbono e (b) hibridização $sp^2$, ilustrando o orbital p vazio disponível para a formação de ligações do tipo π..... 43

Figura 2.4 - Estruturas elementares do carbono: (a) diamante. Os átomos de carbono com hibridização $sp^3$ estão ligados em um arranjo estrutural tetraédrico. (b) grafite. Os átomos de carbono com hibridização $sp^2$ estão ligados em uma rede hexagonal, formando planos, que permanecem unidos por interações de van der Waals. (c) carbono amorfo, disposto aleatoriamente. (d) fulereno esférico, $C_{60}$. Os átomos de carbono estão ligados formando pentágonos e hexágonos. (e) fulereno elipsoidal, $C_{70}$. Os átomos de carbono estão ligados com formação elipsoidal. (f) nanotubos de carbono de parede simples. Os átomos de carbono apresentam uma formação tubular..... 44

Figura 2.5 - Nanotubos de carbono de parede simples dos tipos: (a) *armchair*; (b) zig-zag e (c) quiral..... 46

Figura 2.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de NTCs. (a,b) HANOS CM-95, da Hanwha Nanotech Co. e (c,d) Baytubes_C150P, da Bayer

Figura 2.7 - Esquema simplificado da interação onda-matéria em MARE..... 51

Figura 2.8 - Representação esquemática das variáveis relacionadas com a interação onda-matéria dentro de um guia de onda..... 55

Figura 2.9 - Esquema do aparato utilizado no método de medidas em linha de transmissão, utilizando um guia de onda retangular ..... 56

Figura 2.10 Trecho de guia de onda da banda X com amostras..... 57

Figura 3.1 - Fluxograma com as principais atividades desenvolvidas neste estudo..... 60

Figura 3.2 - Ilustração de um cristalito carbonoso com os respectivos parâmetros cristalográficos.....62

Figura 3.3 - Esquema de um guia de onda com uma amostra sendo caracterizada pelo método de linha de transmissão-reflexão com placa metálica ($E_a$ – energia absorvida pelo material). 65

Figura 3.4 - Configuração do sistema de medidas de refletividade com placa metálica. (a) vista do porta-amostra com o corpo de prova e a placa metálica. (b) esquema do posicionamento do corpo de prova no porta-amostra. (1) acoplador da porta 1, (2) porta-amostra, (3) placa metálica, (4) trecho de guia de onda da porta 2 e (5) corpo de prova posicionado no porta-amostra .....66

Figura 3.5 - Configuração de medidas dos parâmetros S .....67

Figura 3.6 - Configuração do sistema de medidas dos parâmetros S. (a) Vista geral do sistema montado. (b) Vista ampliada do porta-amostra com o corpo de prova. (1) acoplador da porta 1, (2) porta-amostra, (3) trecho de guia de onda da porta 2 e (4) corpo de prova. .....68

Figura 4.1 – DRX das amostras de NTCs. (a) NTC-B e (b) NTC-K. .....71

Figura 4. 2 – MEV/FEG dos NTCs: NTC-B -100.000x (a), 350.000x (b) e 500.000x(c); NTC-K-100.000x (d), 350.000x (e) e 500.000x(f) .....73

Figura 4.3 – DRX dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi, com diferentes concentrações de (a) NTC-B e (b) NTC-K.....75

Figura 4.4 - MEV dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi nas diferentes amostras. NTC-B com (a) 0,1%; (b) 0,5% e (c) 1,0% e NTC-K com (d) 0,1%, (e) 0,5% e (f) 1,0%, respectivamente. .....77

Figura 4.5 – Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$ e (b) $S_{21}$na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz das amostras de compósitos NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, em massa. .....80

Figura 4.6 – Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$ e (b) $S_{21}$na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0%, em massa. .....83

Figura 4.7 – Curvas de energia absorvida em função da frequência das amostras de NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 1,5 e (e) 2,0%, em massa. .85

Figura 4.8 – Curvas de energia absorvida em função da frequência das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1; (b) 0,5 e (c) 1,0%, em massa.....86

Figura 4.9 – Medidas de permeabilidade magnética relativa, μ', μ" e tan $\delta_\mu$, em função da frequência das amostras de NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, (d) 1,5% e (e) 2,0%, em massa.....89

Figura 4.10 – Medidas de permeabilidade magnética relativa, μ', μ" e tan $\delta_\mu$, em função da frequência das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, em massa. .....90

Figura 4.11 – Curvas dos parâmetros complexos da permissividade elétrica relativa (ε' e ε") e de tan $\delta_\varepsilon$ em função da frequência das amostras de NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, (d) 1,5% e (e) 2,0%, em massa. .....92

Figura 4.12 – Curvas dos parâmetros complexos da permissividade elétrica relativa (ε' e ε") e de tan $\delta_\varepsilon$ em função da frequência das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, em massa.....95

Figura 4.13 – Curvas de refletividade com placa das amostras de compósitos nanoestruturados com os NTC-B, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, em massa, em resina epóxi, com 9 mm de espessura.....99

Figura 4.14 – Curvas de refletividade com placa das amostras de compósitos nanoestruturados com os NTC-K, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0%, em massa, em resina epóxi, com 9 mm de espessura.....99

Figura 4.15 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,1% m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura.....102

Figura 4.16 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,5% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura. .....104

Figura 4.17 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 1,0% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura. ..... 105

Figura 4.18 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 1,5% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura. ..... 106

Figura 4.19 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 2,0% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura. ..... 107

Figura 4.20 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,1% (m/m) de NTC-K, com 9,0 mm de espessura. ..... 109

Figura 4.21 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,5% (m/m) de NTC-K, com 9,0 mm de espessura. ..... 110

Figura 4.22 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 1% (m/m) de NTC-K, com 9,0 mm de espessura. ..... 111

Figura 4.23 – Curvas de refletividade com placa simuladas e experimental para as amostras de NTC-K/resina epóxi, com diferentes espessuras. (a) NTC-B1, (b) NTC-B5, (c) NTC-B10, (d) NTC-B15 e (e) NTC-B20. ..... 114

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Relação entre atenuação da radiação incidente e a porcentagem da energia absorvida pelo material ..... 53

Tabela 3.1 - Formulações dos compósitos nanoestruturados preparados com NTC-K e NTC-B em resina epóxi. ..... 61

Tabela 4.1 - Parâmetros cristalográficos ($L_{1/2}$, $d_{002}$, $L_c$ e número de camadas) das amostras de NTC-B e NTC-K. ..... 72

Tabela 4.2 – Parâmetros cristalográficos ($2\theta$, $L_{1/2}$, $d_{002}$) das amostras de compósitos nanoestruturados NTC-B10 e NTC-K10 em resina epóxi ..... 76

Tabela 4.3 – Valores de atenuação mínima em dB, frequência de ocorrência da máxima atenuação e faixa de frequências com atenuação igual ou superior a 90%, obtidos a partir do parâmetro $S_{11}$, da amostra de NTC-B/resina epóxi. ..... 81

Tabela 4.4 – Valores de permeabilidade magnética relativa ($\mu'$ e $\mu''$) e tan $\delta_\mu$ dos compósitos nanoestruturados NTC-B e NTC-K em resina epóxi, na frequência de 10 GHz ..... 90

Tabela 4.5 – Valores de permissividade elétrica real e imaginária ($\varepsilon'$ e $\varepsilon''$) e tan $\delta_\varepsilon$ dos compósitos nanoestruturados com NTC-B e NTC-K em resina epóxi, na frequência de 10 GHz. ..... 96

Tabela 4.6 - Medidas de refletividade com placa, energia refletida ($S_{11}$) e energia transmitida ($S_{21}$) para os absorvedores NTC-B, na frequência de 10 GHz. ..... 108

Tabela 4.7 – Medidas de refletividade com placa, energia refletida ($S_{11}$) e energia transmitida ($S_{21}$) para os absorvedores NTC-K, na frequência de 10 GHz. ..... 112

# Lista de Abreviaturas e Siglas

| | |
|---|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AMR | Divisão de Materiais |
| cm | centímetro |
| dB | Decibel – expressão da relação entre dois sinais, tensões, correntes ou níveis de potência, que expressa amplificação (ganho) ou atenuação (perda). |
| DCTA | Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial |
| DRX | Difração de raios X |
| $E_a$ | Energia absorvida |
| $E_d$ | Energia dissipada |
| $E_r$ | Energia refletida |
| $E_r/E_i$ | Coeficiente de reflexão |
| $E_t$ | Energia transmitida |
| GHz | Gigahertz – Unidade de Medida de Frequência |
| HP | Hewlett Packard |
| Hz | Hertz |
| MARE | Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MHz | Mega Hertz |
| MWCNT | *Multi-walled carbon nanotubes* (nanotubos de paredes múltiplas) |
| nm | nanômetro |
| NTCs | Nanotubos de carbono |
| PET | Poli(tereftalato de etileno) |
| PMMA | Polimetilmetacrilato |
| PU | Poliuretano |
| RAM | *Radar absorbing materials* |
| RCS | Seção reta radar (*Radar Cross Section*) |
| RF | Rádio-frequência |
| RL | Perda por reflexão |
| $S_{11}$ e $S_{22}$ | Parâmetros de espalhamento S – Energia refletida |

| | |
|---|---|
| $S_{12}$ e $S_{21}$ | Parâmetros de espalhamento S – Energia transmitida |
| SWCNT | *Single-walled carbon nanotubes* (nanotubos de parede simples) |
| μm | micrômetro |

# Lista de Símbolos

| | |
|---|---|
| $\pi$ | ligação química covalente de compostos orgânicos |
| $c$ | Velocidade da luz no vácuo |
| d | espessura da amostra |
| eV | elétron volt |
| $f$ | frequência em Hz |
| Fe | ferro |
| $j$ | constante imaginária complexa |
| Ni | níquel |
| P | fósforo |
| S | Siemens, unidade de condutância elétrica e admitância |
| tan $\delta$ | tangente de perdas |
| Z | impedância |
| $Z_0$ | impedância no vácuo ~376,991 Ω |
| ε’ | componente real da permissividade elétrica |
| ε” | componente imaginário da permissividade elétrica |
| $\varepsilon_0$ | permissividade elétrica no vácuo |
| $\varepsilon_r$ | Permissividade elétrica relativa |
| $\lambda$ | comprimento de onda |
| μ’ | componente real da permeabilidade magnética |
| μ” | componente imaginário da permeabilidade magnética |
| μm | micrometro |
| $\mu_r$ | permeabilidade magnética relativa |
| $\sigma$ | Condutividade elétrica |
| $\omega$ | Frequência angular da radiação |

# SUMÁRIO

**1 INTRODUÇÃO ..... 22**
**1.1 Considerações iniciais ..... 22**
1.1.1 Nanotecnologia ..... 22
1.1.2 Nanotubos de carbono ..... 23
1.1.3 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética ..... 25
**1.2 Motivação ..... 26**
**1.3 Objetivo ..... 27**
**1.4 Estrutura do trabalho ..... 28**
**2 REVISÃO DA LITERATURA ..... 30**
**2.1 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética ..... 30**
2.1.1 MARE nanoestrurados ..... 33
**2.2 Nanotubos de carbono ..... 43**
**2.3 Compósitos de NTCs/resina epóxi ..... 49**
**2.4 Fundamentos da absorção de ondas eletromagnéticas ..... 50**
**2.5 Caracterização eletromagnética ..... 54**
2.5.1 Medidas dos parâmetros S e refletividade ..... 57
**3 PARTE EXPERIMENTAL ..... 59**
**3.1 Materiais ..... 59**
**3.2 Preparação das amostras ..... 60**
**3.3 Caracterização ..... 62**
3.3.1 Difração de raios X ..... 62
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura ..... 63
3.3.3 Caracterização eletromagnética ..... 64
3.3.3.1 Medidas de refletividade com placa ..... 65
3.3.3.2 Medidas dos parâmetros S ..... 66
**3.4 Simulação computacional de comportamento dos absorvedores ..... 69**
**4 RESULTADOS E DISCUSSÕES ..... 70**
**4.1 Caracterização dos NTCs ..... 70**
4.1.1 DRX ..... 70
4.1.2 MEV ..... 72
**4.2 Caracterização dos compósitos NTCs/resina epóxi ..... 74**

4.2.1 DRX ..... 74
4.2.2 MEV ..... 76
4.2.3 Caracterização eletromagnética ..... 78
4.2.3.1 Parâmetros S ($S_{11}$ e $S_{21}$) ..... 78
4.2.3.2 Permeabilidade magnética, permissividade elétrica e tangente de perda ..... 87
4.2.3.3 Medidas de refletividade com placa ..... 97
4.2.3.4 Correlação entre os parâmetros S e refletividade ..... 102
**4.6 Simulação da influência da espessura da amostra na atenuação da onda ..... 112**
**5 CONCLUSÃO ..... 116**
**5.1 Sugestões para trabalhos futuros ..... 117**
**5.2 Produção técnico-científica gerada ..... 117**
**6 REFERÊNCIAS ..... 119**
**ANEXO 1 ..... 140**
**ANEXO 2 ..... 145**
**ANEXO 3 ..... 146**
**ANEXO 4 ..... 149**

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações iniciais

Este item apresenta considerações iniciais sobre nanotecnologia, nanotubos de carbono e materiais absorvedores de radiação eletromagnética, tópicos esses diretamente relacionados com o tema desta tese. Apresenta ainda o objetivo, a motivação para a execução deste trabalho e a estrutura deste documento.

### 1.1.1 Nanotecnologia

Atualmente, o prefixo “nano” é um termo que tem sido muito utilizado. Quem nunca ouviu falar em “nanotecnologia” ou “nanociências”, “nanorobôs” ou, como são chamados, “nanobots”? Produtos inseridos na área da nanotecnologia já fazem parte do consumo diário, somados às milhares de variedades de materiais presentes no nosso cotidiano. Como exemplos de produtos inseridos na área da nanotecnologia podem-se citar os protetores solares com óxidos metálicos, recobertos com nanopartículas de sílica, que são altamente solúveis; ceras para automóveis, que usam agentes de polimento na escala nano e materiais nanocompósitos, usados na fabricação de automóveis (FEYNMAN, 2012). Segundo a literatura (ALVES, 2012), haverá um faturamento até 2015 em torno de 1 trilhão de dólares com produtos inseridos na nanotecnologia.

A nanotecnologia é o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais na escala nanométrica. Porém, mais do que o benefício direto da redução de tamanho, o que motiva o desenvolvimento de materiais e dispositivos inseridos na nanotecnologia são as novas e incomuns propriedades físicas e químicas que esses podem apresentar. Características essas ausentes para o mesmo material, quando tratado ao nível microscópico ou macroscópico (FEYNMAN, 2012).

Em 1959, o físico Richard Feynman em uma palestra intitulada “Há mais espaços lá embaixo” sugeriu a manipulação dos átomos como forma de construir novos materiais. Esta palestra é considerada como o ponto inicial da nanociência ou nanotecnologia (FEYNMAN, 1960). Essa palestra, que deu a Feynman o prêmio Nobel de Física em 1965 por suas contribuições ao avanço da teoria quântica, é considerada o marco que definiu as nanociências

e a nanotecnologia como uma atividade científica. Nessa palestra, Feynman sugeriu que um dia o homem conseguiria manipular objetos de dimensões atômicas e assim construir estruturas de dimensões nanométricas. Mas, somente na década de 80 é que essa previsão tornou-se realidade com a disponibilidade de microscópios eletrônicos com maiores capacidades de aumentos, desenvolvidos por físicos europeus, dentre os quais hoje se incluem o microscópio de tunelamento e o microscópio de força atômica (PIMENTA e MELO, 2004; RASLAN, 2009).

### 1.1.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram identificados pela primeira vez em 1991, por Sumio Iijima, enquanto observava, por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, subprodutos carbonosos sob a forma de fuligem. Subprodutos esses resultantes da obtenção de fulerenos pelo método do arco elétrico. A técnica utilizada revelou formas de agulhas, que compreendiam tubos coaxiais de folhas de grafeno, que variavam em número de 2 até cerca de 50 e alguns nanômetros de diâmetro (CHEMIE, 2008; RASLAN, 2009; OLIVEIRA, 2009; WANG, 2010; LEHMAN, 2011).

Os NTCs são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno formando um cilindro (Figura 1.1), e podem ser classificados em duas categorias: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs – do inglês, *Single-Walled Carbon Nanotubes*) com diâmetros internos que variam de 0,4 a 2,5 nm e comprimentos que podem atingir alguns milímetros e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs – do inglês, *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) (NASCIMENTO, 2008).

Em virtude das excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas que os NTCs apresentam, dadas pela combinação de suas dimensões, estrutura e topologia, associadas à uma reduzida massa específica, várias aplicações envolvendo a sua utilização têm sido propostas ao nível mundial, disponibilizando uma nova área para o desenvolvimento da engenharia de materiais avançados (IIJIMA, 1991; HUANG et al. 2007; OLIVEIRA, 2009; LIU, 2009; WANG, 2010; LEHMAN, 2011; VOLDER et al., 2013; ZHANG et al., 2013; SEPAHVAND e MOHAMADZADE, 2011; MENÉNDEZ et al., 2010; KHARE e BOSE, 2005).

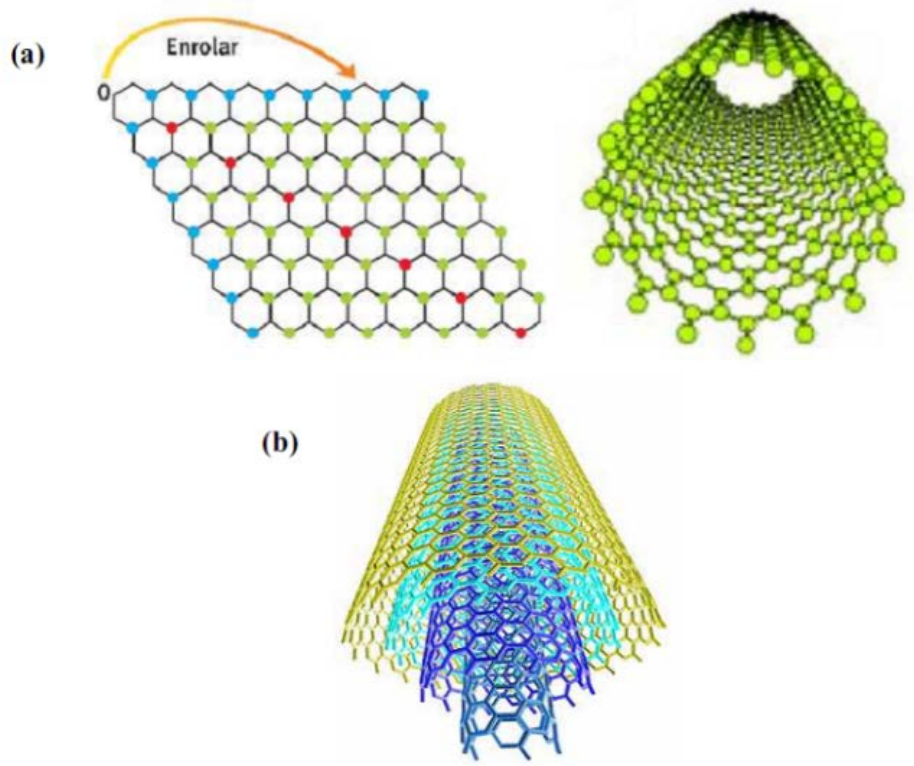



Figura 1.1 - Esquema de estruturas provenientes de nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) paredes múltiplas (NASCIMENTO, 2008).

Uma das características mais interessantes e extraordinárias dos NTCs refere-se à sua estrutura de bandas eletrônicas, que permite que esse apresente tanto caráter semicondutor como metálico, dependendo dos parâmetros geométricos (índices quirais). Segundo a literatura, a teoria das bandas eletrônicas mostra que 1/3 dos NTCs apresenta comportamento metálico e os outros dois terços restantes são semicondutores. Dependendo da fração em massa de NTCs utilizada em materiais compósitos pode-se verificar a promoção da condutividade elétrica em dielétricos, melhorando a dissipação da carga eletrostática, como também o aumento da eficiência da blindagem eletromagnética ou da absorção de micro-ondas (ZHIHUA, 2008; OLIVEIRA, 2009; SILVA, 2009; SEPAHVAND e MOHAMADZADE, 2011; MENÉNDEZ et al., 2010; KHARE e BOSE, 2005).

Nesse sentido, tem sido observado na literatura o aumento no número de estudos envolvendo compósitos poliméricos contendo NTCs de diversas formas, visando potenciais aplicações em blindagem eletromagnética ou em materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) (ZHU et al., 2015; MATOS, GALEMBECK e ZARBIN, 2014; CHE et al., 2015; KINGSTON et al., 2014; ZHANG et al., 2014; SONG et al., 2014; ZHANG et al.,

2014; SAVI et al., 2014; LI, 2006; MAZOV et al., 2009; QIN, 2010; SEDELNIKOVA et al., 2014; JONGE e BONARD, 2004; SILVA et al., 2013; THOMASSIN et al., 2014).

### 1.1.3 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética – em inglês, tradicionalmente conhecidos como RAM – *Radar Absorbing Materials* – são materiais constituídos por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Em determinadas faixas de frequências, esses materiais atenuam a radiação da onda eletromagnética incidente e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor, por meio de mecanismos internos, magnéticos e/ou dielétricos. Esses mecanismos de perdas podem ser de naturezas física, química ou ambas, simultaneamente (SILVA, 2009; PANWARA, AGARWALA e SINGH, 2015; ZHANG et al., 2013; VERMA et al., 2015; QI et al., 2015; QING et al., 2015; MELVIN, NI e NATSUKI, 2014).

O desenvolvimento de MARE tem sido de grande importância tecnológica e tem atraído a atenção de pesquisadores em todo o mundo. O aumento da poluição eletromagnética, devido à presença de micro-ondas (não-ionizantes), e o uso da tecnologia furtiva em sistemas de defesa e plataformas militares têm sido os grandes atrativos para os estudos nesta área. Têm-se, atualmente, investimentos em trabalhos de pesquisa que já cobrem a faixa de frequências de 1-40 GHz e alguns estudos chegam a 100 GHz (ZAKHARYCHEVA et al., 2015; SEDELNIKOVA et al. 2014; CAO et al., 2010; SILVA, 2008; SILVA, 2009; CHOI e JUNG, 2015; VERMA et al., 2015; KOTSILKOVA et al., 2015; KONG et al., 2015; WU et al., 2015)

Os materiais absorvedores são usualmente compósitos utilizados como recobrimentos, os quais podem apresentar-se de várias formas, como placas elastoméricas à base de poliisopreno e policloropreno; mantas flexíveis de diferentes tipos de borrachas; tintas à base de resinas epóxi, fenólicas e poliuretânicas, tecidos e não tecidos impregnados e espumas de precursores naturais e sintéticos (SILVA, 2008; SILVA, 2009; KIM, 2009; DUNAEVSKII et al., 2014; CHOI e JUNG, 2015; SUN et al., 2011; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2014; VERMA et al., 2015; JOSEPH, JANARDHANAN e SEBASTIAN, 2014).

O processamento de MARE tradicionais utilizam materiais inorgânicos, tais como ferritas e pós metálicos magnéticos, que promovem, principalmente, perdas magnéticas. Porém, essa classe de MARE apresenta como desvantagens elevadas densidades, difícil processamento e

aplicação em faixas de frequências mais estreitas (CHOI et al., 2015; TANG et al., 2008; FAN, 2006; HUO, WANG, YU, 2009; LIU, 2010; DIAS et al., 2000; SILVA et al., 2013).

Uma outra classe de MARE refere-se aos dielétricos, pelo uso de partículas e filamentos metálicos não magnéticos, polímeros condutores e materiais carbonosos, como o grafite, negro de fumo e, mais recentemente, os NTCs e as folhas de grafeno (ZHANG et al., 2014; QIU e QIU, 2015; ZHU et al., 2015; CHE et al., 2004; ZANG et al., 2014; NI et al., 2015; HOU et al., 2015).

Os materiais nanoestruturados têm chamado bastante atenção no estudo do processsamento de absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas. Os NTCs, como carga condutora, têm sido amplamente estudados no processamento de MARE, devido às suas propriedades físicas e químicas. Apresentam alta resistência mecânica, que pode variar de 10-100 GPa e módulo de 1 TPa, reduzida massa específica, que varia de acordo com o número de paredes, de 10-1315 g/m$^3$ e ótimas propriedades térmicas e elétricas, 104-106 S/cm e 3000-6000 mK/W, respectivamente (PEIGNEY et al., 2001; EUN et al., 2015; NI et al., 2015; CHOI et al., 2015).

Estudos recentes têm mostrado que os NTCs podem apresentar bom desempenho na atenuação de micro-ondas, quando incorporados em matrizes poliméricas de poli(tereftalato de etileno) (PET) e de poliuretano (PU) e em estruturas multicamadas absorvedoras de micro-ondas (ZUNFENG e LIU, 2007; WANG et al., 2011; CRESPO et al., 2014; QIU e QIU, 2015; LAN et al. 2014).

## 1.2 Motivação

O grande desenvolvimento da tecnologia da informação, em particular na utilização de ondas eletromagnética na faixa de gigahertz (GHz), tem propiciado o surgimento de muitos problemas de interferência eletromagnética. Assim, o aumento da poluição eletromagnética tem sido preocupante, pois a interferência eletromagnética pode perturbar equipamentos e sistemas de usos médico, industrial, comercial e militar. Somando a isto, têm-se as suspeitas de potencial prejuízo aos sistemas biológicos expostos a esse tipo de radiação (VERMA et al., 2015; SU et al., 2015; QING et al., 2014; NWIGBOJI et al., 2015; WU et al., 2015; QIU e QIU, 2015; KONG et al., 2014; FARUKH, SINGH e DHAWAN, 2015). Outro ponto interessante com relação à radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas refere-se às ondas emitidas por

radares em sistemas de defesa (PANWARA, AGARWALA e SINGH, 2015; SAVI et al., 2014; PEIXOTO et al., 2009). Nesse sentido, são crescentes os estudos abordando o tema MARE na busca de tornar furtivas as plataformas militares (LU et al., 2014; PEIXOTO et al., 2005). Considerando o contexto citado, os MARE destacam-se por atenuarem a energia eletromagnética na faixa de micro-ondas, sendo de grande importância nos setores civil e militar. No entanto, apesar da sua importância em diversos setores da sociedade, o acesso às tecnologias de obtenção de MARE ainda é restrito por essas estarem associadas às aplicações militares (WU et al., 2015; THOMASSIN et al., 2014; CRESPO et al., 2014; MICHELI et al., 2014; LIU et al., 2014; QING et al., 2015; ANDRADE et al., 2003).

Assim, muitas pesquisas vêm sendo realizadas no desenvolvimento e na caracterização de MARE (FRANCHITTO et al., 2007; MIACCI, MARTIN e REZENDE, 2008; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2009; NI et al., 2015; SU et al., 2015; CHE et al., 2014; D'ALOIA et al., 2014; MELVIN, NI e NATSUKI, 2014; QING et al., 2015). Nesse contexto, o estado da arte dessas investigações envolve o processamento de MARE baseados em materiais nanoestruturados. Assim, os NTCs têm recebido atenção mundial, devido às suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas (CHOI et al., 2015; HAYASHIDA e MATSUOKA, 2015; LIU et al., 2014; QIU e QIU, 2015; FARUKH, SINGH e DHAWAN, 2015; SUN et al., 2011; SAVI et al., 2014; ZHANG et al., 2014; GIORCELLI et al., 2015; CHE et al., 2004).

A partir dessas considerações e dos desafios a serem vencidos no uso dos materiais nanoestruturados, a execução deste estudo foi motivada no sentido de contribuir com o processamento de MARE mais leves e eficientes pelo uso de NTCs. Assim, dentre as principais razões que justificam a execução deste trabalho, destacam-se:

- o processamento e a avaliação de MARE pelo uso de NTCs de paredes múltiplas, aplicáveis na banda X (8,2 a 12,4 GHz);
- a predição do comportamento de MARE baseados em NTCs, com diferentes espessuras e em faixas mais largas de frequências, pelo uso de um algoritmo já disponível no grupo de pesquisa, e
- a contribuição para a compreensão de comportamento de MARE baseados em aditivos nanoestruturados.

## 1.3 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de MARE pelo uso de NTCs de paredes múltiplas em uma matriz de resina epóxi e a sua caracterização na banda X de frequências (8,2 a 12,4 GHz), por meio de medidas dos parâmetros complexos da permeabilidade magnética e da permissividade elétrica, dos parâmetros de espalhamento e medidas de refletividade. Estudos de predição da influência de diferentes espessuras no comportamento eletromagnético dos materiais obtidos são também apresentados na faixa de frequências de 8,2 até 12,4 GHz.

## 1.4 Estrutura do trabalho

O conteúdo deste trabalho está estruturado em 6 capítulos e 4 anexos. O **Capítulo 1 – Introdução –** apresenta, de forma concisa, o tema desta tese, fazendo uma breve introdução sobre nanotecnologia, nanotubos de carbono e materiais absorvedores de micro-ondas. Apresenta, também, a motivação e o objetivo deste trabalho.

O **Capítulo 2 – Revisão da Literatura**– apresenta uma revisão bibliográfica sobre MARE, bem como sobre centros absorvedores, dielétricos e magnéticos, utilizados em seu processamento. Este texto aborda, ainda, conceitos sobre nanotubos de carbono, sua obtenção e aplicação. Para finalizar, este capítulo apresenta uma revisão sobre o uso dos NTCs como centros absorvedores usados em MARE e, de maneira geral, os métodos de caracterização eletromagnética utilizados no presente trabalho.

O **Capítulo 3 – Parte Experimental –**apresenta em detalhes a parte experimental de obtenção dos compósitos nanoestruturados pelo uso de NTCs em uma matriz de resina epóxi e suas caracterizações eletromagnética, morfológica e por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com relação à caracterização eletromagnética dos materiais processados, o Capítulo 3 apresenta as técnicas de medidas dos parâmetros de espalhamento (parâmetros S: $S_{11}$ e $S_{21}$), de refletividade com placa e de permeabilidade magnética e permissividade elétrica complexas em guia de onda. O estudo se completa com a simulação do comportamento de refletividade pelo uso de um algoritmo, que tem por objetivo apresentar uma otimização do estudo de MARE.

No **Capítulo 4 – Resultados e Discussões –**encontram-se todos os resultados obtidos neste estudo, bem como a discussão dos dados e as correlações necessárias para o entendimento dos resultados encontrados. O **Capítulo 5 – Conclusões –**apresenta as considerações finais, as sugestões para trabalhos futuros e a produção técnico-científica gerada até o presente momento e, finalmente, o **Capítulo 6 – Referências –** lista toda a bibliografia consultada em ordem

alfabética, segundo a ABNT NBR 6023/2010. Os 3 primeiros anexos referem-se às especificações das matérias-primas utilizadas, quais sejam, resina epóxi e NTCs e o quarto anexo apresenta o tutorial do algorítimo utilizado nos estudos de predição das amostras de MARE preparadas.

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

Para um bom entendimento do conteúdo desenvolvido nesta tese, que envolve a obtenção e a avaliação eletromagnética de materiais formulados pelo uso de nanotubos de carbono, verificando os seus desempenhos como materiais absorvedores de micro-ondas na banda X, este capítulo apresenta os conceitos básicos relacionados a esses materiais, sua caracterização eletromagnética e o estado-da-arte da utilização de NTCs no processamento de MARE.

## 2.1 Materiais absorvedores de radiação eletromagnética

As primeiras pesquisas envolvendo MARE ocorreram intimamente ligadas à denominada tecnologia furtiva, mais conhecida como tecnologia *Stealth*, de uso militar, e grandes avanços ainda vêm sendo alcançados nessa área (GLOBAL SECURITY, 2015; STEALTH MATERIALS MANUFACTURING, 2015; DEFENSE AEROESPACE, 2015; KRET, 2015; STEALTH, 2015; AVIATION BETA, 2015; AIR POWER AUSTRALIA, 2015; AIRFORCE-TECHNOLOGY, 2105; ROYAL REGIMENT OF CANADIAN ARTILLERY, 2105; PIONEERS OF STEALTH, 2015). A Figura 2.1 ilustra algumas aplicações de MARE no setor militar, (a), (b), (c) e (e) e no setor civil, (d) e (f).

Após o interesse inicial voltado ao setor militar, visando minimizar a assinatura radar de plataformas aéreas, marítimas e terrestres, observa-se o uso crescente de aplicações de MARE no setor civil da sociedade, podendo-se citar as áreas de telecomunicações, médica, automobilística, aeronáutica, espacial, em artefatos para proteção eletromagnética, em antenas de rádio-transmissão, blindagem de computadores, equipamentos eletrônicos e aparelhos celulares, válvulas cardíacas, artefatos contra emissão de radiação eletromagnética, na proteção de campos de radiação de alta intensidade, escudos de aceleradores de partículas, na proteção contra impulsos eletromagnéticos nucleares, na promoção da compatibilidade eletromagnética de equipamentos e ambientes, em câmaras anecóicas, na proteção dos olhos humanos e de sensores ópticos de pulsos de laser intensos, em pás de geradores de energia eólica, entre outros (MICHELI et al., 2014; SILVA, 2008; SILVA, 2009; SUN et al., 2011; QIN et al., 2010; HUANG et al., 2007; MICHELI et al., 2014; CRESPO et al., 2014; QIU e QIU, 2015; THOMASSIN et al., 2014; RAFIEE et al., 2014; DANLÉE, BAILLY e HUYNEN, 2014).

Como já mencionado, os MARE são usualmente materiais compósitos, cujas características de atenuação da radiação eletromagnética, na faixa de micro-ondas, são conferidas pelo tipo de aditivo utilizado em sua formulação, podendo ser dos tipos magnético, dielétrico ou híbridos (SILVA, 2008; SILVA, 2009; KIM, 2009; MOHIT, GUPTA e ROUT, 2014; CHAWLA et al., 2014). Nesse sentido, a busca por aditivos cada vez mais leves, e que atendam aos requisitos de uso de MARE em faixas largas de frequências, é um desafio constante na área de pesquisa e desenvolvimento deste tipo de material (HUO, WANG, YU, 2009; LIU, 2010; FAN, 2006; THOMASSIN et al., 2013; TAO et al., 2015).

Esses materiais apresentam como principal característica a adequada combinação de suas propriedades elétricas e/ou magnéticas, de forma a interagir e promover a atenuação da onda eletromagnética incidente, em frequências específicas ou em um amplo espectro de frequências. Essas características são de grande relevância e continuamente investigadas. Outras características de grande importância em materiais absorvedores são a baixa densidade, durabilidade, baixo custo, boa estabilidade térmica e a facilidade de aplicação (PETROV e GAGULIN, 2001; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2009; LEE, 1991; YUSOFF e ABDULLAH, 2004; TSAY et al., 2010; THOMASSIN et al., 2013; SILVA et al., 2013).

Os MARE podem apresentar-se como absorvedores em faixa estreita de frequências, denominados de absorvedores ressonantes, ou ainda, como absorvedores do tipo banda larga, também chamados de absorvedores intrínsecos, que operam em uma faixa larga de frequências (CHE et al., 2011; MOGLIE et al., 2012).

Assim, os requisitos de uso desta classe de materiais impulsionam continuamente a pesquisa na área de materiais absorvedores de micro-ondas, buscando substituir os absorvedores convencionais, obtidos pelo uso de ferritas, ferrocarbonila e negro de fumo (REN, CHENG, 2015; ALVES et al., 2008; WANG et al., 2015), por exemplo, por MARE mais avançados. E, é claro, que essa contínua busca vem sendo influenciada pela nanotecnologia (SUN et al., 2011; MICHELI et al., 2014; SONG et al., 2014; DUNAEVSKII et al., 2014; BRINKMAN, 2015).

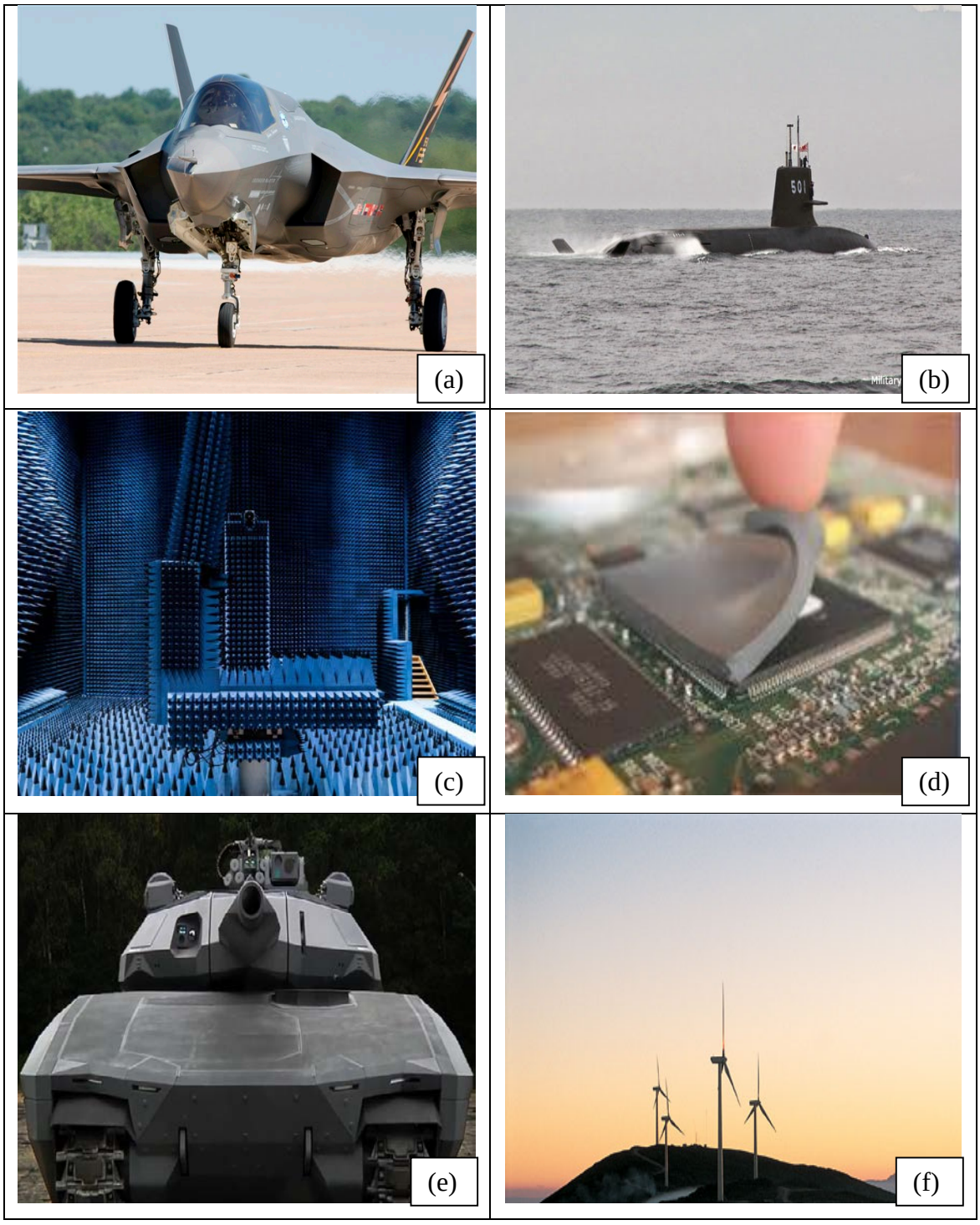



Figura 2.1 - Alguns exemplos de aplicação de MARE: (a) aeronvave F-35 Lightning II, (PODER AÉREO, 2015), (b) Submarino TYPE-214 (ESTRATÉGIA GLOBAL, 2015), (c) Câmara Anecóica (ARCHITIZER, 2015), (d) manta protetora de componentes e placas eletrônicas (LAIRD SMART TECHNOLOGY, 2015), (e) tanque polonês PL-01 (FOXTROT ALPHA, 2015) e (f) turbinas eólicas (CLEAN TECHNICA, 2015).

Nesse sentido, podem-se destacar os MARE baseados em nanofilmes metálicos (COSTA, 2014; BHAT, DATTA e SURESH, 1998; SOETHE et al., 2008; SOETHE et al., 2009; AÏSSA et al., 2012) e os aditados com nanocargas, destacando-se os baseados nos materiais carbonosos, como os NTCs e as folhas de grafeno (LIU, 2008; LIU, 2007; HU, HECHT e GRÜNER, 2009; KINGSTON et al., 2014; SONG et al., 2014; THOMASSIN et al., 2013; MITTAL et al., 2015; ZHU et al., 2015).

### 2.1.1 MARE nanoestrurados

Um número crescente de estudos envolvendo MARE em escala nanométrica tem sido observado nos últimos anos (VERMA et al., 2015; DURMUS, DURMUS e KAVAS, 2015; SINGH et al., 2015; BRINKMAN, 2015; PANWARA, AGARWALA e SINGH, 2015; HOU et al., 2015; SONG et al., 2014). Muitos deles procurando encontrar desempenhos diferentes nesses materiais, em relação aos observados para os MARE obtidos nas escalas micro e macroscópicas. O uso combinado de cargas nas escalas micro e nano, por exemplo, com NTCs, tem alcançado bastante interesse entre os pesquisadores e vem aumentado consideravelmente (BHATTACHARYA, KUMAR e KALRA, 2012; DUNAEVSKII et al., 2014; CHE et al., 2014; MICHELI et al., 2014; CHEN et al., 2015; FARUKH, SINGH e DHAWAN, 2015; SILVA et al., 2015; CHAWLA et al., 2014).

Pesquisadores mostram a utilização de materiais carbonosos, como negro de fumo, fibra carbono, NTCs e grafeno dispersos em uma matriz polimérica (THOMASSIN et al., 2013). Nesse trabalho, os autores mostram, baseados em uma revisão da literatura, o estado da arte na área de absorvedores de micro-ondas e concluem que um absorvedor de micro-ondas eficiente deve apresentar moderada condutividade elétrica e/ou alta constante dielétrica.

Os materiais carbonosos (materiais à base de átomos de carbono formando planos grafíticos, conforme ilustra a Figura 2.2) apresentam-se como condutores elétricos, em diferentes níveis, em função do arranjo estrutural dos planos grafíticos. Em função dessa característica, essa classe de materiais mostra um bom potencial de interação com o campo elétrico da onda eletromagnética na faixa de micro-ondas, como menciona a literatura (MARSH, HEINTZ e RODRIGUEZ-REINOSO, 1997; MITTAL et al., 2015). Desde a Segunda Guerra Mundial, a literatura menciona o uso dos materiais carbonosos no processamento de MARE, graças à sua permissividade elétrica, podendo-se citar o negro de fumo (SU et al., 2015; SONG et al., 2014; MICHELI et al., 2014; ZHAO et al., 2014; LOPES,

PEIXOTO e REZENDE, 2003; PINTO e REZENDE, 2012), o grafite (ZHU et al., 2015; SINGH et al., 2015), as fibras de carbono picadas (MICHELI et al., 2011; SILVA et al., 2015; PARK et al., 2007), as mantas e tecidos de carbono (REZENDE et al., 2001; FOLGUERAS e REZENDE, 2006; FAEZ et al., 2001; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2014) e, mais recentemente, os NTCs (PATON e WINDLE, 2008; MAKSIMENKO et al., 2007; KHURRAM et al., 2015; CHE et al., 2015; MICHELI et al., 2014; WU et al., 2015; VERMA et al., 2015; AL-SALEH, 2015; KOTSILKOVA et al., 2015; THOMASSIN et al., 2013; WADHAWAN, GARRETT e PEREZB, 2003; SILVA et al., 2013) e as folhas de grafeno (WANG et al., 2014; D'ALOIA et al., 2014; SHAH et al., 2015; XIE et al., 2005; ZHANG et al., 2014; SEDELNIKOVA et al., 2014; MICHELI et al., 2014).

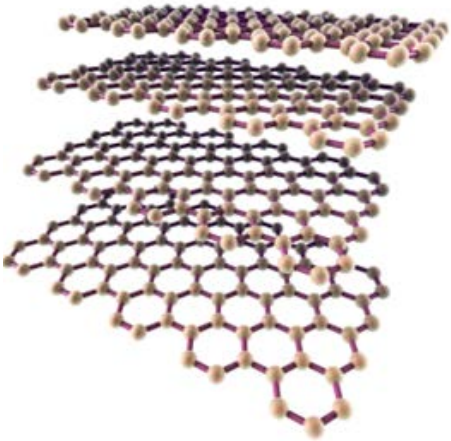


Figura 2.2 - Esquema da estrutura grafítica (INVESTING NEWS, 2015).

Os materiais nanoestruturados têm chamado bastante atenção na área de absorvedores de radiação na faixa de micro-ondas, por serem mais leves, apresentarem atenuação da onda em banda larga de frequências e factível potencial de obtenção em escala industrial. Este tipo de absorvedor inclui, principalmente, compósitos nanoestruturados à base de nanometais e ligas, nano-óxidos, nano-SiC e SiN, nanoferritas, folhas de grafeno e NTCs (IIJIMA, 1991; SONG et al., 2014; KINGSTON et al., 2014; SUN et al. 2011).

Os NTCs, como carga condutora, têm sido amplamente estudados no processamento de MARE, devido às suas boas propriedades físicas e químicas, como baixa massa específica e ótimas propriedades térmicas e elétricas, como já citadas no item 1.1.3. Propriedades essas que conferem aos NTCs um excelente potencial de aplicação na atenuação de micro-ondas na faixa de frequências de gigahertz. Esse potencial já vem sendo evidenciado em estudos recentes, que

mostram que os NTCs se comportam como bons aditivos no processamento de absorvedores de micro-ondas em matrizes poliméricas e em estruturas absorvedoras multicamadas (LIU, 2007; WANG et al., 2011; SILVA, 2013; MICHELI et al., 2014; THOMASSIN et al., 2014; KINGSTON et al., 2014).

Mittal e colaboradores, 2015, estudaram a síntese de NTCs e grafeno, bem como os seus usos em diversas aplicações, incluindo no processamento de absorvedores de micro-ondas. Esse estudo abordou questões de processamento, dispersão e alinhamento dessas nanocargas na matriz. Os referidos autores ainda fizeram uma comparação entre ambos os aditivos com relação às mudanças observadas nas propriedades elétricas e mecânicas da matriz polimérica utilizada no processamento de MARE. Em resumo, Mittal e colaboradores mostraram que compósitos baseados no uso de grafeno e NTCs desempenham um papel promissor no processamento de compósitos nanoestrurados, devido às suas propriedades funcionais e estruturais, com ampla gama de aplicações em vários campos (MITTAL et al, 2015).

Nanofibras de carbono também chamam a atenção como absorverdores nanoestruturados. Park e colaboradores, 2007, estudaram o comportamento eletromagnético de nanofibras de carbono (NFCs) e, para melhorar as suas características electromagnéticas, nanocargas condutoras à base de níquel-fósforo (Ni-P) e níquel-ferro (Ni-Fe) foram utilizadas para revestir a superfície das NFCs por deposição eletrolítica. A partir desses aditivos de NFCs/Ni-Fe e NFCs/Ni-P foram preparados vários compósitos com diversas porcentagens (30, 50, 70%, em massa). Os compósitos nanoestruturados com NFCs/Ni-Fe apresentaram maiores perdas dielétrica e magnética que os compósitos que continham NFCs/Ni-P. O aumento da concentração das cargas de NFCs revestidas com Ni-Fe, de 30 a 70 % em massa, proporcionaram um aumento da permissividade real, ε’, e da permissividade imaginária, ε”, de 15 para 118,9 e de 1,8 a 81,5, respectivamente. Os valores de permeabilidade magnética se mantiveram próximos de 1. As medidas foram feitas na faixa de frequências de 2 a 18 GHz. Os resultados mostram que as NFCs revestidas são fortes candidatas a materiais absorvedores de radiação eletromagética (PARK et al, 2007).

Um número de materiais nobres pode ser alcançado, segundo alguns autores (THOMASSIN et al., 2013; ZHU et al., 2015; MITTAL et al., 2015; DURMUS, DURMUS e KAVAS, 2015; KOTSILKOVA et al., 2015), ao se combinar as propriedades dos NTCs e do grafeno em uma determinada matriz polimérica, gerando absorvedores de micro-ondas e materiais para blindagem eletromagnética. Esses autores abordam em suas conclusões, que a qualidade e o desenvolvimento de um compósito nanoestruturado dependem de muitos fatores, como o tipo e o comprimento dos NTCs, o número de camadas de folhas no grafeno,

concentração, dispersão, alinhamento, interação entre a matriz polimérica e os agentes de carga e funcionalização das nanocargas. Os estudos corroboram com a literatura no que tange ao limite de percolação elétrico, pois suas propriedades são alteradas e/ou reduzidas (CHE et al., 2015; USANOV, SKRIPAL e ROMANOV, 2014; AL-SALEH, 2015; RISI et al., 2015).

Thomassin e colaboradores, 2013, mostraram que os centros absorvedores devem apresentar, quando dispersos na matriz polimérica, interconexão entre as cargas nanométricas, para garantir o contato entre elas e melhorar o desempenho do absorvedor de radiação eletromagnética processado. Diante dessa afirmação, pode-se classificar a eficiência de MARE baseados em materiais carbonosos da seguinte forma: negro de fumo < fibra de carbono < NTCs < folhas de grafeno. Esses autores também citam que estruturas multicamadas e com diferentes arquiteturas, como espumas ou colmeias, ou até mesmo estruturas híbridas, são estratégias e podem ser consideradas para aumentar a eficiência de absorvedores de micro-ondas. Para finalizar, Thomassin e colaboradores mostram que várias rotas têm sido criadas, de modo a melhorar o desempenho de MARE, baseados em compósitos nanoestruturados com materiais carbonosos/polímero. Nesse caso, é citada a adição de nanopartículas metálicas ou polímero condutor e o desenvolvimento de estruturas complexas, incluindo múltiplas camadas, estruturas de tecidos/tintas e a incorporação de nanocompósitos poliméricos em estruturas do tipo colmeias metálicas (THOMASSIN et al, 2013).

Zhu e colaboradores, 2015, mostraram em seu estudo o uso do grafeno no processamento de MARE. Nesse estudo, os autores prepararam compósitos nanoestruturados com grafeno e partículas de Ni, a fim de melhorar o casamento de impedância do material. As partículas de Ni foram introduzidas durante a síntese do grafeno. Os MARE obtidos foram estudados na faixa de frequências de 2 a 18 GHz. A introdução de partículas metálicas de Ni nos absorvedores resultou no aumento das perdas magnéticas do material absorvedor, com valores de atenuação de até -42 dB em 17,6 GHz (ZHU et al, 2015).

Ótimas propriedades absorvedoras foram também apresentadas pelo absorvedor estudado por Li e colaboradores, 2015. Nesse estudo, os compósitos nanoestruturados foram preparados com NTCs de parede simples e nanocristais de $CoFe_2O_4$ dispersos em parafina. A perda por reflexão mínima obtida pelo absorvedor em estudo, baseado em um compósito contendo 10% em massa de NTCs, foi de -30,7 dB em 12,9 GHz, em uma faixa de frequências de 7,2 GHz, com uma perda por reflexão inferior a -10 dB e elevada permissividade elétrica. Os resultados obtidos mostram que compósito nanoestruturado mostrou-se um excelente candidato para uso como absorvedor de micro-ondas (LI et al, 2015).

Zhang et al., 2013, sintetizaram estruturas heterogêneas onde adicionaram, durante a síntese, partículas de ferro metálico, resultando em um sistema multifásico de nanopartículas de magnetita/NTCs/polianilina (PAni). Posteriormente, com suas características elétricas e magnéticas melhoradas, as nanopartículas foram adicionadas em uma matriz polimérica e suas propriedades eletromagnéticas estudadas, a fim de investigar a aplicação como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. As medidas eletromagnéticas foram estudadas na faixa de frequências de 2 a 18 GHz. Os valores dos parâmetros complexos da permeabilidade magnética e permissividade elétrica e de perda por reflexão obtidos, mostraram um grande potencial de aplicação desses materiais como MARE. Esse comportamento é atribuído ao fato das nanopartículas de magnetita depositadas na superfície do sistema Pani/NTCs aumentarem a polarização da interface, levando a um aumento das perdas elétricas e magnéticas (ZHANG et al, 2013).

Muitos têm sido os trabalhos na área de absorvedores de micro-ondas processados com NTCs carregados com ferro metálico (LUTSEV et al, 2003; ZHANG et al, 2007; ZHAO, LI, SHEN, 2009; ZHANG et al, 2013; QING et al, 2014; LU et al, 2014; XU et al, 2015; LI et al, 2015; QI et al, 2015).

Zhao, Li e Shen, 2009, estudaram as propriedades eletromagnéticas de absorvedores NTCs/Fe/resina epóxi. Os compósitos nanoestruturados obtidos apresentaram um aumento dos valores de permeabilidades real e imagnária e um decréscimo nos valores de permissividades real e imaginária com a adição do Fe nos NTCs. A atenuação da onda eletromagnética apresentou um estreitamento e um aumento do pico ressonante, com valores de perda por reflexão de -31,7 dB em 13,2 GHz. Os autores observaram também um alargamento de banda entre 11,8 e 14,7 GHz, com atenuação de -10 dB (ZHAO, LI, SHEN, 2009).

Compósitos nanoestruturados usando PAni como absorvedor dielétrico foi estudado por Xu e colaboradores, 2015. Os autores obtiveram um absorvedor de camada dupla, onde uma fina camada absorvedora com 0,4 mm de PAni e uma camada de PAni/magnetita, com 0,6 mm de espessura, foi utilizada para fazer o casamento de impedância do compósito nanoestruturado. A refletividade foi medida na faixa de frequências que compreende de 26 a 40 GHz. Nesse estudo, o absorvedor nanoestruturado preparado apresentou uma perda por reflexão de -42 dB em 29,3 GHz e de -54 dB em 33,7 GHz, com um comportamento banda larga entre 27,3 e 38,3 GHz, com uma atenuação inferior a -10 dB (XU et al, 2015).

Qing et al., 2014, investigaram as propriedades eletromagnéticas por perda por reflexão de compósitos nanoestruturados de NTCs/ferrocarbonila e matriz de resina epóxi-silicone, na faixa de frequências de 2 a 18 GHz. O estudo avaliou as propriedades do absorvedor com uma

quantidade fixa de 2% de NTCs de paredes múltiplas, variando a carga de ferrocarbonila entre 10 e 50%, em massa. Os valores de permissividade elétrica, tanto real como imaginária, mostraram-se dependente do aumento de ferrocarbonila no absorvedor. O deslocamento da ressonância do compósito nanoestruturado é fortemente dependente da concentração de ferrocarbonila, deslocando para baixas frequências com o aumento do teor desse aditivo (QING et al., 2014).

As medidas de perda por reflexão realizadas por Qing et al., 2014, mostraram que o aumento do teor de ferrocarbonila confere ao absorvedor a característica de banda larga, enquanto que, teores mais baixos mudam o comportamento do absorvedor para ressonante. Uma otimização do casamento de impedâncias do absorvedor, pela combinação de multicamadas, aumentou a atenuação da onda eletromagnética, deslocando o seu comportamento para banda larga. Assim, a variação da concentração das cargas em composições híbridas, combinando com camadas múltiplas, permite obter absorvedores mais eficientes e com comportamento de banda larga (QING et al., 2014).

Com o surgimento de novos modelos de detecção de alvos, especialmente detecção multiespectral, compósitos preparados com NTCs em matriz polimérica, arranjados em multicamadas, têm sido largamente estudados como antireflectores, na blindagem de interferência eletromagnética e na absorção de micro-ondas (KINGSTON et al., 2014; DENG e HAN, 2007; LIN, ZHU e GUO, 2007).

Absorvedores de radiação eletromagnética híbridos e multicamadas foram estudados por Choi e Jung, 2015. Uma estrutura absorvedora multicamadas foi estudada na faixa de frequências de 2 a 18 GHz. Essess autores desenvolveram uma combinação estrutural composta por três camadas finas, duas camadas dielétricas (camadas 1 e 3), formada por fibra de carbono/resina epóxi e NTCs de paredes múltiplas, formando uma estrutura do tipo sanduiche com uma camada resistiva (camada 2), composta por NTCs de paredes múltiplas/resina epóxi, dispersos em um fino tecido de algodão. A camada resistiva tinha a importante característica de combinar a impedância das camadas internas e externas do absorvedor (CHOI, JUNG et al., 2015).

No trabalho de Choi e Jung, 2015, materiais absorvedores formados por três camadas apresentaram valores de atenuação da onda eletromagnética superiores a 90%, com comportamento de banda larga e perda por reflexão de -10 dB, em uma faixa de frequências de 4,3 a 13,7 GHz. Apresentaram, também, uma atenuação ressonante de -20 dB de 11,2 a 12,2 GHz e de -3 dB em toda a faixa de frequências estudada. Valor esse que corresponde a 50% de atenuação da onda eletromagnética incidente. Segundo esses autores, absorvedores formados

por três camadas são fortes candidatos para serem aplicados na tecnologia furtiva (CHOI, JUNG et al., 2015).

Che et al., 2015, investigaram compósitos nanoestruturados com três tipos diferentes de NTCs, apresentando diferentes diâmetros, comprimentos e números de camadas. Esses compósitos nanoestruturados processados apresentaram diferentes propriedades. Sabendo-se que, as características dos NTCs, como o tipo de nanotubo, comprimento, diâmetro, densidade, superfície, pureza e a tendência de formar aglomerados, dependem das condições de sua síntese. Assim, as condições de síntese afetam significativamente a dispersividade dos NTCs na matriz polimérica e a tendência de reagrupamento e, consequentemente, o desempenho dos compósitos na atenuação de micro-ondas. As técnicas de dispersão estudadas por esses autores, no processamento dos compósitos nanoestruturados, apresentaram bons resultados no desempenho de MARE. Segundo os autores, apenas as características dos NTCs não são suficientes para a obtenção de MARE com bons desempenhos, sendo necessária a combinação com a espessura do absorvedor e com a concentração da nanocarga na matriz polimérica (CHE et al., 2015).

O estudo realizado por Che et al., 2015, na faixa de frequências da banda X, mostra que os melhores resultados obtidos referem-se aos NTCs com diâmentros médios, paredes mais finas e maior comprimento e são os que apresentaram maior atenuação da onda eletromagnética, com baixas concentrações de NTCs (0,25 – 0,50 %, em massa) na matriz polimérica. A boa dispersão, distribuição de tamanho e interconexão apresentada pela nanocarga proporcionou alcançar bons resultados (>90% de atenuação). Os autores concluem que a seleção adequada dos NTCs, combinada com a correta espessura dos absorvedores processados, resulta em ótimos valores de atenuação da onda eletromagnética (CHE et al., 2015).

Song et al., 2014, estudaram estruturas multicamadas utilizando filmes finos de compósitos nanoestruturados à base de grafeno/polímero, para aplicação em blindagem eletromagnética. Os resultados experimentais mostraram a relação entre as propriedades elétricas dos compósitos nanoestruturados na blindagem eletromagnética. Diferentes volumes de nanocarga, combinados com as espessuras dos filmes, apresentaram atenuação da onda eletromagnética de -23 dB, aumentando para -27 dB, dentro da faixa de frequências da banda X, sendo que os absorvedores apresentaram um comportamento de banda larga (SONG et al., 2014).

A combinação de um compósito com NTCs em uma matriz polimérica, dispostos em múltiplas camadas, foi estudada por Danlée, Bailly e Huynen, 2014. Esses autores processaram e estudaram estruturas finas e flexíveis de compósitos nanoestruturados de NTCs de paredes múltiplas/matriz polimérica para uso como MARE em banda larga. As estruturas avaliadas

foram compostas por camadas dielétricas muito finas de filmes de policarbonato e NTCs de paredes múltiplas, intercalada por uma camada condutora composta por poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) em lã de vidro, com espessura de 1,5 mm. As medidas foram feitas na faixa de frequências de 8 a 70 GHz. Os absorvedores apresentaram um comportamento banda larga, atenuando cerca de 70% da onda incidente na faixa de frequências (0 – 70 GHz) utilizada nas medidas (DANLÉE, BAILLY e HUYNEN, 2014).

Joseph, Janardhanan e Sebastian, 2014, estudaram o processamento de absorvedores de radiação eletromagnética pelo uso de NTCs de parede simples em borracha butílica (BR). Os compósitos nanoestruturados com borracha natural foram preparados pelo processo de mistura em solução e sua eficiência na blindagem de interferência eletromagnética foi avaliada nas bandas X e Ku (8,2 – 18 GHz). Os parâmetros de espalhamento (parâmetros S) foram estudados e os resultados experimentais mostraram que o mecanismo dominante na blindagem era a absorção da radiação. Os absorvedores apresentaram blindagem em quase toda a faixa de frequências estudada, atingindo valores máximos de -9 a -13 dB, com comportamento de banda larga (JOSEPH, JANARDHANAN e SEBASTIAN, 2014).

George et al., 2015, estudaram compósitos nanoestruturados de borracha natural e NTCs de paredes múltiplas. Os compósitos nanoestruturados foram estudados na faixa de frequências de MHz. O uso de NTCs no compósito nanoestruturado, mesmo em baixa concentração (0,086%, em volume), resultou em elevados valores de condutividade elétrica e de constante dielétrica, com a formação de uma rede interconectada, melhorando as propriedades mecânicas do nanocompósito, com o aumento da resistência à tração, do módulo de elasticidade e da resistência ao rasgamento. A correlação dos dados obtidos por esses autores mostra que o compósito nanoestruturado estudado apresenta boas características para ser utilizado como absorvedor de micro-ondas (GEORGE et al., 2015).

Verma e colaboradores, 2015, processaram compósitos poliméricos nanoestruturados usando como matriz polimérica um copolímero de polipropileno e 4,6% em volume de NTCs de paredes múltiplas. A dispersão foi feita em uma extrusora de dupla rosca. Em seu estudo, os autores relataram que obtiveram um compósito nanoestruturado mecanicamente resistente e termicamente estável. Os MARE processados apresentaram atenuação da onda eletromagnética de ~99,99% (~-48 dB de perda por reflexão) e comportamento de banda larga, cobrindo toda a faixa de frequências estudada, de 12 a 18 GHz (VERMA et al., 2015).

O uso de polímeros condutores combinados com NTCs tem atraído a atenção de pesquisadores em diversas áreas. Nesse caso, os estudos buscam aumentar efetivamente a condutividade do polímero, tornando esse material um forte candidato para ser utilizado no

processamento de absorvedores de micro-ondas. Farukh, Singh e Phawan, 2015 sintetizaram o PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)) e adicionaram NTCs para melhorar suas propriedades condutoras. Os compósitos nanoestruturados obtidos foram caracterizados e suas propriedades eletromagnéticas foram estudadas na faixa de frequências de 12 a 18 GHz. Os parâmetros S foram avaliados e, segundo os autores, o mecanismo de blindagem dominante foi de absorção, com cerca de -58 dB de eficácia em compósito polimérico contendo 15% em massa de NTCs. As propriedades dielétricas do compósito obtido apresentaram um aumento significativo, se comparado ao do polímero, com o aumento das constantes de armazenamento e de perda dielétrica e magnética. Essa última atribuída às partículas metálicas utilizadas na síntese dos NTCs (FARUKH, SINGH e PHAWAN, 2015).

Para concluir o trabalho, esses autores fazem uma comparação com estudos semelhantes de uso de PEDOT aplicados como absorvedores de micro-ondas (OUYANG et al., 2005). Nesse caso, os pesquisadores Ouyang e colaboradores estudaram PEDOT/ferrita de bário, aplicado na mesma faixa de frequências utilizada por Farukh et al., 2015, obtendo valores de atenuação da onda eletromagnética de -22,5 dB.

Algumas vezes, são necessários materiais absorvedores resistentes em condições mais severas de uso, como atmosfera oxidante e temperaturas elevadas, onde MARE que utilizam polímeros como matrizes dos compósitos nanoestruturados não se aplicam (MICHELI et al., 2014; CHEN et al., 2015; KONG et al., 2015).

Chen et al., 2015, estudaram compósitos cerâmicos nanoestruturados com nitreto de silício e NTCs (NTCs/$Si_3N_4$). O nitreto de silício é uma cerâmica porosa, que apresenta baixa densidade, boa resistência à oxidação e resistência ao choque térmico em altas temperaturas, elevada dureza, resistência térmica e resistência química à corrosão. São propriedades únicas, que fazem com que essa cerâmica possa ser utilizada em ambientes severos. Os estudos se basearam em adicionar NTCs nas cerâmicas por deposição química a vapor. Por meio de cálculos teóricos, a partir dos parametros S, foi medido o fator de perda por reflexão. O aumento do teor de NTCs no compósito cerâmico nanoestruturado apresentou um incremento no coeficiente de transmissão e baixo coeficiente de reflexão e alta permissividade elétrica, com uma atenuação de -30 dB, para um teor de 2,7% em massa de NTCs (CHEN et al., 2015).

Maksimenko e colaboradores, 2007, estudaram e relataram os primeiros resultados de medidas de atenuação de onda eletromagnética de uma nova estrutura de nanocarbono, denominada de *onion-like carbon* (OLC), embebida em uma matriz polimérica, formando um filme sobre um substrato metálico. As características e as propriedades eletromagnéticas do material compósito contendo diferentes tipos de OLC foram comparadas com amostras de

NTCs, NFCs, nanodiamante e negro de fumo. As medidas foram realizadas em uma ampla faixa de frequências, que variou de 2 a 38 GHz. Os resultados obtidos mostraram o potencial promissor dos compósitos nanoestruturados com OLC como absorvedores de radiação eletromagnética, com valores de atenuação de -25 a -30 dB, em banda larga de frequências (MAKSIMENKO et al., 2015).

A funcionalização dos NTCs, segundo alguns pesquisadores (PARK et al., 2009), é uma opção para auxiliar na dispersão dessas nanocargas na matriz polimérica. Park e colaboradores funcionalizaram NTCs de paredes simples e estudaram suas propriedades eletromagnéticas, bem como sua aplicação como material absorvedor de micro-ondas. Os NTCs foram submetidos a meios reativos para funcionalização, que geraram grupos funcionais dos tipos -OH, -COOH, $-NH_2$ na superfície dos NTCs. Os absorvedores estudados apresentaram uma boa dispersão e um limite de percolação elétrica baixo. Esses resultados mostraram que a funcionalização dos NTCs contribuiu para uma melhor dispersão dos NTCs na matriz polimérica, como também para o aumento da energia transmitida, com baixas frações de NTCs. A eficiência na atenuação da onda eletromagnética variou de -20 a -30 dB, na faixa de frequências da banda X (PARK et al., 2009).

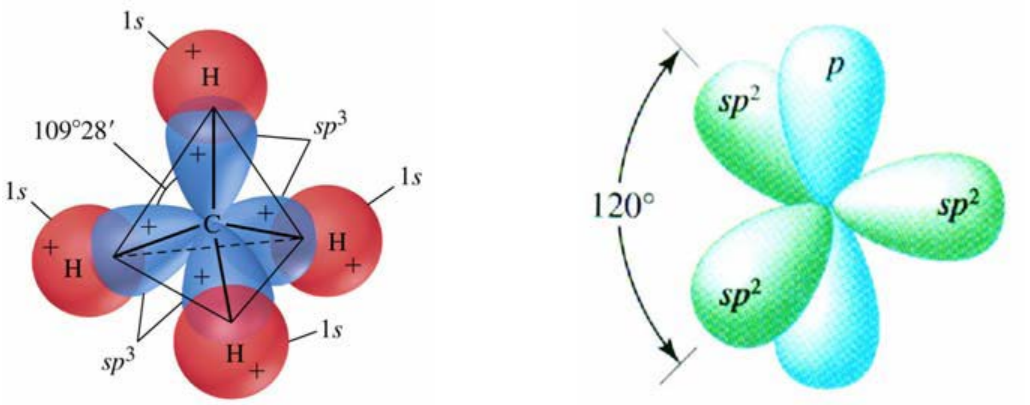
A estrutura única e as excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas dos NTCs, tanto os de parede simples como os de paredes múltiplas, têm motivado a realização de vários estudos, pois as características dos NTCs se alteram em função de sua estutura. Huang e colaboradores, 2007, estudaram três tipos de NTCs de paredes simples. Esse estudo mostra que os compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi apresentaram ótimo desempenho na faixa de frequências de 10 MHz a 1,5 GHz. Porém, a pesquisada realizada se concentrou na faixa de frequências da banda X, por ser mais importante em aplicações militares e comerciais (HUANG et al., 2007).

As propriedades elétricas dos NTCs de parede simples, com diâmetros menores, são bem diferentes das observadas para os NTCs de paredes duplas, que possuem diâmetros maiores. Os NTCs de parede simples, com diâmetro entre 1 e 2 nm, podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo dos índices de quiralidade. Huang e colaboradores, 2007, mostram que as composições com menores concentrações de NTCs, com diâmetros menores, apresentaram melhor desempenho como absorvedores de micro-ondas. Os NTCs com diâmetros entre 1,3 e 1,8 nm foram identificados como longos, curtos e recozidos. Sendo que, os identificados como curtos e recozidos foram tratados termicamente a 1100ºC por 3 h. Os resultados obtidos mostraram que os NTCs de parede simples e longos apresentaram melhor comportamento como absorvedor, com atenuação da onda eletromagnética de -25 dB.

Enquanto que, os NTCs de parede simples recozidos atenuaram -21 dB, em 10 GHz e -16 dB para o NTCs de parede simples curto, na mesma faixa de frequências. Esses pesquisadores observaram que, embora a eficácia da atenuação tenha aumentado significativamente após o tratamento térmico dos NTCs a altas temperaturas, esses apresentaram uma atenuação menor que os NTCs de parede simples e longos. Os autores atribuíram esse comportamento à provável interligação dos NTCs, conferindo uma maior condutividade elétrica aos compósitos nanoestruturados (HUANG et al., 2007).

## 2.2 Nanotubos de carbono

O carbono é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica, logo da natureza, e é descrito como o elemento chave da química da vida. E, esta versatilidade lhe confere propriedades químicas únicas (CHEMIE, 2008; LOMBA, 2007; REN, LAN e WANG, 2013). Seus átomos apresentam uma elevada afinidade para formar ligações covalentes com vários outros elementos, incluindo o próprio carbono. Devido aos seus quatro elétrons na camada de valência, os átomos de carbono podem apresentar ligações híbridas $sp^3$, $sp^2$ e sp, formando, assim, os arranjos tetragonal, trigonal e linear. Esta característica confere ao carbono uma grande variedade de combinações químicas. E, quando o carbono está ligado a somente outros átomos de carbono, esse pode existir em diferentes estruturas, como o grafite, o diamante, os furelenos e os NTCs (LOMBA, 2007; CHEMIE, 2008; COVILLE et al., 2011; HERNÁDI, 2010). A Figura 2.3 ilustra as hibridizações $sp^2$ e $sp^3$ do carbono.




(a) (b)

Figura 2.3 - (a) Hibridização $sp^3$ de um átomo de carbono e (b) hibridização $sp^2$, ilustrando o orbital p vazio disponível para a formação de ligações do tipo π (LOMBA, 2007).

As primeiras estruturas elementares do carbono descobertas foram o grafite e o diamante e são consideradas as duas formas cristalinas naturais do carbono puro (Figura 2.4). O grafite é formado pela sobreposição de folhas de grafeno, que se unem por meio de interações fracas do tipo van der Waals. No grafeno, cada átomo de carbono, com hibridização $sp^2$, se liga a outros três formando espacialmente uma rede bidimensional de anéis hexagonais. No diamante, cada átomo de carbono, com hibridização $sp^3$, se liga a outros quatro formando um arranjo espacial tetraédrico, que resulta em uma estrutura tridimensional, que faz com que o diamante seja extremamente rígido e estável. Já os fulerenos são estruturas fechadas e convexas (moléculas esféricas ou elipsoidais), compostas por faces pentagonais e hexagonais, ou seja, anéis de cinco ou seis membros, formadas por átomos de carbono com hibridização $sp^2$ (Figura 2.4) (CHEMIE, 2008; REN, LAN e WANG, 2013; COVILLE et al., 2011).

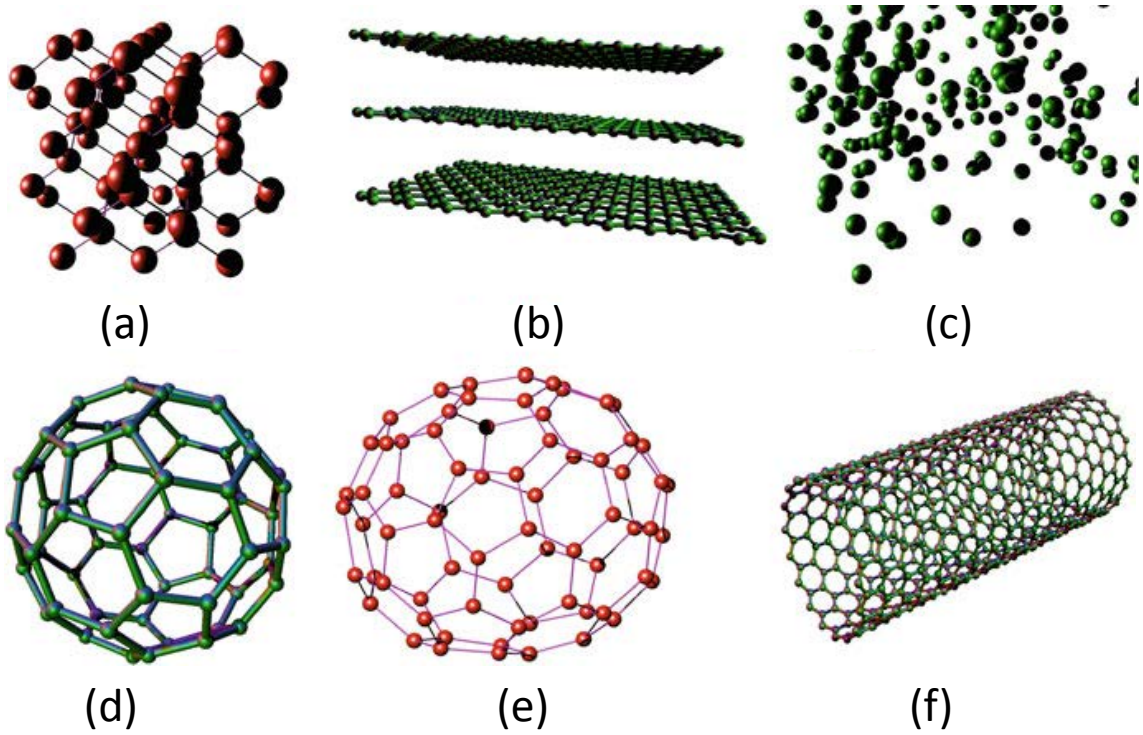



Figura 2.4 - Estruturas elementares do carbono: (a) diamante. Os átomos de carbono com hibridização $sp^3$ estão ligados em um arranjo estrutural tetraédrico. (b) grafite. Os átomos de carbono com hibridização $sp^2$ estão ligados em uma rede hexagonal, formando planos, que permanecem unidos por interações de van der Waals. (c) carbono amorfo, disposto aleatoriamente. (d) fulereno esférico, $C_{60}$. Os átomos de carbono estão ligados formando pentágonos e hexágonos. (e) fulereno elipsoidal, $C_{70}$. Os átomos de carbono estão ligados com formação elipsoidal. (f) nanotubos de carbono de parede simples. Os átomos de carbono apresentam uma formação tubular (REN, LAN e WANG, 2013).

Pode-se definir um nanotubo de carbono como um cilindro muito longo, formado por uma folha de grafeno enrolada, ou seja, uma rede de átomos de carbono $sp^2$, na forma hexagonal. Usualmente, os NTCs podem apresentar uma faixa de diâmetros que varia de poucos angstrons a dezenas de nanômetros (nm), com comprimentos da ordem de micrometros (µm) a centímetros. Seus átomos de carbono estão dispostos em camadas planas, semelhantes a lâminas, que apresentam uma estrutura que lembra uma “tela de galinheiro”, ou seja, uma rede formada por inúmeros hexágonos, em cujos vértices se encontram os átomos de carbono (JOURNET, 1998; SRIVASTAVA, 2005; BHUSHAU, 2006; DRESSELHAUS et al., 2001; HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; REN, LAN e WANG, 2013).

Como já citado, do ponto de vista estrutural, há dois tipos de NTCs, que podem apresentar elevada perfeição e podem ser classificados em duas categorias: NTCs de camada ou parede simples, que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico (Figura 1.1 (a)) e NTCs de múltiplas camadas, que consistem em folhas de grafeno enroladas, constituindo de vários cilindros concêntricos (Figura 1.1(b)), espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas (Figura 2.5) ou abertas (Figuras 1.1 (b) e 2.4 (f)) (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; KHARE e BOSE, 2005; FEJES e HERNÁDI, 2010; COVILLE et al., 2011). Tanto a diversidade das aplicações, bem como a potencialidade das aplicações dos NTCs, faz com que a pesquisa de compósitos nanoestruturados envolvendo os NTCs tenha uma gama de conhecimentos e aplicações interdisciplinares (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; REN, LAN e WANG, 2013; ENDO, IIJIMA e DRESSELHAUS, 1996; BURCHELL, 1999).

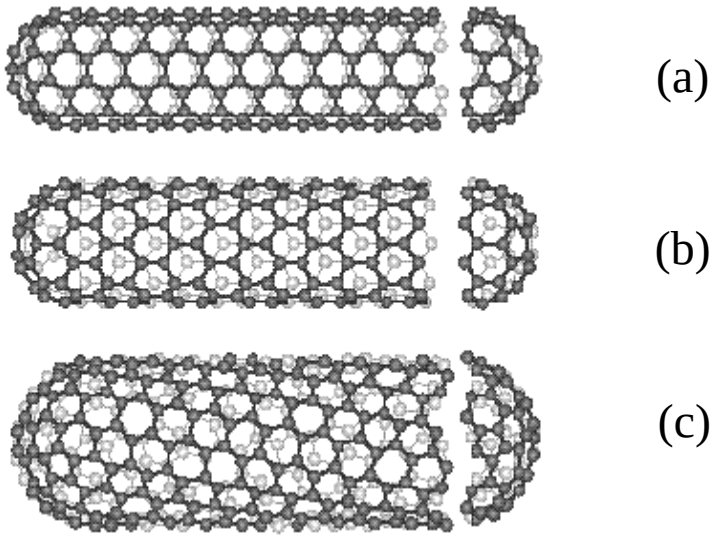



Figura 2.5 - Nanotubos de carbono de parede simples dos tipos: (a) *armchair*; (b) zig-zag e (c) quiral (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).

Os NTCs apresentam propriedades notáveis, devido a vários fatores: são leves, pois o carbono é um elemento cerca de seis vezes mais leve que o ferro. Logo, todas as estruturas formadas com eles apresentam massa específica reduzida. É resistente, apresentando um módulo de Young para um único nanotubo de carbono de parede simples de cerca de 1 TPa; são condutores, devido à sua baixa resistividade elétrica, atribuída à ligação π da dupla ligação C-C. Em baixas temperaturas são supercondutores e podem ser funcionalizados, ou seja, serem quimicamente modificados, permitindo uma gama de aplicações (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; REN, LAN e WANG, 2013; ENDO, IIJIMA e DRESSELHAUS, 1996; BURCHELL, 1999; TANAKA, YAMABE e FUKUI, 1999).

Teoricamente, os NTCs de parede simples podem ser considerados como uma simples folha de grafeno enrolada, de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal, formando um cilindro. A rede hexagonal é constituída por átomos de carbono ligados entre si por ligações simples e duplas e a distância mais próxima entre dois átomos é da ordem de 0,14 nm. Este tipo de nanotubo de carbono é mais fino e apresenta diâmetro variando entre 1 e 5 nm. Porém, seus comprimentos podem atingir alguns micrômetros (JOURNET, 1998; SRIVASTAVA, 2005; BHUSHAU, 2006; DRESSELHAUS et al., 2001; HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; IIJIMA, AJAYAN e ICHISHASHI, 1992). No entanto, no processo de obtenção de um nanotubo de carbono, a dobra de uma folha de grafeno pode ser realizada ao longo de diversas direções, podendo originar estruturas com diferentes diâmetros e simetrias (JOURNET, 1998; SRIVASTAVA, 2005; BHUSHAU, 2006;

DRESSELHAUS et al., 2001). Dessa forma, a simetria dos NTCs é dada pela maneira como a folha de grafeno se enrola. Assim, os NTCs de parede simples podem se apresentar com três diferentes estruturas quirais: a *armchair*, zig-zag e a quiral (Figura 2.5) (ZARBIN, 2007).

Os NTCs de parede simples apresentam excelentes propriedades eletrônicas, caracterizadas por suas características geométricas, diâmetro e quiralidade, resultantes da forma em que a folha de grafeno é enrolada, podendo apresentar comportamentos metálico ou semicondutor (JOURNET, 1998; SRIVASTAVA, 2005; BHUSHAU, 2006; DRESSELHAUS et al., 2001; KANK, 2010; HUAG et al., 2007). Já os NTCs de paredes múltiplas são formados por duas ou mais folhas de grafeno enroladas, formando múltiplos cilindros concêntricos e fechados, separados por, aproximadamente, 0,3354 nm, sendo ligeiramente maior que o espaçamento intercamadas do grafite. Os NTCs de paredes múltiplas apresentam diâmetros externos que podem variar de 2 a 100 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrometros. A Figura 2.6 ilustra imagens de microscopia eletrônica de varredura de duas amostras de NTCs, o denomindado HANOS CM-95, da empresa Hanwha Nanotech Co. e o Baytubes_C150P, da empresa Bayer (AHN et al., 2012; LI et al., 2009). Ambas as amostras foram também objeto de estudo desta tese. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000. Portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais com elevada razão de aspecto.

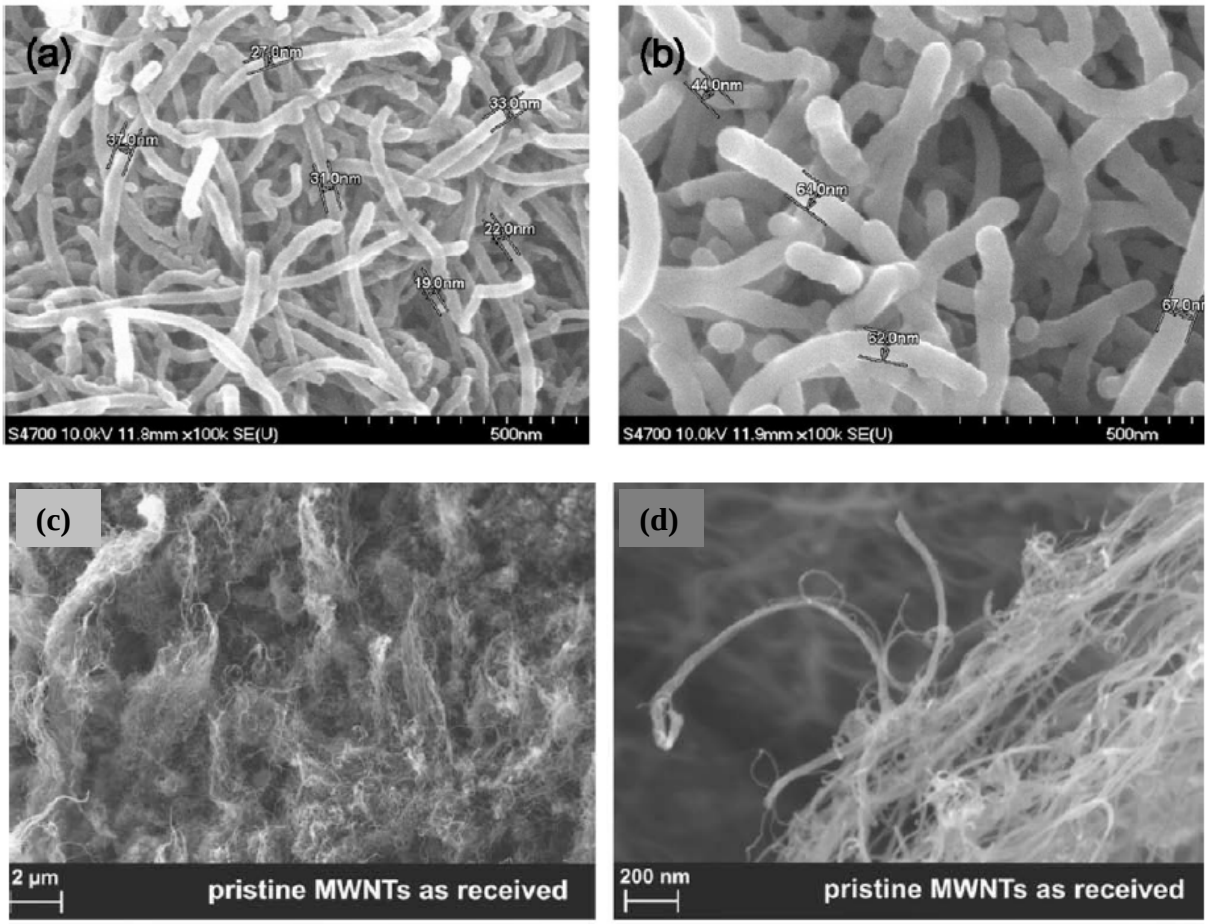



Figura 2.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de NTCs. (a,b) HANOS CM-95, da Hanwha Nanotech Co. e (c,d) Baytubes_C150P, da Bayer (AHN et al., 2012; LI et al., 2009).

De maneira similar ao observado para os NTCs de paredes simples, os NTCs de paredes múltiplas podem ser fechados nas suas extremidades com hemisférios de fulerenos, os quais podem apresentar defeitos, devido à presença de pentágonos e hexágonos (JOURNET, 1998; SRIVASTAVA, 2005; BHUSHAU, 2006; DRESSELHAUS et al., 2001; KANK, 2010; FEJES e HERNÁDI, 2014; JONGE e BONARD, 2004; MARRA e ARMOND, 2010; BURCHELL, 1999).

A configuração de tubo dos NTCs favorece a estrutura eletrônica conjugada π, que é responsável pelo comportamento de transporte eletrônico. Lembrando que, as propriedades eletrônicas dos NTCs de paredes múltiplas, quando comparadas à dos NTCs de parede simples, são semelhantes, devido ao fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos (BURCHELL, 1999; ENDO, IIJIMA e DRESSELHAUS, 1996; IIJIMA, AJAYAN e ICHISHASHI, 1992; JONGE e BONARD, 2004; BURCHELL, 1999; TANAKA, YAMABE e FUKUI, 1999).

Além disso, o transporte eletrônico nos NTCs com características metálicas, de paredes múltiplas ou simples, ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento. Isso se dá devido à sua estrutura eletrônica ser aproximadamente unidimensional, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do nanotubo, com baixo aquecimento. Teoricamente, os NTCs de paredes simples, em relação aos de paredes múltiplas, representam os sistemas mais adequados, pois apresentam uma maior facilidade na descrição computacional. Porém, os NTCs de paredes múltiplas são produzidos com maior facilidade e menor custo. Apresentam, também, maior estabilidade e rigidez, com dopagem independente dos tubos internos e externos (DU, BAI e CHENG, 2007; HECHT, HU e GRÜNER, 2007; SOUZA FILHO e FAGAN, 2007; LEHMAN et al., 2011; BURCHELL, 1999; HAN e DENG, 2011).

## 2.3 Compósitos de NTCs/resina epóxi

Amplamente usadas como adesivos, revestimentos e matriz em materiais compósitos, as resinas epóxis são as mais importantes representantes das matrizes termorrígidas (HONGFENG et al., 2004). Para conferir ou até mesmo aumentar suas propriedades físicas, como o módulo de elasticidade, a expansão térmica e as condutividades térmica e elétrica são utilizados diferentes reforços, tais como o negro de fumo, fibras de carbono e fibras de vidro (JIA et al., 2012; MIJOVIC e WANG, 1989; KAWAGUCHI, 2003). Atualmente, a utilização de NTCs em compósitos com matriz de resina epóxi tem chamado a atenção, devido às propriedades peculiares dos NTCs, que podem conferir a esse sistema de resina extraordinárias propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas (força e flexibilidade), tornando-os excelentes reforços em compósitos nanoestruturados (GONG et al., 2000; GOH, GOH e XU, 2003; XU, THWE e SHEARWOOD, 2002; LAU e SHI, 2002; SANDLER et al., 1999; HONE et al., 2002; BIERCUK et al., 2002; SPITALSKY et al., 2009).

No entanto, a literatura relata que a agregação dos NTCs durante a preparação de compósitos com resina epóxi é muito factível de ocorrer, devido às interações de van der Waals e às forças cisalhantes durante a mistura, o que pode acarretar na queda da condutividade elétrica do compósito final (SCHMIDT et al., 2006; BAI e ALLAOUI, 2003; LI et al., 2007). Nesse sentido, estudos visando aprimorar a dispersão dos NTCs na matriz polimérica têm sido relatados, visando melhorar as propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos nanoestruturados resultantes (THAKRE et al., 2010; BAL, 2007; CHEN et al., 2007; GROSSIORD et al., 2006; LIU e GRUNLAN, 2007; GOJNY et al., 2006).

Vários estudos têm mostrado que parâmetros de processamento diferentes afetam significativamente as propriedades dos compósitos nanoestruturados resultantes. Nesse sentido, a adequada correlação entre a concentração dos NTCs no compósito e a sua dispersão são parâmetros importantes na criação de redes, que facilitam o transporte de elétrons (THAKRE et al., 2010; GROSSIORD et al., 2006; MARTIN et al., 2004; WICHMANN et al., 2006; LAU, LU e LIAO, 2006; LANTICSE et al., 2006; PECASTAINGS et al., 2004; MITCHELL et al., 2002). Para contornar essa situação, processos de funcionalização covalente e não-covalente têm sido sugeridos como uma das opções para melhorar a dispersão dos NTCs na matriz polimérica (THAKRE et al., 2010; ZHU et al., 2003; ZHU et al., 2004; SANTOS et al., 2008). No entanto, a modificação química da superfície do nanotubo por meio da funcionalização covalente reduz a razão de aspecto, juntamente com o formação de carbonos $sp^3$ na superfície do nanotubo, o que diminui a condutividade elétrica desta nanocarga (THAKRE et al., 2010; THOSTENSON et al., 2002), o que pode comprometer a sua utilização no processamento de absorvedores de micro-ondas.

A partir dessas considerações, foram utilizados neste trabalho NTCs de paredes múltiplas e não funcionalizados, uma vez que este estudo concentra-se nas características eletromagnéticas de compósitos nanoestruturados e, como cita a literatura, a funcionalização pode prejudicar as propriedades elétricas dos NTCs e, por consequência, a sua interação com a onda eletromagnética.

## 2.4 Fundamentos da absorção de ondas eletromagnéticas

A absorção de ondas eletromagnéticas em um material é um processo físico-químico, no qual a energia da onda é parcial ou totalmente transformada em outra forma de energia, como a térmica, de modo que a onda eletromagnética incidente não é refletida ou transmitida através do material (DENG e HAN, 2007; LIN, ZHU e GUO, 2007; THOSTENSON e CHOU, 2002; CHOI e JUNG, 2015; MICHELI et al., 2014). Uma onda eletromagnética incidente em um material absorvedor pode sofrer três processos: absorção, reflexão e transmissão, que estão representados graficamente no esquema da Figura 2.7.

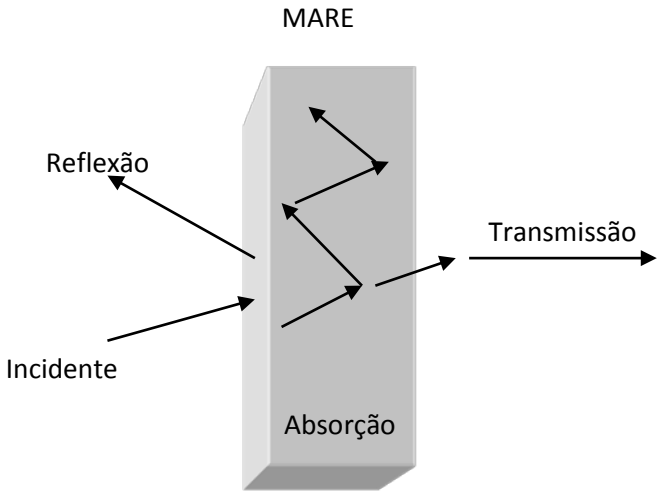



Figura 2.7 - Esquema simplificado da interação onda-matéria em MARE.

Para que um absorvedor de micro-ondas seja considerado ideal, este deve satisfazer a dois pré-requisitos (FAEZ et al., 2001; SILVA et al., 2013; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2014; MOHAMMED e SUNDARARAJ, 2009):

- a promoção do casamento de impedâncias entre o espaço livre e a superfície do material absorvedor, para evitar a reflexão da onda, e

- a promoção da absorção da onda eletromagnética incidente no material absorvedor, por meio de mecanismos de perdas dielétricas e/ou magnéticas em seu interior.

A capacidade de atenuação da onda eletromagnética por um material é, frequentemente, indicada pela perda por reflexão (RL) (Equação 2.1) (KNOTT, SHAEFFER, e TULEY, 1993):

$$\mathrm{RL} = -20 \log \left| \frac{\mathrm{Zin}-1}{\mathrm{Zin}+1} \right| , \qquad (2.1)$$

em que:

$$\mathrm{Zin} = \sqrt{\frac{\mu' - j\mu''}{\varepsilon' - j\varepsilon'' - j\sigma(\omega\varepsilon_0)}} \tanh \left( jd \frac{\omega \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\varepsilon' - j\varepsilon'' - j\sigma/(\omega\varepsilon_0)}}{c} \right) \qquad (2.2)$$

e,

$$\omega = 2\pi f , \qquad (2.3)$$

onde: Z*in*, μ’, μ”, ε’, ε”, $\varepsilon_0$, σ, f, d e c representam a impedância da onda eletromagnética incidente, a parte real da permeabilidade magnética, a parte imaginária da permeabilidade magnética, a parte real da permissividade elétrica, a parte imaginária da permissividade elétrica,

a permissividade no vácuo, igual a 8,854 x $10^{-12}$ $F.m^{-1}$, a condutividade elétrica, a frequência da onda eletromagnética, a espessura do material e a aceleração da luz, igual a 3,0 x $10^{8}$ $m.s^{-1}$, respectivamente.

Uma condição para minimizar a reflexão da onda eletromagnética incidente no material é que Z*in* seja igual a 1. Esta condição é denominada de casamento de impedâncias e corresponde a um quarto do comprimento de onda, λ\4 (PARK et al., 2007; PARK et al., 2009; HUO, WANG e YU, 2009; HÅKANSSON et al., 2007; CHALLA et al., 2008; COLOMBO, 2012; CHOI e JUNG, 2015; SAVI et al., 2014; NI et al., 2015).

Conhecendo-se estes parâmetros físicos é possível inferir sobre as propriedades de absorção. O mecanismo de atenuação da energia no absorvedor inclui, principalmente, perdas dielétricas e magnéticas. A relação entre a atenuação em dB e a porcentagem da radiação eletromagnética absorvida (energia absorvida pelo material) é apresentada na Tabela 2.1 (LEE, 1991).

Um material dielétrico ideal não contém cargas livres. São materiais que possuem cargas dominantes em seus átomos e moléculas, positivas e negativas, com forças atômicas e moleculares que impedem que suas cargas fiquem livres. Esses materiais possuem a capacidade de armazenar a energia do campo elétrico aplicado. Com a presença do campo elétrico são gerados vários dipolos, que se alinham com o campo. Esses dipolos direcionam as cargas positivas no sentido do campo e as negativas no sentido inverso, de forma que as partes positivas e negativas de cada molécula deslocam-se de suas posições de equilíbrio em sentidos opostos, interagindo com o campo aplicado (SILVA, 2008; AGILENT TECHNOLOGIES, 2006).

A absorção da energia da onda eletromagnética por um dos componentes de polarização pode ser quantificada por dois parâmetros: um relacionado ao armazenamento e o outro com as perdas da energia da onda. Em resumo, esses parâmetros relacionados com as perdas dielétricas estão correlacionados na propriedade denominada de permissividade elétrica. Esta grandeza física pode ser expressa na forma complexa, normalizada pelo valor da permissividade no vácuo $\varepsilon_0$, $\varepsilon_r'$ e $\varepsilon_r''$ (Equação 2.4):

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''. \qquad (2.4)$$

Tabela 2.1 - Relação entre a atenuação da radiação incidente e a porcentagem da energia absorvida pelo material (LEE, 1991).

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

O termo da expressão da permissividade relacionado com o armazenamento é definido como $\varepsilon_r$' (componente real), que determina a intensidade de interação da onda com o material e o parâmetro relacionado com as perdas na forma de calor é o $\varepsilon_r$" (componente imaginário). Este, por sua vez, determina a atenuação da onda incidente (NOHARA, 2003; PETROV e GAGULIN, 2001; DIAS, 2000; PARK, CHOI e KIM, 2000; CHE et al. 2004; SILVA et al., 2009; DUNAEVSKII et al., 2014).

Nos absorvedores dielétricos, como os estudados nesta tese, quando um campo eletromagnético se propaga, a perda elétrica ocorre e dois tipos de correntes surgem: correntes de deslocamento e de condução. A parte real da permissividade descreve o efeito devido à polarização, isto é, a corrente de deslocamento e a parte imaginária descrevem os efeitos relativos ao aumento de elétrons livres, corrente de condução – a perda de potência (FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2014).

Em MARE, tanto maior são as perdas impostas à onda eletromagnética incidente quanto maior for o componente imaginário da permissividade complexa ($\varepsilon$") (PEREIRA, 2007; SILVA, 2008; MICHELI et al., 2014).

MARE eficientes podem ser preparados com materiais que permitam que a onda eletromagnética penetre facilmente no material e que atenue a energia dentro do próprio material. Exemplos de materiais polarizáveis podem ser apresentados quando os absorvedores são baseados em polímeros condutores, por exemplo, onde as perdas dielétricas podem ser

causadas pelo efeito de indução-relaxação, via polarização interfacial dos grãos condutores dispersos em uma matriz isolante. A sequência de relaxação relaciona-se com a geometria do grão e com a sua condutividade (DIAS, 2000; SILVA, 2008; CHE et al., 2015; MICHELI et al., 2014; TRAN et al., 2015).

O negro de fumo é um dos aditivos mais utilizados comercialmente na formulação de MARE dielétricos, devido às suas características físicas, como elevada área superficial, condutividade elétrica e o controle do seu alto teor de pureza durante o seu processamento (SILVA, 2008; DIAS, 2000; CUENCA et al., 2015; THOMASSIN et al., 2014; SU et al., 2015). Aqui se enquadra os NTCs, que também possuem elevada área superficial, excelente condutividade elétrica, formato pontiagudo, baixa massa específica, elevadas resistência mecânica e tenacidade e relativa compatibilidade com matrizes poliméricas, com o uso de pequenas quantidades deste aditivo na preparação de compósitos nanoestruturados (ZHUANGJUN et al., 2006; LONGJIANG e MANGUI, 2007; HAIYAN, 2007; JIN-BONG, SANG-KWAN e CHUN-GON, 2008; SUN et al., 2011; MICHELI et al., 2014).

Centros absorvedores dielétricos podem ser aditados em diferentes tipos de matrizes poliméricas, que vão desde polímeros rígidos aos flexíveis, sob as formas de mantas ou espumas, tais como: resinas epóxi, fenólica, bismaleimida, benzoxazina, poliuretanos, poliimidas, silicone, entre outras (SILVA, 2008; DIAS, 2000; NOHARA, 2003). A combinação dessas matrizes polimérica com os centros absorvedores e a tecnologia de processamento utilizada são condições mínimas necessárias para a confecção de bons MAREs, com valores adequados de constantes dielétricas e de tangente de perdas (SILVA, 2008; NOHARA, 2003; SUN et al., 2011; SILVA et al., 2013, MICHELI et al., 2014; CHOI et al., 2015).

## 2.5 Caracterização eletromagnética

Os parâmetros de espalhamento (parâmetros S) são definidos em uma matriz matemática, que contém informações sobre as propriedades de espalhamento das ondas eletromagnéticas, onde $S_{11}$ e $S_{22}$ representam a energia refletida e $S_{12}$ e $S_{21}$ a energia transmitida (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; PEREIRA, 2007; HUO, WANG e YU, 2009; HÅKANSSON et al., 2007). Normalmente, quando uma baixa transmissão ($S_{12}$ e $S_{21}$) está associada à elevada reflexão ($S_{11}$ e $S_{22}$), isso significa que o material apresenta elevada condutividade elétrica, contribuindo para uma maior reflexão da onda na primeira superfície do material. Se uma baixa transmissão da onda estiver associada à uma reduzida reflexão, o

material apresenta um bom potencial como absorvedor de micro-ondas, ou seja, pode absorver parte ou quase que totalmente a energia da onda eletromagnética incidente. Se o material é absorvedor com baixas e médias reflexões, isto indica que a energia é dissipada em seu interior (VALENTINI et al., 2015; PARK et al., 2009).

Baseado no princípio da conservação da energia, a energia incidente, $E_i$, é igual ao somatório de todas as energias envolvidas no processo, quais sejam: $E_r$ – energia refletida, $E_t$ – energia transmitida, $E_a$ – energia absorvida e $E_d$ – energia dissipada (Equação 2.5).

$$E_i = E_r + E_t + E_a + E_d. \qquad (2.5)$$

Quando uma onda eletromagnética incide no material, a energia incidente, $E_i$, pode ser total ou parcialmente refletida, absorvida ou transmitida. A energia transmitida representa a energia que passa através da estrutura do material e não é absorvida ou refletida (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; SILVA, 2009; PEREIRA, 2007; FOLGUERAS, 2005; NOHARA, 2003; VALENTINI et al., 2015).

A Figura 2.8 representa, esquematicamente, as energias relacionadas com a interação da onda eletromagnética-MARE dentro de um dispositivo (guia de onda) utilizado no método da linha de transmissão, onde $E_a$ é a energia absorvida pelo material absorvedor (SILVA, 2009).

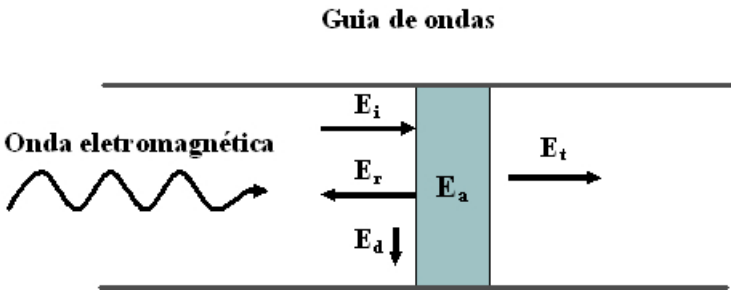



Figura 2.8 - Representação esquemática das variáveis relacionadas com a interação onda-matéria dentro de um guia de onda (SILVA, 2009).

A linha de transmissão depende quantitativamente da impedância e da constante de propagação do material. O método da linha de transmissão trata do posicionamento de uma amostra do material absorvedor dentro de um trecho de guia de onda – linha de transmissão fechada, onde a onda eletromagnética se propaga como mostra o esquema da Figura 2.9. A energia da onda eletromagnética em linha de transmissão é conduzida por um tubo metálico de

alta precisão, cujas seções podem ser retangular, circular ou elíptica, denominado guia de onda, onde a onda eletromagnética se propaga. A linha de transmissão de seção retangular (guia de onda) pode ser descrita por coordenadas cartesianas *xyz* (WAVEGUIDE HANDBOOK, 1986). E, os valores de permissividade elétrica complexa e permeabilidade magnética complexa, $\varepsilon_r$ e $\mu_r$, respectivamente, são calculados a partir das medidas do sinal refletido e transmitido, $S_{11}$ e $S_{21}$, respectivamente. A faixa de frequências da onda eletromagnética é que determina as dimensões do guia de onda. Quanto maior a frequência, menor é a seção transversal do guia. Os parâmetros S descrevem completamente o comportamento de um dispositivo sob condições lineares em certa faixa de frequências. As medidas dos parâmetros de espalhamento realizadas nesta tese se basearam na determinação do coeficiente de reflexão ($S_{11}$ ou $S_{22}$) e do coeficiente de transmissão ($S_{21}$ ou $S_{12}$) (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; SU et al., 2015; SILVA, 2008).

A Figura 2.10 apresenta, a título de exemplo, um guia de ondas retangular utilizado no método da linha de transmissão na banda X e amostras de policarbonato (transparentes) e de teflon® (brancas) utilizadas na calibração do sistema de medidas e uma amostra de material absorvedor (preta).

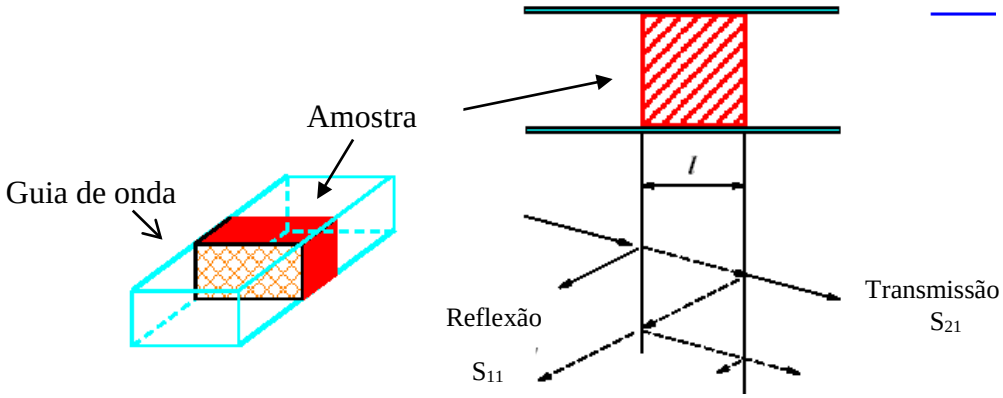



Figura 2.9 - Esquema do aparato utilizado no método de medidas em linha de transmissão, utilizando um guia de onda retangular (adaptado: AGILENT TECHNOLOGIES, 2006).

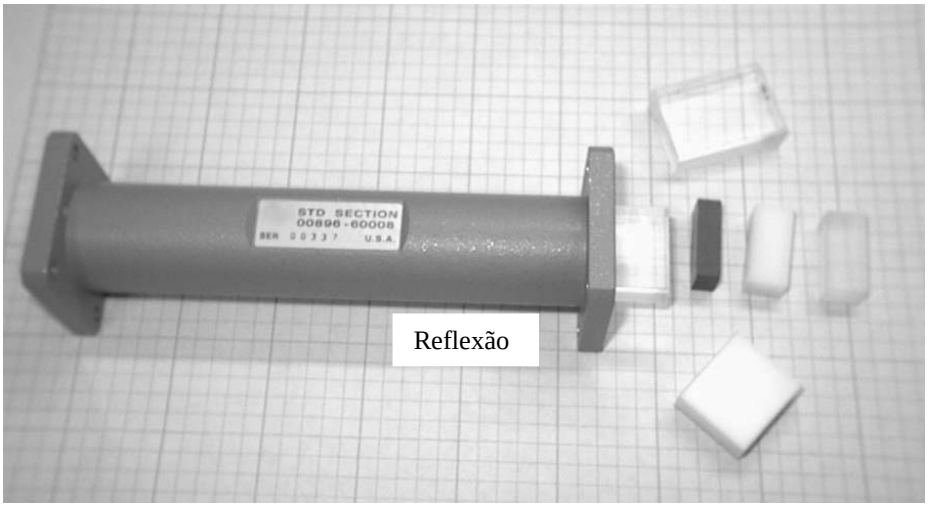



Figura 2.10 - Trecho de guia de onda da banda X com amostras (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006).

### 2.5.1 Medidas dos parâmetros S e refletividade

Como mencionado anteriormente, as medidas dos sinais refletido e/ou transmitido (parâmetros S) pelo material, pelo uso de um analisador de redes vetorial previamente calibrado, somadas ao conhecimento de suas dimensões físicas, permitem a determinação da permissividade elétrica e da permeabilidade magnética complexas do material. Um analisador de redes vetorial consiste de uma fonte de sinal, um receptor e um visor, onde a fonte fornece um sinal em uma determinada faixa de frequências, que interage com o material em teste. O receptor é ajustado para detectar os sinais refletido e transmitido pelo material em função da frequência. O analisador de redes vetorial permite uma varredura em faixas largas de frequências (AGILENT TECHNOLOGIES**,** 2006; SILVA, 2008; COLOMBO, 2012; SU et al., 2015).

Os parâmetros de espalhamento referem-se à forma como as correntes e tensões que se deslocam na linha de transmissão são afetadas, quando se deparam com uma descontinuidade (amostra), inserida na linha de transmissão. Isto é equivalente a encontrar uma impedância diferente de onda característica da impedância da linha. Segundo a teoria da linha de transmissão, os valores de perdas por reflexão são calculados a partir de valores experimentais da permissividade elétrica e permeabilidade magnética complexas, $\varepsilon_r^*$ e $\mu_r^*$, respectivamente, em uma determinada frequência (COLOMBO, 2012; PANWAR, AGARWAL e SINGH, 2015).

A partir dos valores de permissividade complexa, o analisador de redes vetorial fornece os valores de atenuação da onda eletromagnética em decibéis (dB). Para a determinação da refletividade em função da frequência em gigahertz, a medida é feita colocando-se uma placa metálica (100% refletora) atrás do material sob teste. A refletividade (R) pode ser avaliada como a redução da intensidade dos campos elétricos ou magnéticos pela interação da onda com o material absorvedor. A refletividade com placa pode ser definida pela Equação 2.6 (SILVA, 2008):

$$R(dB) = \log 10\ E_r/E_i, \qquad (2.6)$$

onde: R é a refletividade em decibéis, $E_r$ é a energia refletida e $E_i$ é a energia incidente. A Tabela 2.1 - apresenta alguns valores de refletividade, ou seja, atenuação da onda eletromagnética em decibéis, relacionados com a absorção da onda em porcentagem (PANWAR, AGARWAL e SINGH, 2015; HONG et al., 2014; SILVA et al., 2013).

# 3 PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste trabalho contou com a execução de diversas atividades, que permitiram a preparação e a avaliação de compósitos nanoestruturados com NTCs em resina epóxi, visando a obtenção de absorvedores de micro-ondas. Este capítulo apresenta a especificação dos materiais utilizados, o procedimento experimental adotado na obtenção dos compósitos nanoestruturados e as técnicas de caracterização usadas na avaliação das matérias-primas e dos materiais compósitos processados.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que mostra, resumidamente, as principais etapas desenvolvidas neste estudo.

## 3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram:

- resina epóxi da Hexion, tipo Epikote™ MGS® L135 e o agente endurecedor Hardener 137 Hexion™ (Anexo 1);

- nanotubos de carbono de paredes múltiplas, adquiridos da empresa coreana Hanwha Chemical, código CM-95, com diâmetro de 10-15 nm, comprimento de 10-20 μm, massa específica de 50-100 kg/m³ e pureza de 93 a 97%, não funcionalizados, identificados neste estudo como NTC-K (Anexo 2);

- nanotubos de carbono de paredes múltiplas, adquiridos da empresa alemã, Bayer Co. Ltd., código Baytubes_C150P, com diâmetro de 13-16 nm, 3-15 números de paredes,e comprimento >1 μm, massa específica de 120-170 kg/m³ e pureza ≥ 95%, não funcionalizados, identificados neste estudo como NTC-B (Anexo 3).

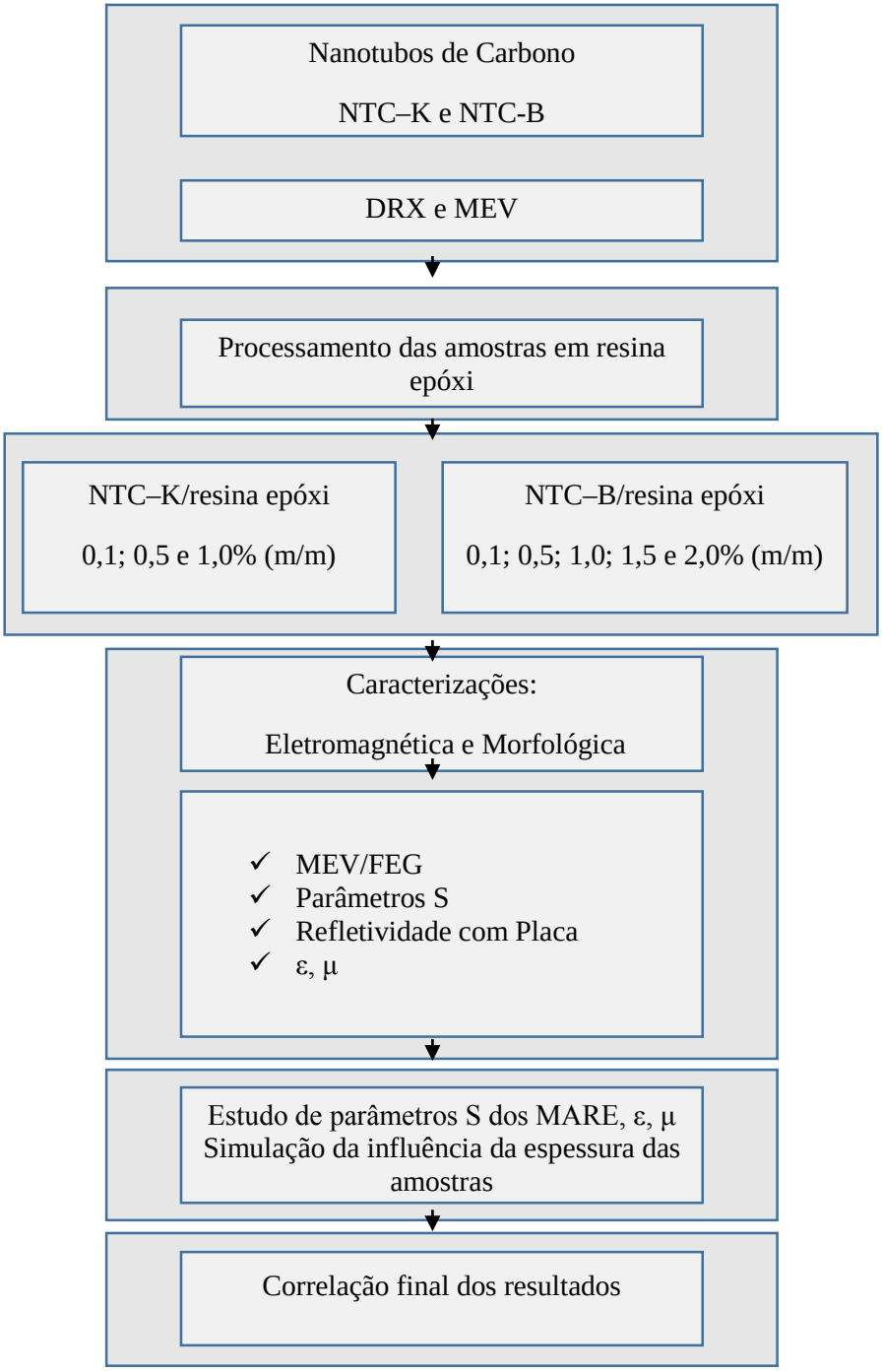



Figura 3.1 - Fluxograma com as principais atividades desenvolvidas neste estudo.

## 3.2 Preparação das amostras

As amostras dos compósitos nanoestruturados, a serem avaliadas como MARE, foram preparadas conforme segue:

- formulações com 0,1; 0,5 e 1,0% em massa (m/m) dos NTC-K em resina epóxi, e

- formulações com 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 em massa (m/m) dos NTC-B em resina epóxi.

As formulações preparadas são apresentadas na Tabela 3.1.

Os NTCs foram inicialmente dispersos na resina, mas sem a adição do agente endurecedor. Para conseguir uma dispersão o mais homogênea possível dos NTCs na matriz polimérica de resina epóxi foi utilizado um homogeneizador de ultrassom de ponta, tipo sonicator, da marca Sonicador Sonics Vibra-Cell VC 505 – VC 750. Baseado na literatura e buscando o melhor resultado, a dispersão foi feita durante 10 min, utilizando 25% da sua amplitude máxima (750 W, 20 kHz). Após a homogeneização, a cura da resina foi favorecida pela adição de 35% em massa do endurecedor. A cura se deu à temperatura ambiente e pressão atmosférica durante 8 h. De modo a atender aos requisitos necessários à caracterização eletromagnética, foram preparados corpos de prova retangulares com medidas idênticas às do guia de onda utilizado, quais sejam, 22,9 mm x 10,2 mm e espessura de 9,0 mm.

Tabela 3.1 - Formulações dos compósitos nanoestruturados preparados com NTC-K e NTC-B em resina epóxi.

| **Nanocompósitos** | **Concentração dos NTCs (% m/m)** | **Código** |
|---|---|---|
| NTC-K/Resina epóxi | 0,1 | NTC-K1 |
| NTC-K/Resina epóxi | 0,5 | NTC-K5 |
| NTC-K/Resina epóxi | 1,0 | NTC-K10 |
| NTC-B/Resina epóxi | 0,1 | NTC-B1 |
| NTC-B/Resina epóxi | 0,5 | NTC-B5 |
| NTC-B/Resina epóxi | 1,0 | NTC-B10 |
| NTC-B/Resina epóxi | 1,5 | NTC-B15 |
| NTC-B/Resina epóxi | 2,0 | NTC-B20 |

As amostras com os NTCs coreanos (NTC-K) se restringiram a somente três formulações, pelo fato de não ser possível dispersar estes NTCs em concentrações superiores a 1,0% em massa.

## 3.3 Caracterização

As amostras de NTCs foram avaliadas por análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. As amostras de NTCs/resina epóxi curadas foram caracterizadas por análises de microscopia eletrônica de varredura e por medidas dos parâmetros eletromagnéticos – parâmetros S, permissividade elétrica e permeabilidade magnética complexas e medidas de refletividade com placa.

### 3.3.1 Difração de raios X

A identificação do ordenamento cristalográfico das amostras de NTCs foi realizada por meio da técnica de difratometria de raios X, em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, instalado no Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba (IP&D/Univap), empregando-se radiação Cu-Kα (λ= 1,54439 Å). Os parâmetros das análises foram 2θ entre 10° e 80°. As análises das amostras dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi foram conduzidas em um equipamento da Philips, modelo Xpert PRO 3060 a 40 kV e 45 mA, da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (AMR/IAE).

As dimensões do cristalito carbonoso podem ser expressas pela altura média de empilhamento ($L_c$ ou $L_{002}$) e pela extensão média das lamelas ou cristalitos ($L_a$) (Figura 3.2). Para cristalitos que não sofreram distorção ou tensão na rede, estas medidas podem ser calculadas pela expressão de Scherrer (1918), Equação 3.1.

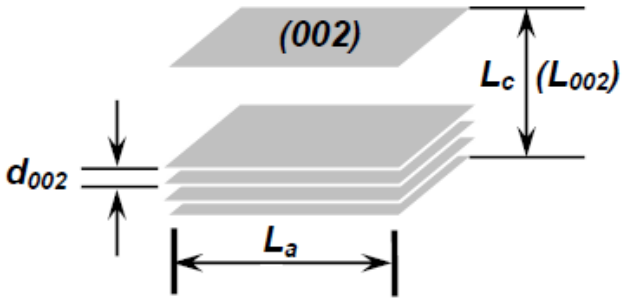



Figura 3.2 - Ilustração de um cristalito carbonoso com os respectivos parâmetros cristalográficos (baseado em MACHADO, 2011).

A altura do empilhamento ($L_c$), obtida a partir da Equação de Scherrer, é expressa como (SCHERRER, 1918) (Equação 3.1).

$$Lc = \frac{K\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}}, \qquad (3.1)$$

onde: λ é o comprimento de onda do feixe de raios X (para o tubo de Cu, Kα = 1,54 Å); K é uma constante de proporcionalidade e depende da forma das partículas e varia entre 0,84 – 0,89. No caso de não se conhecer a geometria dos cristalitos, assume-se K = 0,89; $\beta_{002}$ ou $L_{1/2}$ é a largura a meia altura do pico (002) e θ é o ângulo de difração.

A relação entre os ângulos de difração e a distância interplanar entre o conjunto de planos atômicos paralelos de um retículo cristalino ($d_{hkl}$), é dada pela Equação de Bragg, conforme a Equação 3.2 (SCHERRER, 1918).

$$2\, d_{hkl} = \frac{\lambda}{(2\, sen\theta)}, \qquad (3.2)$$

onde: $d_{hkl}$ é a distância interplanar.

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Nas análises morfológicas de maior resolução dos NTCs foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, com emissão de campo (MEV/FEG), da marca TESCAN Oxford Instrument X-man, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Este microscópio foi utilizado para ampliações que variaram entre 100.000 a 500.000 vezes. A tensão e a distância de trabalho foram de 20 kV e 1,5 mm, respectivamente.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada visando conhecer os aspectos morfológicos da dispersão dos NTCs na resina epóxi, para suportar futuras correlações com o comportamento eletromagnético dos compósitos nanoestruturados processados. As amostras foram caracterizadas pelo uso de um equipamento da marca LEO, modelo 435 Vpi, da AMR/IAE. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio e revestidas por uma película fina de ouro, por evaporação sob vácuo, a fim de assegurar a condutividade elétrica da superfície.

### 3.3.3 Caracterização eletromagnética

A caracterização eletromagnética de MARE envolve, fundamentalmente, a avaliação da interação da onda eletromagnética com o material, baseando-se no princípio da conservação de energia, onde a energia incidente, $E_i$, é o somatório de todas as energias envolvidas ($E_i = E_r + E_t + E_a + E_d$) (item 2.5). Considerando-se que, como já mencionado, uma onda eletromagnética incidindo no material ($E_i$) pode ser total ou parcialmente refletida ($E_r$), ou total ou parcialmente atenuada ($E_a$), ou total ou parcialmente transmitida ($E_t$) (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; SILVA, 2009; PEREIRA, 2007; FOLGUERAS, 2005; NOHARA, 2003; VALENTINI et al., 2015).

A caracterização eletromagnética dos corpos de prova dos compósitos nanoestruturados preparados foi realizada por meio de dois métodos diferentes, na faixa de frequências da banda X (8,2 a 12,4 GHz). Um método para a avaliação da refletividade com placa e o segundo para a determinação dos parâmetros S. Ambas as medições foram realizadas pelo uso de um guia de onda retangular, utilizando o "método da linha de transmissão", também denominado de "método de transmissão/reflexão por ondas guiadas" (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; PEREIRA, 2007). O objetivo da realização destas análises foi calcular o coeficiente de reflexão (refletividade), a permissividade elétrica ($\varepsilon$) e a permeabilidade magnética ($\mu$) complexas, em função das frequências na banda X. Para a realização destas análises foi utilizado um sistema de medidas composto por:

- um analisador de redes vetorial, modelo 8510C, marca Hewlett-Packard (HP), hoje Agilent Technologies;
- um gerador de frequências HP 8340B (10 MHz-26.56 GHz);
- um guia de onda retangular da HP, modelo X752C, para a banda X;
- um conjunto de teste dos parâmetros S da HP, modelo 8510ª (45 MHz-26,56 GHz);
- cabos coaxiais flexíveis de baixas perdas, Sucoform SM-141-Pe (50 ohms), com conectores de 7 mm (APC-7) e 3,5 mm;
- um conjunto de calibração para a banda X, tipo WR 90, marca Agilent Technologies, contendo: adaptadores, cargas, trecho de guia de onda, placa metálica de alumínio, porta-amostras, parafusos-guia e parafusos convencionais;
- computador PC com placa GPIB, e

- *software* para o cálculo dos componentes complexos da permissividade elétrica e da permeabilidade magnética, modelo 85071E (modelo de Nicolson-Ross), da Agilent Technologies.

Estas análises foram realizadas na AMR/IAE.

### 3.3.3.1 Medidas de refletividade com placa

Na avaliação da refletividade com placa dos materiais processados nesta tese foi utilizada uma placa de alumínio, como material de referência 100% refletor, como ilustra o esquema da Figura 3.3. Pelo uso desta placa gera-se uma curva de calibração, que representa um material que reflete 100%, ou seja, não atenua a radiação incidente (0% de absorção).

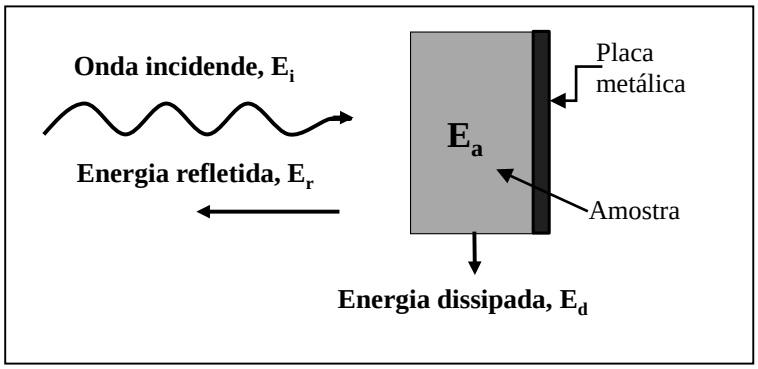
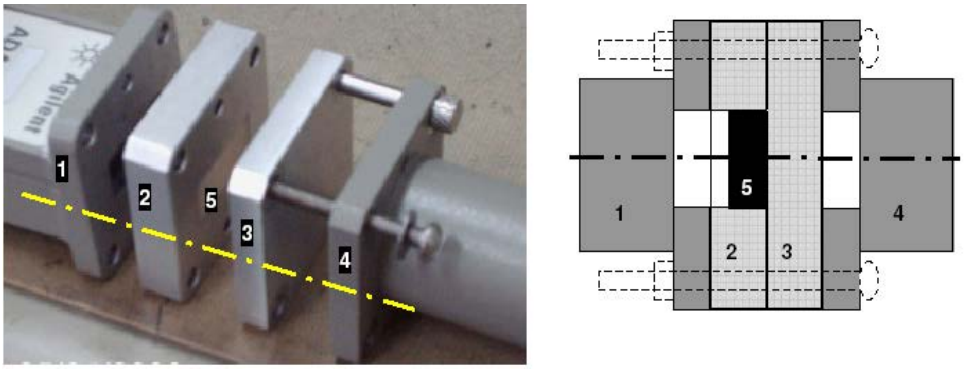



Figura 3.3 - Esquema de um guia de onda com uma amostra sendo caracterizada pelo método de linha de transmissão-reflexão com placa metálica ($E_a$ – energia absorvida pelo material). Fonte: o próprio autor.

A configuração experimental do sistema de medidas utilizado na avaliação da refletividade com placa metálica é apresentada na Figura 3.4. Trata-se de um sistema fechado, em que a amostra a ser caracterizada fica posicionada dentro de um porta-amostra com espessura de 9,77 mm, que, por sua vez, fica alocado entre um adaptador e uma placa metálica de alumínio. O posicionamento da amostra é feito com uma das superfícies junto à placa metálica, conforme mostra a Figura 3.4 (b). De acordo com a metodologia utilizada, o corpo de prova deve apresentar espessura igual ou inferior à do porta-amostra (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; SILVA, 2008; SILVA, 2009; SILVA et al., 2013).

### 3.3.3.2 Medidas dos parâmetros S

Os parâmetros de espalhamento (parâmetros S) referem-se aos coeficientes de reflexão e de transmissão entre a onda eletromagnética incidente e a onda refletida. Estes parâmetros descrevem o comportamento de um dispositivo sob condições lineares, em uma faixa de frequências determinada. Cada parâmetro é caracterizado pela magnitude de ganho ou perda, em decibéis, e de fase. Os parâmetros S, apesar de serem aplicáveis em qualquer frequência, são usados, principalmente, para redes que operam nas faixas de frequências de rádio (RF) e de micro-ondas. Na prática, as medidas devem especificar a frequência de trabalho e a impedância.




(a) (b)

Figura 3.4 - Configuração do sistema de medidas de refletividade com placa metálica. (a) vista do porta-amostra com o corpo de prova e a placa metálica. (b) esquema do posicionamento do corpo de prova no porta-amostra. (1) acoplador da porta 1, (2) porta-amostra, (3) placa metálica, (4) trecho de guia de onda da porta 2 e (5) corpo de prova posicionado no porta-amostra (SILVA, 2008).

Os parâmetros de espalhamento referem-se às correntes e às tensões que se deslocam em uma linha de transmissão e como essas são afetadas, quando se deparam com uma descontinuidade, qual seja, a amostra, na linha de transmissão (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; PARK et al., 2009; PARK et al., 2007; TRINTINALIA, 2013; VALENTINI et al., 2015). A configuração de medidas adotada na determinação destes parâmetros é a apresentada na Figura 3.5. Esses parâmetros de espalhamento são descritos da seguinte forma:

- ✓ $S_{11}$: coeficiente de reflexão na entrada ou coeficiente de reflexão direta.
- ✓ $S_{21}$: coeficiente de transmissão direta ou ganho de tensão para a frente.

- ✓ $S_{22}$: coeficiente de reflexão na saída ou coeficiente de reflexão inversa.
- ✓ $S_{12}$: coeficiente de transmissão inversa ou ganho com tensão reversa.

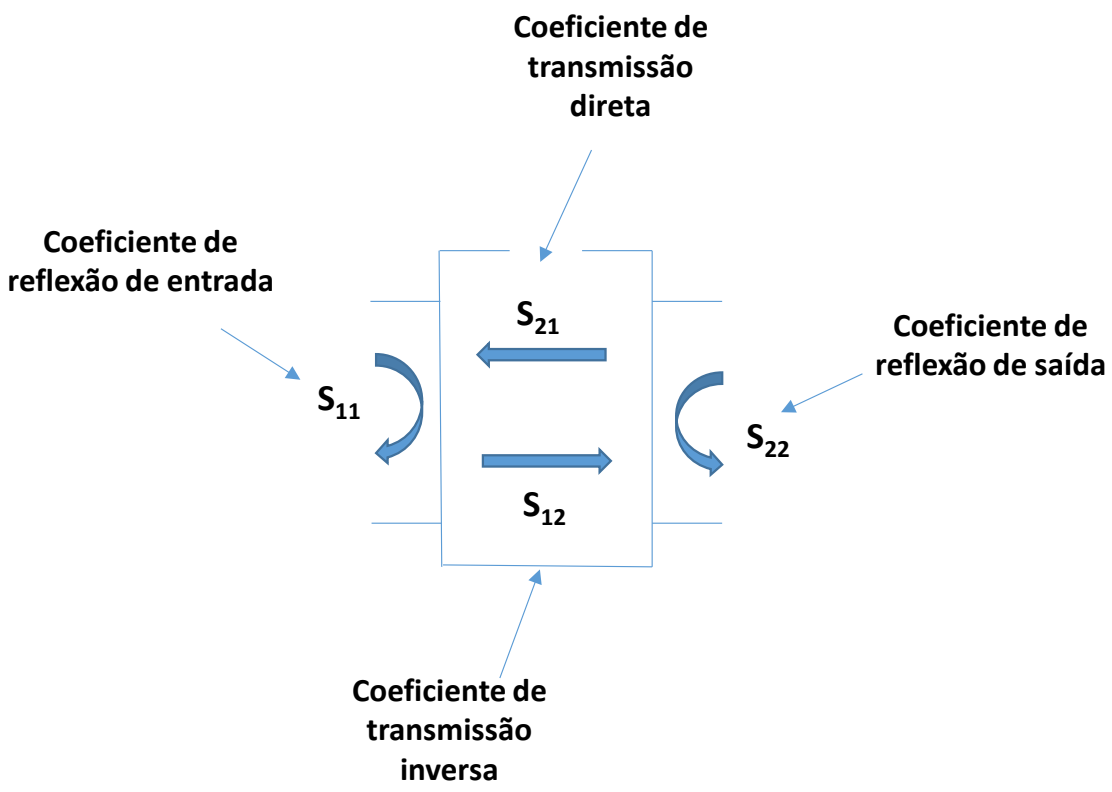



Figura 3.5 - Configuração de medidas dos parâmetros S (baseado em COLOMBO, 2012).

A partir das medidas dos parâmetros de espalhamento S ($S_{11}$, $S_{21}$, $S_{12}$ e $S_{22}$) calcula-se os valores de permeabilidade magnética e permissividade elétrica complexas. Estes cálculos são fornecidos diretamente pelo analisador de redes vetorial, pelo uso do algoritmo baseado no modelo de Nicolson-Ross (Agilent Tech., modelo 85071E ). A Figura 3.6 mostra o aparato experimental utilizado neste estudo. A capacidade de atenuação da onda eletromagnética por um material absorvedor pode ser expressa em termos da proporção de incidência e de saída da energia da onda eletromagnética. A atenuação depende dos mecanismos de reflexão na superfície do material, absorção da onda que passa através do material e das múltiplas reflexões da onda nas várias interfaces do material absorvedor (VERMA et al., 2015; COLOMBO, 2012; SILVA et al., 2013; D'ALOIA et al., 2014; SAVI et al., 2014).

O modelo de Nicolson-Ross aplica cálculos aos valores obtidos dos parâmetros S ($S_{11}$ e $S_{21}$) no domínio do tempo. Com este método é possível obter valores de permeabilidade, $\mu_r$, e permissividade, $\varepsilon_r$, complexas (CHALLA et al., 2008; PARK et al., 2007; NI et al., 2015; COLOMBO, 2012; LU et al., 2014; CHE et al., 2014, HAN e DENG, 2011). A partir dos parâmetros $S_{11}$ e $S_{21}$ (Equações 3.3, 3.4) calculam-se os coeficientes de reflexão, Γ, e de transmissão, T, por meio das Equações 3.5 e 3.6, apresentadas a seguir:

$$S_{11} = \frac{(1-T^2)\Gamma}{1-T^2\Gamma^2}, \quad (3.3)$$

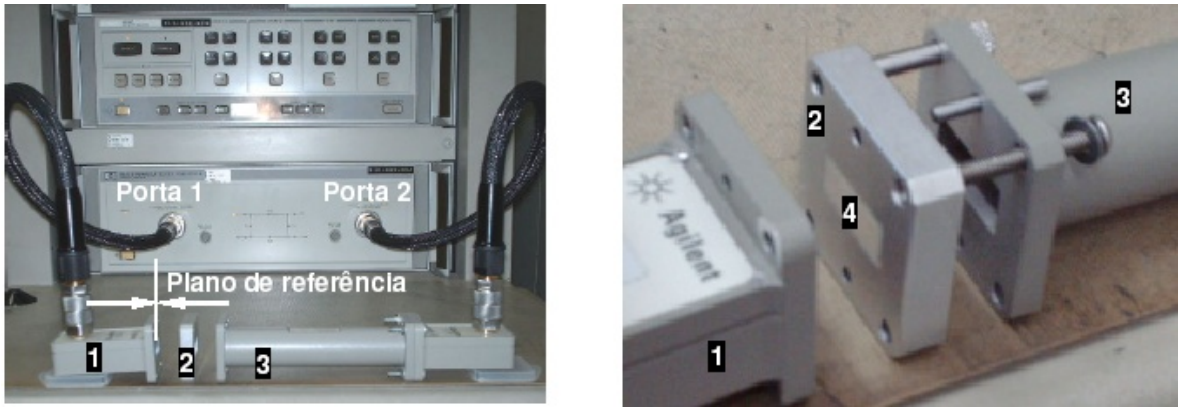
$$S_{21} = \frac{(1-\Gamma^2)T}{1-T^2\Gamma^2}, \quad (3.4)$$

onde:

$$\Gamma = \frac{Z-Z_0}{Z+Z_0}, \quad (3.5)$$

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}-1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}+1}, \quad (3.6)$$

sendo: Z a impedância do material e $Z_0$, a impedância no vácuo (~376,991 Ω).




(a) (b)

Figura 3.6 - Configuração do sistema de medidas dos parâmetros S. (a) Vista geral do sistema montado. (b) Vista ampliada do porta-amostra com o corpo de prova. (1) acoplador da porta 1, (2) porta-amostra, (3) trecho de guia de onda da porta 2 e (4) corpo de prova.

As medidas dos parâmetros S são geradas em um sistema fechado, onde o porta-amostra fica entre dois trechos de guia de onda. O procedimento experimental utilizado neste estudo

para estas medidas foi baseado na literatura (AGILENT, 2005[a]; AGILENT TECHNOLOGIES, 2006). A definição da espessura dos corpos de prova para estas medidas foi baseada na metodologia de Nicolson-Ross (SILVA, 2008).

## 3.4 Simulação computacional de comportamento dos absorvedores

A simulação computacional é um recurso bastante interessante e desafiador na otimização do processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, pois possibilita a predição de comportamentos relacionados à atenuação da onda eletromagnética no material absorvedor. Em muitos casos, a partir de alguns dados há o interesse em extrapolar os resultados experimentais, de modo a se conhecer o comportamento do material em estudo em outras espessuras ou em outras faixas de frequências. No entanto, para que seja possível os estudos de predição do comportamento de materiais absorvedores de micro-ondas é necessária a determinação experimental de algumas características físicas do material absorvedor, como a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética em função da frequência.

Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo denominado de “RFE”, desenvolvido e validado por Dantas, 2009 (DANTAS, PINTO e REZENDE, 2014). Maiores detalhes deste algoritmo encontram-se no Anexo 4. O aplicativo RFE recebe como entrada do usuário os valores ε’, ε”, μ’, μ”, t (espessura do material) em mm, *f* (frequência) em Hz e fornece o coeficiente de reflexão R (dB) (DANTAS, 2009).

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados e discutidos neste capítulo em três partes. Inicialmente, é feita a discussão das características estruturais obtidas por DRX e morfológicas resultantes de análises por MEV dos dois NTCs avaliados neste trabalho. Em seguida, são apresentadas as características morfológicas das amostras de NTCs em resina epóxi e seus comportamentos eletromagnéticos, considerando-se $\varepsilon$, $\mu$, tan $\delta$ e refletividade. E, para finalizar, são mostrados os resultados obtidos nas simulações eletromagnéticas, avaliando a influência da espessura dos corpos de prova no desempenho das amostras de MARE estudadas.

## 4.1 Caracterização dos NTCs

As duas amostras de NTCs estudadas foram caracterizadas por DRX e MEV. A seguir são apresentados os resultados obtidos.

### 4.1.1 DRX

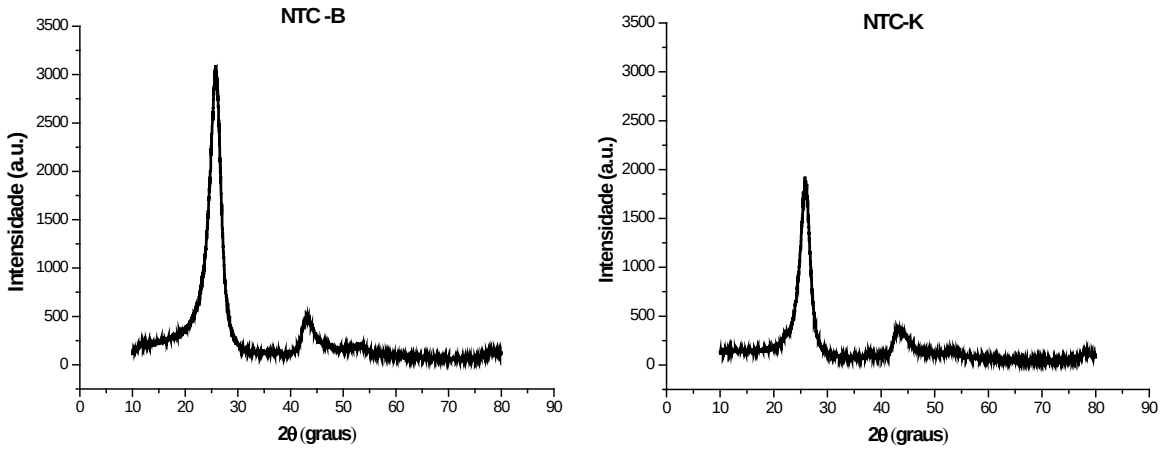
Os difratogramas de raios X de NTCs são característicos de sólidos cristalinos, mais especificamente os inseridos na classe dos materiais carbonosos, o que permite qualificar possíveis diferenças em suas estruturas. Para os NTCs, com ênfase nos de paredes múltiplas, a técnica de DRX é empregada para a obtenção de informações sobre espaçamento intercamadas, tensão estrutural e pureza da amostra. As principais características do padrão de difração dos NTCs são muito próximas das observadas para o grafite. Na classe dos materiais carbonosos, de maneira geral, têm-se a contribuição de dois picos principais, em torno de 24º e 42º (OSIKOYA et al., 2015; KONG et al., 2014; NWIGBOJI et al., 2015; YE et al., 2010; SEPAHVAND e MOHAMADZADE, 2014; ZHANG et al., 2014).

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X do NTC-B e do NTC-K. O pico relacionado ao plano (002), em 26º, é característico de materiais grafíticos e relaciona a distância entre as folhas de grafeno concêntricas dos NTCs de paredes múltiplas. O parâmetro relativo à distância intercamadas pode ser calculado pela lei de Bragg (ZHANG et al., 2014; OSIKOYA et al., 2015; CRESPO et al., 2014; AWASTHI et al., 2011). A intensidade e a

largura do pico estão relacionadas com o número de camadas, com variações na distância intercamadas, com o conteúdo de NTCs, com a distorção da rede e com a orientação dos NTCs. Além do pico (002), em torno de 26º, uma família de picos (hk0) é encontrada, atribuída à rede de hexágonos (semelhante à uma 'tela de galinheiro') das folhas do grafeno. Essas reflexões são atribuídas à estrutura das paredes individuais das camadas de grafeno. Os picos (hk0) apresentam forma assimétrica, devido à curvatura dos NTCs (OSIKOYA et al., 2015; KONG et al., 2014; NWIGBOJI et al., 2015; YE et al., 2010; SEPAHVAND e MOHAMADZADE, 2014; ZHANG et al., 2014).

Nos difratogramas da Figura 4.1 podem ser observados dois picos longos e estreitos, centrados em torno de 26°, que corresponde às reflexões do plano (002) e dois picos largos e difusos em 43°, atribuído às contribuições dos planos (100) e (101), sendo essas bandas características da estrutura turbostrática de materiais carbonosos (MARSH; HEINTZ e RODRIGUEZ-REINOSO, 1997).

A Tabela 4.1 apresenta os valores de largura a meia altura ($L_{1/2}$) do pico referente ao plano (002) em 26º, a distância intercamadas ($d_{002}$), a altura média dos cristalitos ($L_c$) e o número de camadas calculado a partir da razão de $L_c/d_{002}$, para cada amostra de NTCs estudada. A largura a meia altura do pico (002) foi empregada para avaliar o grau de ordenamento das amostras de NTCs.




(a) (b)

Figura 4.1 – DRX das amostras de NTCs. (a) NTC-B e (b) NTC-K.

As distâncias interplanares das bandas ($d_{002}$) foram calculadas a partir da Lei de Bragg, resultando em 3,51 Å e 3,58 Å para as amostras NTC-B e NTC-K, respectivamente. Esses valores de distâncias interpalanares são relativamente próximos para as duas amostras de NTCs,

com a tendência de melhor ordenamento para o NTC-B, considerando que o $d_{002}$ teórico do grafite é 3,3354 Å (RODRIGUEZ-REINOSO, 1997). O menor valor de $L_{1/2}$ para o NTC-B ($L_{1/2}$ = 0,044 rad) mostra mais claramente que o NTC-B apresenta um melhor ordenamento estrutural que o NTC-K ($L_{1/2}$ = 0,052 rad), onde picos mais estreitos referem-se a domínios cristalinos mais bem ordenados. Verifica-se a mesma tendência para os valores de $L_c$, que significam a altura de empilhamento das folhas de grafeno na estrutura grafítica ou, no caso dos NTCs, a espessura dos NTCs. No caso do NTC-B, o valor de $L_c$ é igual a 32,2 Å e do NTC-K, $L_c$ é igual a 26,9 Å. A partir desses resultados pode-se considerar que o NTC-B possui um melhor ordenamento estrutural que NTC-K. A relação entre o parâmetro $L_c$ e $d_{002}$ mostra que o NTC-B possui em média 9 camadas e o NTC-B 7 camadas.

Tabela 4.1 - Parâmetros cristalográficos ($L_{1/2}$, $d_{002}$, $L_c$ e número de camadas) das amostras de NTC-B e NTC-K.

| **Amostras** | **2θ (º)** | **$L_{1/2}$ (rad)** | **$d_{002}$ (Å)** | **$L_c$ (Å)** | **Número médio de camadas** |
|---|---|---|---|---|---|
| NTC-B | 26/43 | 0,044 | 3,51 | 32,2 | 9 |
| NTC-K | 26/43 | 0,052 | 3,58 | 26,9 | 7 |

### 4.1.2 MEV/FEG

Os NTCs nunca são obtidos na forma de tubos isolados. São frequentemente obtidos nos denominados pacotes, onde algumas dezenas ou centenas de NTCs individuais se juntam em uma rede bidimensional, promovida pela interação das forças de van der Walls (GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2015).

A Figura 4.2 mostra as micrografias obtidas nas análises por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV/FEG) dos NTC-B e NTC-K com aumentos de 100.000x, 350.000x e 500.000x. A análise das imagens mostra que os NTCs se assemelham a fibras, curvas e entrelaçadas, formando emaranhados de NTCs, de filamentos com comprimentos superiores a 2 µm. As imagens da Figura 4.2(a,b,c) apresentam as micrografias de MEV/FEG do NTC-B, (a) 100.000x, (b) 350.000x e (c) 500.000x, respectivamente. As imagens mostram os NTC-B emaranhados, com espessuras que variam de 10 a 30 nm. Notam-se pontos brilhantes, atribuídos à presença de átomos de Fe, como resíduo proveniente da síntese dos NTCs. Nota-se ainda, que esses nanotubos de carbono apresentam calota fechada.

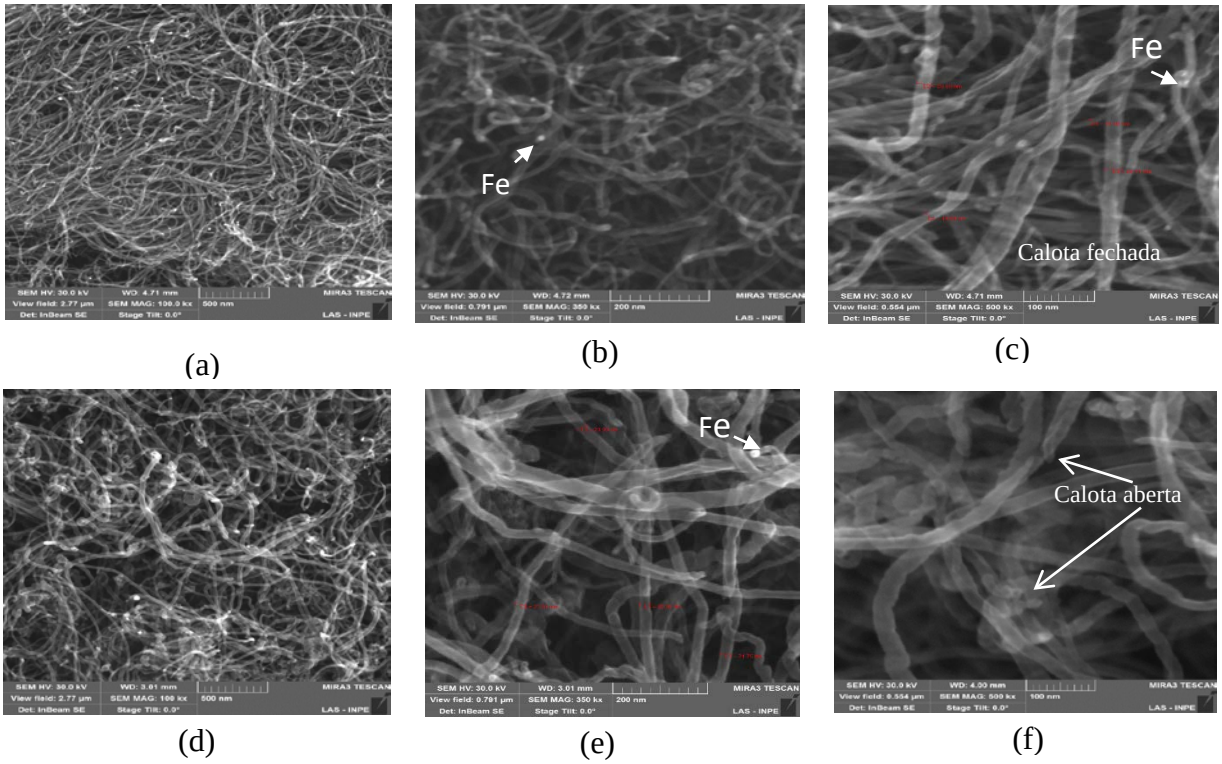



Figura 4.2 – MEV/FEG dos NTCs: NTC-B - 100.000x (a), 350.000x (b) e 500.000x (c); NTC-K - 100.000x (d), 350.000x (e) e 500.000x(f).

A Figura 4.2(d,e,f) apresenta imagens obtidas por MEV/FEG do NTC-K, (d) 100.000x, (e) 350.000x e (f) 500.000x, respectivamente. Estas imagens mostram os NTC-K emaranhados, com espessuras que variam de 20 a 23 nm. Observa-se ainda que, esses nanotubos de carbono são mais longos e mais finos e com a presença de maior quantidade de impurezas de átomos de Fe. Verifica-se, ainda, que os NTC-K apresentam a calota aberta.

De maneira geral, as micrografias mostram a aglomeração de diferentes números de nanofilamentos. Característica esta esperada, em função da inerente presença das interações de van der Waals nestas amostras.

A correlação destes resultados com as imagens apresentadas na Figura 2.6(a,b), referente às mesmas amostras de NTC-B e NTC-K, verifica-se de maneira semelhante, a presença de emaranhados de NTCs, com diâmetros variados. As micrografias do NTC-K apresentadas na Figura 2,6(c,d) mostram a presença de filamentos mais finos que os observados para o NTC-B. Esta tendência apresentada na literatura (AHN et al., 2012; LI et al., 2009) é também concordante os resultados de DRX obtidos neste estudo, que mostram que o NTC-K apresenta um menor número médio de camadas e um menor valor de $L_c$.

## 4.2 Caracterização dos compósitos NTCs/resina epóxi

As amostras dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi foram caracterizadas por DRX, MEV e com relação aos seus parâmetros eletromagnéticos (parâmetros S, ε, μ e tan δ). A seguir são apresentados os resultados obtidos.

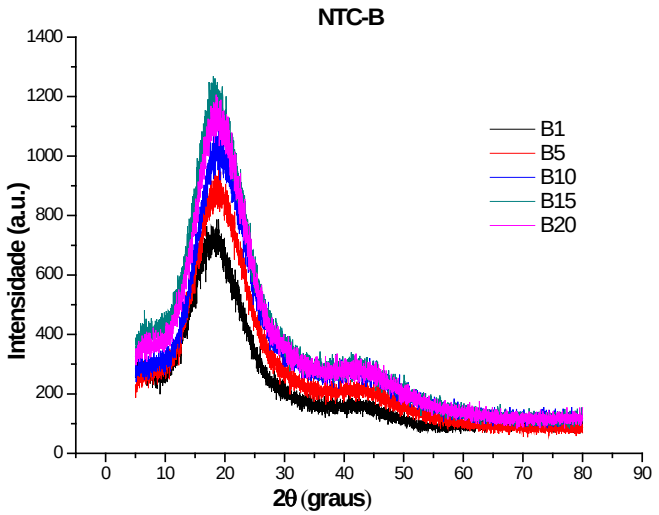
### 4.2.1 DRX

A Figura 4.3 mostra os difratogramas de DRX dos compósitos nanoestruturados com as diferentes concentrações de NTCs em resina epóxi. A análise desta figura mostra dois picos distintos, um em torno de 20° para o NTC-B/resina epóxi e 21º para o NTC-K/resina epóxi e o segundo pico em 43° para ambas as amostras de compósitos. Comparando-se estes difratogramas com os apresentados na Figura 4.1 observa-se o deslocamento do primeiro pico de 26º para 20º e 21º, respectivamente. O segundo pico, em 43º, não apresenta deslocamento em relação ao observado na Figura 4.1. O maior deslocamento do primeiro pico, de 26º para 20º e 21º, é atribuído à contribuição das interações interfaciais dos NTCs com a matriz de resina epóxi, que apresenta estrutura amorfa, de acordo com a literatura (IFEANY et al., 2015).

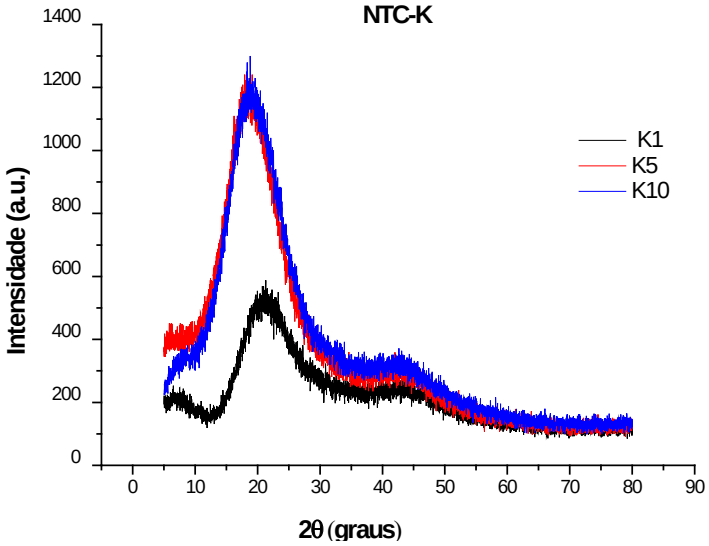
A análise dos difratogramas da Figura 4.3 mostra que o aumento da concentração dos NTCs na matriz de resina epóxi contribui para o aumento da intensidade do pico em 2θ = 20º e 21º. No caso do compósito com o NTC-B, observa-se o aumento do pico até a concentração de 1,5%, em massa (Figura 4.3(a)). E, no caso da amostra com o NTC-K, este aumento ocorre até o incremento 0,5% em massa de NTCs (Figura 4.3(b)). Este comportamento é atribuído à contribuição da maior porção cristalina dos NTCs na resina epóxi (IFEANY et al., 2015; SILVA, SANTOS e PEZZIN, 2013).

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros cristalográficos obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 4.3. A análise desses parâmetros mostra que ocorreu o aumento da distância intercamadas dos NTCs. Esse aumento é atribuído à interação das frações de menor massa molar da resina epóxi com os NTCs, com a intercalação dessas moléculas entre as camadas grafênicas dos NTCs. A literatura menciona comportamento semelhante para os NTCs em compósitos com polímeros (IFEANY et al., 2015; SILVA, SANTOS, PEZZIN, 2013; CHE et al., 2015; SUN et al., 2011). Essa interação NTCs-resina epóxi pode ser considerada interessante, quando se almeja uma boa interface entre esses dois componentes, apesar de contribuir para o aumento da distânica intercamadas. No presente estudo, se espera que essa

interação não comprometa as características de interação com a onda eletromagnética, no caso do processamento de MARE. O aumento do valor de $L_{1/2}$ também evidencia o decréscimo do ordenamento cristalográfico dos NTCs no compósito com a resina epóxi.




(a)




(b)

Figura 4.3 – DRX dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi, com diferentes concentrações de (a) NTC-B e (b) NTC-K.

Tabela 4.2 – Parâmetros cristalográficos (2θ, $L_{1/2}$, $d_{002}$) das amostras de compósitos nanoestruturados NTC-B10 e NTC-K10 em resina epóxi.

| **Amostras** | **2θ (º)** | **$L_{1/2}$ (rad)** | **$d_{002}$ (Å)** |
|---|---|---|---|
| NTC-B10/resina epóxi | 20/43 | 0,17 | 8,97 |
| NTC-K10/resina epóxi | 21/43 | 0,16 | 9,85 |

### 4.2.2 MEV

Devido à tendência de aglomeração dos NTCs, em função da inerente presença das interações de van der Waals, sua dispersão na matriz polimérica tende a ser dificultada, promovendo a formação de aglomerados, com a formação de pequenas ilhas na matriz polimérica, como cita a literatura (AWASTHI et al., 2011; MICHELI et al., 2014; GIORCELLI et al., 2015; IFEANY et al., 2014).

A Figura 4.4 mostra micrografias obtidas por MEV, representativas das amostras de NTC-B e NTC-K em resina epóxi, nas concentrações processadas de 0,1; 0,5 e 1,0%, em massa. Estas imagens foram obtidas com o aumento de 15.000 vezes. A Figura 4.4(a,b,c) representa os nanocompósitos de NTC-B/resina epóxi. E as micrografias da Figura 4.4(d,e,f) são representativas das amostras de compósitos com os NTC-K. As micrografias das formulações contendo 1,5 e 2,0% (m/m) de NTC-B não são apresentadas por serem muito semelhantes às observadas na Figura 4.4(c).

A análise das imagens da Figura 4.4 mostra, de maneira geral, a formação de aglomerados de NTCs na resina epóxi, semelhantes a ilhas, tendo os nanofilamentos interconectados. Este comportamento é atribuído à dificuldade da dispersão destas nanocargas na matriz polimérica, como descreve a literatura (RAHMAT e HUBERT, 2011; CHE et al., 2014; NWIGBOJI et al., 2015). A dificuldade de dispersão dos NTCs na matriz polimérica é acentuada pelo fato dos dois tipos de NTCs estudados não serem funcionalizados, como mencionam os seus fornecedores (item. 3.1). Porém, no interior dos aglomerados observa-se que existe uma distribuição homogênea dos nanofilamentos. No caso do compósito com NTC-K observa-se a presença de mais regiões ricas em resina, mesmo em maiores concentrações de NTCs, sugerindo a formação de aglomerados mais compactos (Figura 4.4(d-e)).

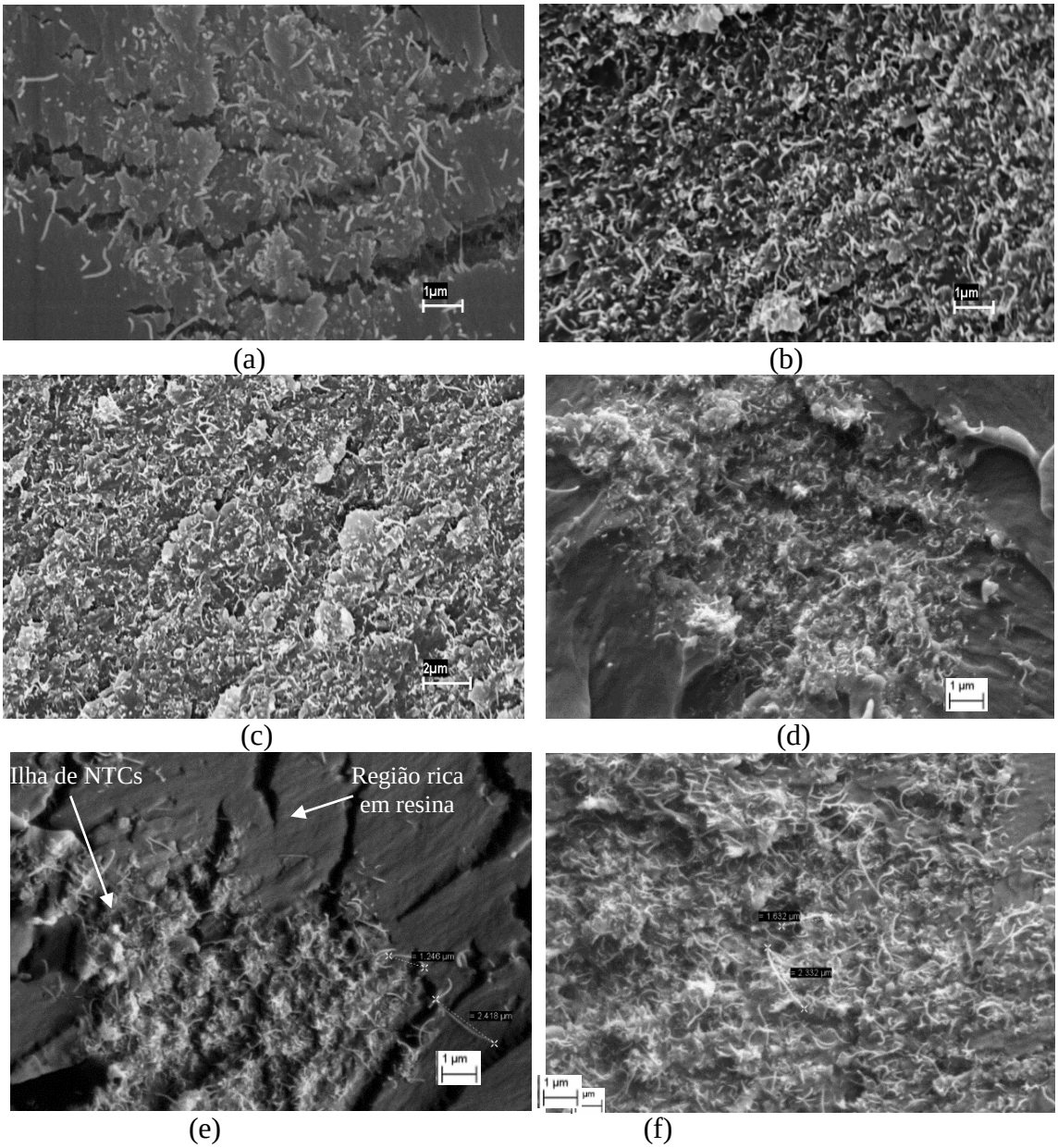



Figura 4.4 - MEV dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi nas diferentes amostras. NTC-B com (a) 0,1%; (b) 0,5% e (c) 1,0% e NTC-K com (d) 0,1%, (e) 0,5% e (f) 1,0%, respectivamente.

Apesar do trabalho cuidadoso com relação ao estabelecimento dos parâmetros de dispersão pelo uso da sonificação, observa-se a presença de aglomerados provocados, possivelmente, por um tempo muito curto de sonificação, o que prejudicou a obtenção de amostras mais homogêneas. A presença dos aglomerados formando ilhas é observada nas amostras com diferentes concentrações. Verifica-se, também, a interligação dos NTCs formando uma rede nas ilhas em todas as amostras. Esse tipo de estrutura mostra-se interessante, pois pode favorecer a interação da onda eletromagnética com o material

absorvedor, com o casamento de impedânicas da onda com o material, onde as regiões ricas em resina comportam-se como material transparente às micro-ondas, favorencendo a propagação da onda no material e as ilhas condutoras de NTCs interagem com o campo elétrico da onda, atenuando a radiação eletromangnética incidente, como cita a literatura (MICHELI et al., 2014; FOLGUERAS et al., 2010; FOLGUERAS, 2008).

### 4.2.3 Caracterização eletromagnética

Este item aborda a caracterização eletromagnética das amostras dos compósitos nanoestruturados de NTCs/resina epóxi. Inicialmente, tem-se a apresentação e discussão dos parâmetros de espalhamento S, obtidos experimentalmente. Estes parâmetros contêm informações sobre as propriedades de espalhamento das ondas eletromagnéticas, onde $S_{11}$ representa a energia refletida e $S_{21}$ a energia transmitida pelo material, conforme descrito no item 2.5. A partir desses parâmetros foram calculados os valores dos parâmetros complexos da permissividade elétrica e da permeabilidade magnética dos corpos de prova ensaiados, pelo uso do *software* 85071E (modelo de Nicolson-Ross), da Agilent Technologies (item 3.3.3), instalado no equipamento analisador de redes vetorial utilizado e, em seguida, foram calculadas as tangentes de perda (tan $\delta$). As amostras dos compósitos nanoestruturados apresentavam a espessura de 9,0 mm, como descrito no item 3.2. As amostras testadas são as apresentadas na Tabela 3.1. Em seguida, são apresentados os resultados de refletividade com placa das amostras de compósitos nanoestruturados processadas.

#### 4.2.3.1 Parâmetros S ($S_{11}$ e $S_{21}$)

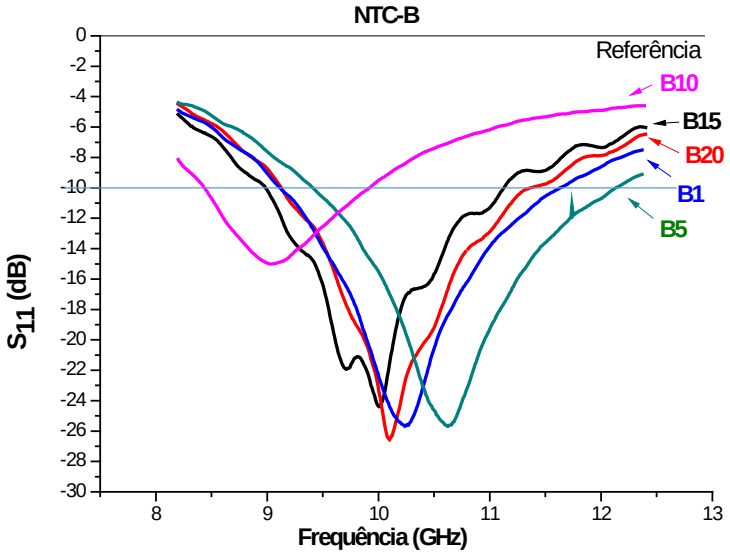
Quando a energia da onda eletromagnética incide sobre um material, a radiação na faixa de micro-ondas pode ter sua energia parcial ou totalmente refletida, absorvida ou transmitida, como foi apresentada na Figura 2.7. Na caracterização eletromagnética de materiais, os parâmetros S representam as energias da onda eletromagnética refletida e transmitida pelo material. Esses parâmetros contêm informações sobre as propriedades de espalhamento da onda no material (VERMA et al., 2015; THOMASSIN et al., 2014; SINGH et al., 2015; KONG et al., 2014; AL-SALEH, 2015; SONG et al., 2014; LIU et al., 2014; VALENTINI et al., 2015; CHEN et al., 2015; JOSEPH, JANARDHANAN e SEBASTIAN, 2014; CAO et al., 2010).

Para que uma onda eletromagnética atravesse a superfície do material absorvedor e se propague em seu interior, deve existir o casamento de impedâncias entre o espaço livre e a primeira superfície do material, onde a onda incide. A impedância representa a resistência que a onda encontra para penetrar, ou seja, se propagar para dentro do material. Assim, o valor da impedância da superfície do material absorvedor deve ser igual ou a mais próxima possível da impedância do espaço livre, para favorecer a propagação da onda em seu interior ($Z_0$ = 377 Ω) (DIAS, 2000; FOLGUERAS, 2005; BALANIS et al., 2014; AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2014).

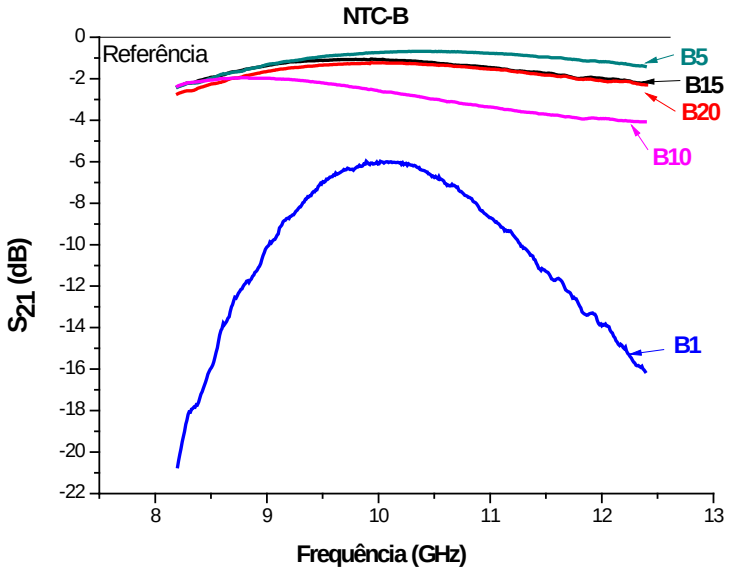
Quando a energia da onda penetra no material ocorre o fenômeno de interação onda-matéria, ao nível das estruturas molecular e eletrônica do material, resultando na transformação energia da onda eletromagnética em calor (NWIGBOJI et al., 2015; MICHELI et al., 2014). Na prática, os parâmetros de espalhamento mais citados são os relativos ao $S_{11}$ e ao $S_{21}$. O parâmetro $S_{11}$ representa o quanto da energia da onda incidente é refletida a partir do material. Quanto mais próximo o valor medido estiver de 0 dB, maior é o caráter refletor do material, ou seja, pouca ou nenhuma intensidade da onda foi atenuada ou transmitida no material. Quanto mais distante o valor medido estiver de 0 dB, menor é a energia que retorna à origem (receptora), a partir do material atingido pela onda incidente, ou seja, a onda foi atenuada.

O parâmetro $S_{21}$ representa a energia transmitida pelo material. Quanto mais próximo da referência (ar – material 100% transmissor, com 0 dB de atenuação) estiver o valor de $S_{21}$ medido, maior é a energia transmitida, ou seja, maior a energia que penetrou no material, irradiada a partir do emissor (também denominado de porta 1), que se propagou pelo material e foi transmitida para o receptor (porta 2) (S-PARAMETERS, 2015), como ilustram as Figuras 2.7, 2.8 e 2.9.

Os gráficos da Figura 4.5 apresentam as medidas dos parâmetros $S_{11}$ (reflexão a partir da superfície da amostra) e $S_{21}$ (energia transmitida), conforme ilustra a Figura 2.9, na faixa de frequências da banda X, para as amostras preparadas com os NTC-B, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, em massa. A Figura 4.5(a) mostra os gráficos do parâmetro $S_{11}$ (energia refletida). A análise desta figura indica que todos os compósitos nanoestruturados processados com os NTC-B apresentam bons valores de atenuação dentro da faixa de frequências da banda X. A Tabela 4.3 apresenta os valores de máximo de atenuação e sua frequência de ocorrência e a faixa de frequências em que a amostra atenua pelo menos -10 dB, ou seja, 90% da radiação incidente.




(a)




(b)

Figura 4.5 – Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$ e (b) $S_{21}$ na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz das amostras de compósitos NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, em massa.

Tabela 4.3 – Valores de atenuação mínima em dB, frequência de ocorrência da máxima atenuação e faixa de frequências com atenuação igual ou superior a 90%, obtidos a partir do parâmetro $S_{11}$, da amostra de NTC-B/resina epóxi.

| **Amostras** | **Frequência de máximo de atenuação (GHz)** | **Máximo de atenuação (dB/%)** | **Faixa de frequências com atenuação ≥ 90% (-10 dB)** |
|---|---|---|---|
| NTC-B1 | 10,2 | -26 (~99,8%) | 9,2 – 11,5 |
| NTC-B5 | 10,7 | -26 (~99,8%) | 9,5 – 12 |
| NTC-B10 | 8,9 | -15 (~96,8%) | 8,5 – 9,8 |
| NTC-B15 | 9,9 | -25 (~99,7%) | 9,0 – 11,0 |
| NTC-B20 | 10,1 | -26 (~99,8%) | 9,2 – 11,3 |

A análise das curvas da Figura 4.5(a) e da Tabela 4.3 mostra, de maneira geral, que a variação da concentração de NTCs no compósito alterou a intensidade da atenuação, como também, a frequência do máximo de atenuação. No entanto, essa variação foi pouco significativa, com exceção da amostra de compósito NTC-B10, que teve seu máximo de atenuação (96,8% ou -15 dB) em uma frequência mais baixa (8,9 GHz), que a observada para as outras amostras, que apresentaram valores máximos de atenuação em torno de 99,7%, entre 10 e 10,7 GHz.

As amostras de compósito contendo 0,1 e 0,5%, em massa, de NTC-B apresentam valores de $S_{11}$ de -26 dB, nas frequências de 10,2 GHz e 10,7 GHz, respectivamente. Quando a energia incide no absorvedor com 1,5 e 2,0% (m/m) de NTCs (NTC-B15 e NTC-B20, respectivamente), a energia refletida apresenta valores de, aproximadamente, -25 dB e -26 dB, nas frequências de 9,9 GHz e 10,1 GHz, respectivamente. Todas as amostras apresentam ressonância, comportamento este atribuído ao cancelamento de fases da onda ($\lambda/4$), favorecido pela espessura física dos corpos de prova utilizados nestas medidas (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1993; FOLGUERAS, 2005).

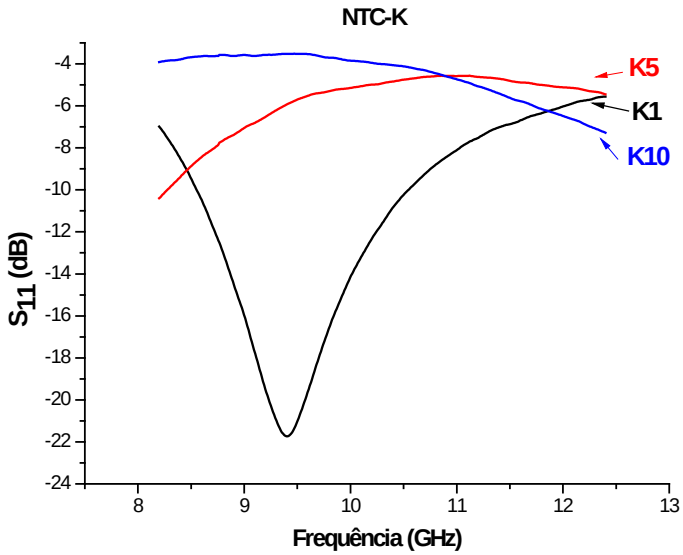
Os parâmetros $S_{21}$ tratam da energia transmitida no material, favorecida pelo casamento de impedâncias entre o espaço livre (ar) e o material. Esses valores apresentam o quanto da energia atravessa todo o material, sendo detectada no lado oposto da incidência da onda (ver ilustração na Figura 2.9). A partir desses valores de $S_{21}$ e dos dados de $S_{11}$ é possível avaliar o quanto da energia eletromagnética é atenuada propriamente no MARE. A Figura 4.5(b) mostra os valores das medidas dos parâmetros de transmissão, $S_{21}$, medidos nas amostras processadas com os NTC-B.

Os valores máximos de transmissão da onda eletromagnética irradiada na amostra NTC-B5 encontram-se entre -1 dB e -2 dB, que representam valores de atenuação em porcentagem de, aproximadamente, 21 a 37%, em praticamente toda faixa de frequências estudada. Já a amostra NTC-B10 apresenta valores entre -2 dB e -4 dB, ou seja, de ~37% a 60% de atenuação, em toda faixa de frequências da banda X. Os compósitos com concentrações de 1,5 e 2,0% em massa de NTC-B apresentam valores do parâmetro de transmissão $S_{21}$, que variam de -1,6 até -2,1 dB, que representam valores de atenuação de, aproximadamente, 25 a 37% para a amostra NTC-B15. Já o compósito NTC-B20 atenuou de -1,2 a -2,2 dB (de 21 a 38% de atenuação) na faixa de frequências da banda X.

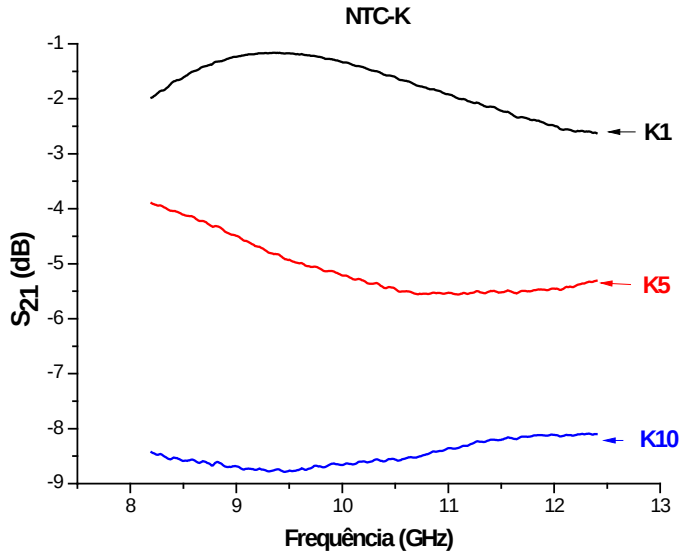
A amostra NTC-B1 apresenta uma menor transmissão, marcada no início da faixa de frequências estudada, 8,2 GHz, de -21 dB, aumentando gradativamente até -6 dB e permanecendo neste valor na faixa de 9,5 até 10,4 GHz, diminuindo, em seguida, continuamente até -16 dB, em 12,4 GHz. Esses valores mostram que na concentração de 0,1% em massa de NTCs, a energia que se propagou para dentro da amostra de MARE foi parcialmente atenuada e não se transmitiu totalmente através do corpo de prova, de modo que fosse detectada no receptor da porta 2, do equipamento analisador de rede vetorial. Neste caso, por exemplo, em 8,2 GHz, cerca de -21 dB (99,2%) da energia não foi transmitida, sendo atenuada e transformada em calor no material.

A correlação desses resultados mostra que o incremento da concentração de NTCs nos compósitos nanoestruturados não significa, necessariamente, o aumento da atenuação da onda no absorvedor processado. Sendo que, o comportamento observado pode ser atribuído à dificuldade de se obter compósitos mais homogêneos com o aumento da concentração de NTCs na amostra, com a formação de ilhas na matriz de resina epóxi.

Os gráficos da Figura 4.6 apresentam as medidas dos parâmetros $S_{11}$ (reflexão a partir da superfície da amostra) e $S_{21}$ (energia transmitida), na banda X, para as amostras preparadas com os NTC-K, nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0%, em massa. A Figura 4.6(a) mostra os gráficos do parâmetro $S_{11}$ (energia refletida). A análise desta figura indica que todos compósitos nanoestruturados processados com os NTC-K comportam-se como MARE, sendo que, as amostras com 0,5 e 1,0% em massa de NTC-K são mais refletoras e a amostra com 0,1% apresenta uma ressonância com o máximo em 9,4 GHz, atenuando cerca de -24 dB, ou 99,4% da radiação incidente. Neste caso, observa-se uma ressonância favorecida pelo cancelamento de fases da onda. No caso da amostra NTC-K5 verifica-se a tendência de melhores resultados de atenuação em frequências abaixo de 8,2 GHz e para a amostra NTC-K10 observa-se a tendência de maiores valores de atenuação acima de 12,4 GHz.




(a)




(b)

Figura 4.6 – Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$ e (b) $S_{21}$ na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0%, em massa.

Os parâmetros $S_{21}$ da amostra de compósito nanoestruturado com os NTC-K são apresentados na Figura 4.6(b). Esta figura mostra que os valores das medidas dos parâmetros de transmissão, $S_{21}$, medidos nas amostras processadas com os NTC-K apresentam um decréscimo na transmissão com o aumento da concentração de NTCs no compósito. No caso do compósito NTC-K1/resina epóxi observa-se um decréscimo na transmissão em torno -1 dB a -2,5 dB, em toda a faixa de frequências (~21 a 40%). Já amostra NTC-K5 diminuiu ainda mais a transmissão com valores de -4 a -5,6 dB (~60 a 70%). E, finalmente, a amostra mais

concentrada, NTC-K10 teve a transmissão reduzida entre -8 e -8,6 dB (~84 a 86%), ou seja, em torno de 85%, da radiação incidente.

Estes valores decrescentes de transmissão, com o aumento da concentração de NTCs no compósito, podem ser atribuídos à distribuição dos NTCs na matriz de resina epóxi. Comparando-se esses resultados com as micrografias apresentadas na Figura 4.4(d,e,f), onde é observada a presença de ilhas de NTCs mais compactas rodeadas por regiões ricas em resina, pode-se considerar que a distribuição dessas ilhas é mais homogênea, favorecendo uma melhor interação dos NTC-K no compósito nanoestruturado com a radiação incidente. A comparação destes resultados com os obtidos para as amostras com os NTC-B sugerem que os aglomerados de NTC-K apresentam uma melhor distribuição na resina epóxi, do que os oriundos do NTC-B.

A partir dos valores de $S_{11}$ e $S_{21}$ e pelo uso da Equação 2.5, considerando-se a energia dissipada ($E_d$) tendendo a zero, calculou-se a energia absorvida ($E_a$) pelos materiais compósitos nanoestruturados preparados neste estudo. A partir deste procedimento foram obtidas as Figuras 4.7 e 4.8, tendo-se a variação de $E_a$ em função da frequência na banda X. A Figura 4.7 refere-se às amostras formuladas com o NTC-B e a Figura 4.8 com os NTC-K.

A análise da Figura 4.7 mostra que a amostra NTC-B1 é a que apresenta os maiores valores de energia absorvida (absorção intrínseca no material), com valores entre 67 e 84%. Já as amostras de compósitos com maiores concentrações de NTCs (0,5 a 2,0%, em massa) apresentam valores menos expressivos, variando entre 5 e 35%. A amostra NTC-B5 tem os valores de $E_a$ variando entre 5 e 16%. Seguida da amostra NTC-B10, com valores de $E_a$ variando entre 27 e 32%. Já as amostras mais concentradas, NTC-B15 e NTC-20, têm os valores de $E_a$ variando entre 12 e 25%.

A Figura 4.8, referente às curvas de energia absorvida em função da frequência das amostras de compósitos com os NTC-K, também mostra o comportamento de absorção intrínseca da onda incidente no material. No entanto, neste caso, verifica-se que o aumento da concentração de NTCs no compósito está atrelado à tendência de aumento de $E_a$. Tem-se para a amostra NTC-K1 valores de $E_a$ entre 18 e 22%. Já as amostras de compósitos com maiores concentrações, NTC-K5 e NTC-K10, apresentam valores de $E_a$ de 38 a 49% e de 42 a 65%, respectivamente. No caso da amostra NTC-K10, observa-se também o aumento da $E_a$ com o aumento da frequência.

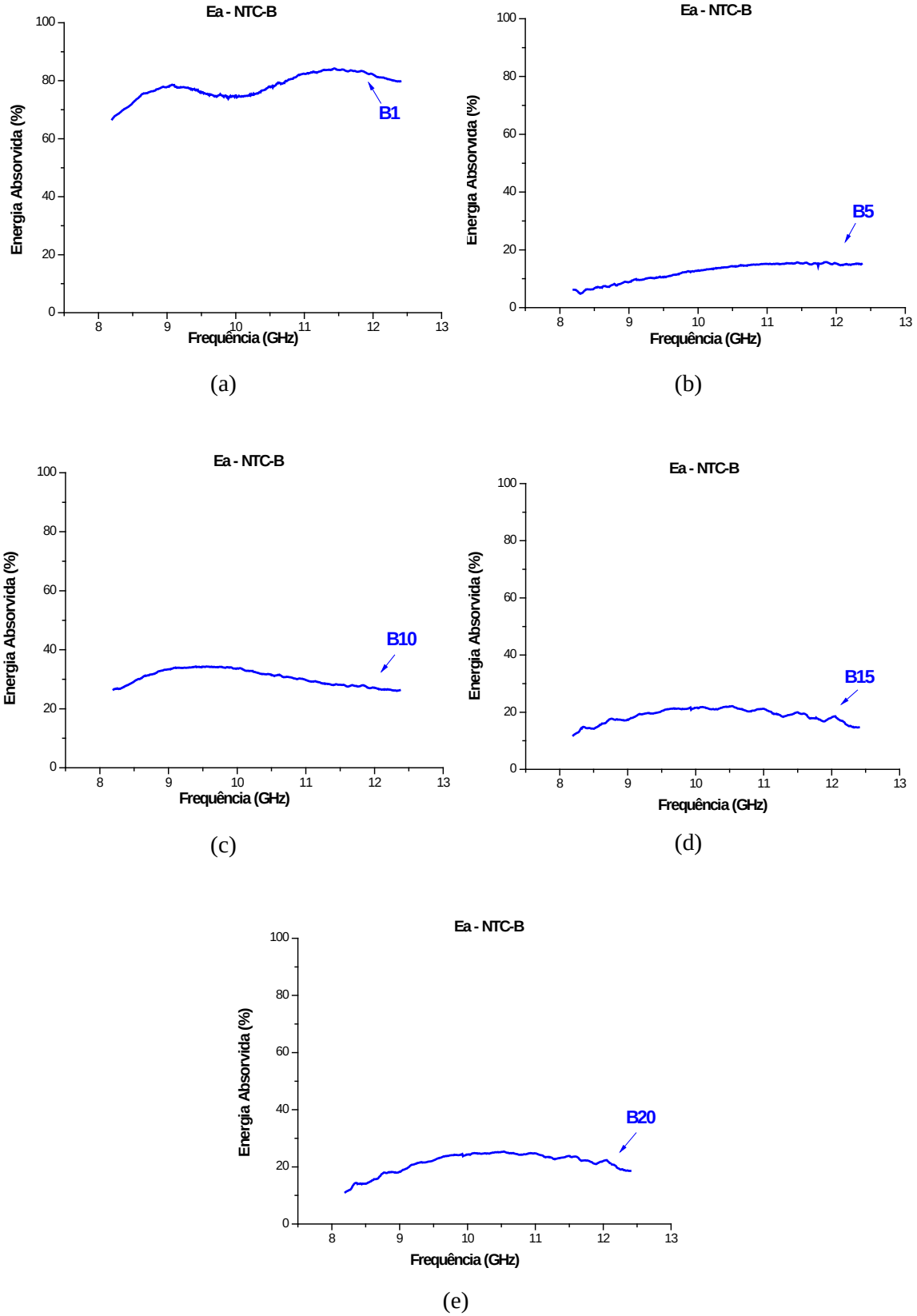



Figura 4.7 – Curvas de energia absorvida, $E_a$, em função da frequência das amostras de NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 1,5 e (e) 2,0%, em massa.

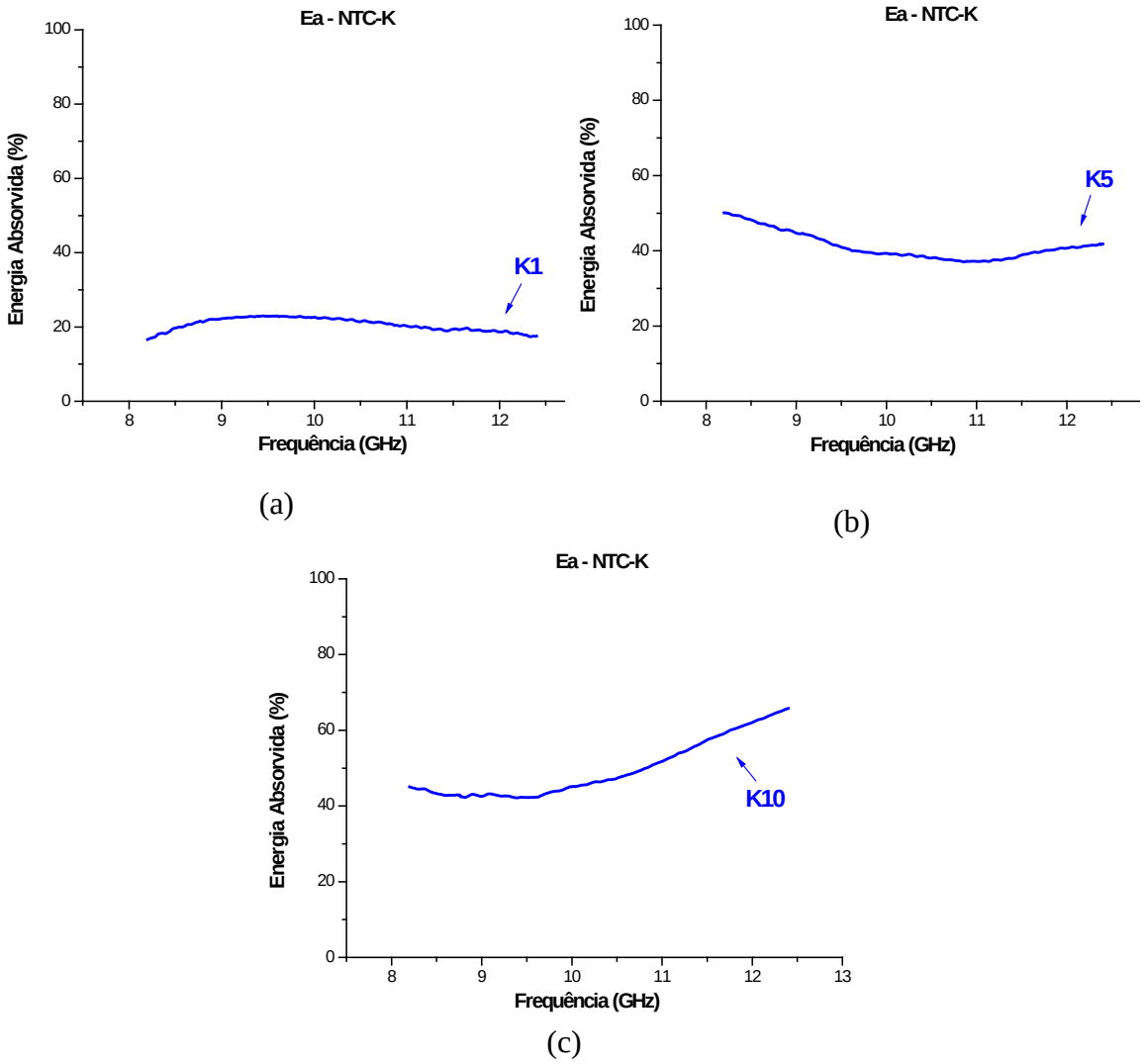



Figura 4.8 – Curvas de energia absorvida, $E_a$, em função da frequência das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1; (b) 0,5 e (c) 1,0%, em massa.

Estes resultados mostram que as amostras de compósitos nanoestruturados com NTCs preparadas apresentam-se como MARE, evidenciando que os mecanismos de atenuação ocorrem tanto por fenômenos físico-químicos, como físicos (cancelamento de fases da onda). Com relação à atenuação por mecanismo físico-químico, verifica-se a presença da absorção intrínseca da onda no material, evidenciada pelas curvas de $E_a$, favorecida por possíveis mecanismos de polarização e condutividade elétrica (HAYASHIDA e MATSUOKA, 2015; CHEN et al., 2015; VALENTINI et al., 2015; LIU et al., 2014; JOSEPH, JANARDHANAN e SEBASTIAN, 2014; LAN et al., 2014; ZHU et al., 2015). E, também, por efeitos físicos de cancelamento de fases da onda (efeito de $\lambda/4$) (NOHARA, 2005; PEREIRA, 2007; D'ALOIA

et al., 2014; EUN et al., 2015; THOMASSIN et al., 2013), observados nas ressonâncias apresentadas nas curvas de $S_{11}$ em função da frequência.

Os resultados de $E_a$ também mostram que a efetividade na absorção intrínseca não depende do volume de NTCs no material, pois amostras menos concentradas, por exemplo a amostra NTC-B1, apresenta o melhor desempenho na absorção de energia, em relação às outras formulações com maiores volumes de NTCs da mesma família. Observa-se, ainda, que o tipo de NTCs influencia no comportamento de absorção intrínseca da energia da onda, pois os dois tipos de NTCs, apesar de serem ambos de paredes múltiplas e não funcionalizados, como descrito no item 3.1, esses conferem desempenhos diferentes aos MARE processados. No presente estudo, a análise dos gráficos da Figura 4.8 mostra, de maneira geral, que os NTC-K apresentam os melhores resultados de $E_a$. A correlação destes resultados com os obtidos nas análises de DRX mostra que não necessariamente os NTCs mais bem ordenados (Tabela 4.1) são os que apresentam os compósitos nanoestruturados com melhor desempenho, mesmo porque a mistura desses na resina epóxi pode diminuir o arranjo estrutural dos nanofilamentos (Tabela 4.2). Um outro fator que deve ser considerado é a dispersão dos NTCs na matriz de resina, que pode favorecer ou não o casamento de impedânicas entre o espaço livre e a superfície do material.

#### 4.2.3.2 Permeabilidade magnética, permissividade elétrica e tangente de perda

Os valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética auxiliam no estudo e no entendimento dos mecanismos de perdas da onda eletromagnética no material. Somado a isto, o conhecimento desses parâmetros faz-se importante em estudos de predição de comportamentos de absorvedores de radiação eletromagnética e de proposição de MARE mais eficientes e eficazes, em faixas de frequências sintonizadas, com a redução de custos e de tempo de seu processamento. Estes valores são dependentes dos coeficientes de transmissão e reflexão, $S_{11}$ e $S_{21}$, respectivamente, obtidos no analisador de redes vetorial. A faixa de frequências de interesse e a natureza do material são condições importantes na escolha do método de medidas desses parâmetros (LIU et al., 2007; DENG e HAN, 2007; ZANG et al., 2014).

Vale ressaltar que, todas as medidas de permissividade elétrica e permeabilidade magnética apresentadas neste trabalho são relativas à permissividade elétrica no vácuo, onde $\varepsilon_0$ é igual a 8,854 x $10^{-12}$ $F.m^{-1}$ (KNOTT, SHAEFFER e TULEY, 1993; FOLGUERAS, 2005).

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam as curvas das medidas experimentais da permeabilidade magnética relativa com o componente de armazenamento simbolizado por μ’ e

o componente de perda por μ” e as tangentes de perda (tan $\delta_\mu$= μ”/μ’) dos compósitos poliméricos nanoestruturados com os NTC-B e NTC-K em resina epóxi, respectivamente. É possível observar que os valores dos componentes de perda, armazenamento e tan $\delta_\mu$ encontram-se aproximadamente constantes para estas amostras apresentadas. Neste caso, μ’ apresenta valores médios em torno de 1,0 em toda a faixa de frequências e μ” apresenta valores médios de 0,01. Os valores de tan $\delta_\mu$ são muito próximos dos valores de μ”, como resultado da relação entre os componentes de perda e de armazenamento, onde o valor de μ’ é próximo de 1. Assim, as curvas de μ” e de tan $\delta_\mu$ são praticamente sobrepostas.

O comportamento observado nestas figuras é esperado, sabendo-se que os NTCs são materiais dielétricos, onde os parâmetros complexos da permeabilidade magnética apresentam-se praticamente constantes com o aumento da frequência, com μ' ~1,0 e μ“ em torno de zero (NWIGBOJI et al., 2015; TANG et al., 2008; SU et al., 2015). A Tabela 4.4 apresenta os valores dos parâmetros complexos da permeabilidade magnética e da tangente de perdas extraídos das Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente, na frequência intermediária da banda X, qual seja, 10 GHz.

A comparação dos valores complexos da permeabilidade magnética da Tabela 4.4 não mostra variação significativa e nem tendência de comportamento entre as amostras preparadas com os dois diferentes NTCs e nem a influência das diferentes concentrações. A comparação dos valores de tan $\delta_\mu$ também não evidencia diferenças de comportamentos entre as amostras preparadas. Como já mencionado, esse comportamento já era esperado, devido às características dielétricas dos NTCs, sendo que valores mais altos de permeabilidade são característicos de materiais magnéticos.

Devido às baixas perdas magnéticas dos NTCs, alguns autores estudam o uso conjunto de partículas metálicas e óxidos de terras raras em absorvedores dielétricos com NTCs, a fim de proporcionar um aumento nos valores de permeabilidade, pois, segundo alguns estudos, a perda magnética somada à perda dielétrica dos NTCs promove melhores resultados nos materiais absorvedores de micro-ondas (LIU et al., 2008; LU et al., 2014; WEI et al., 2015). Muitos desses estudos buscam não somente o incremento da perda magnética, mas também ampliar a faixa de frequências de atenuação, tornando-os absorvedores do tipo banda larga (ZHAO et al., 2014).

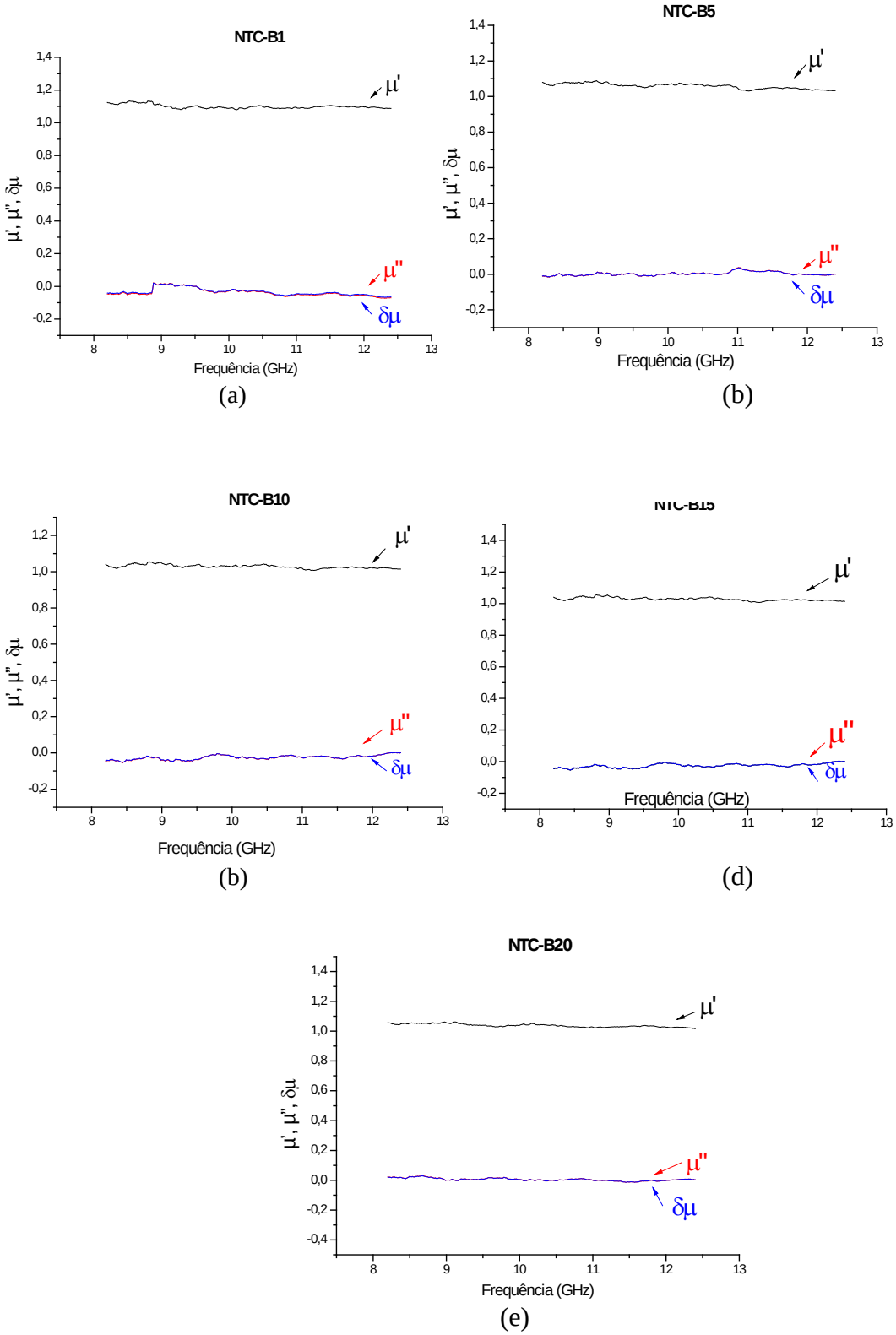



Figura 4.9 – Medidas de permeabilidade magnética relativa, (μ', μ'') e tan $\delta_\mu$, em função da frequência das amostras de NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, (d) 1,5% e (e) 2,0%, em massa.

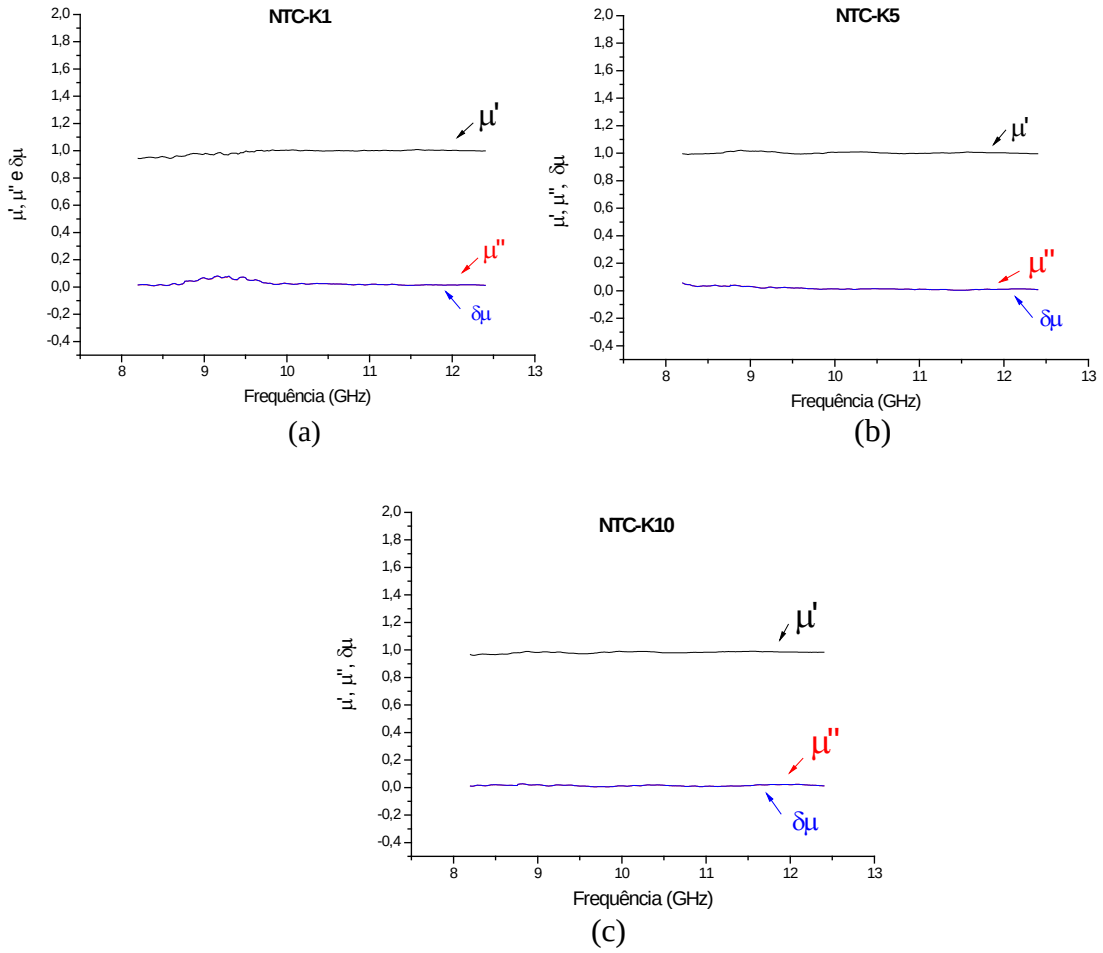



Figura 4.10 – Medidas de permeabilidade magnética relativa, (μ', μ'') e tan $\delta_\mu$, em função da frequência das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, em massa.

Tabela 4.4 – Valores de permeabilidade magnética relativa (μ' e μ'') e tan $\delta_\mu$ dos compósitos nanoestruturados NTC-B e NTC-K em resina epóxi, na frequência de 10 GHz.

| **Amostras** | **μ'** | **μ''** | **tan $\delta_\mu$** |
|---|---|---|---|
| NTC-B1 | 1,0889 | 0,0270 | 0,0248 |
| NTC-B5 | 1,0673 | 0,0031 | 0,0029 |
| NTC-B10 | 0,9927 | 0,0460 | 0,0431 |
| NTC-B15 | 1,0293 | 0,0199 | 0,0193 |
| NTC-B20 | 1,0412 | 0,0040 | 0,0038 |
| NTC-K1 | 1,0030 | 0,0247 | 0,0246 |
| NTC-K5 | 1,0062 | 0,0137 | 0,0136 |
| NTC-K10 | 0,9882 | 0,0126 | 0,0128 |

Quando um campo eletromagnético se propaga em um material com perdas dielétricas, dois tipos de correntes elétricas podem ocorrer, quais sejam, correntes de deslocamento e correntes de condução (GIORCELLI et al., 2015; MOHIT, GUPTA e ROUT, 2014; TAO et al., 2015; MICHELI et al., 2014; GIORCELLI et al., 2015; CAMPOS, 2015). Esse fenômeno está ligado à permissividade elétrica, que descreve a interação do material com o campo elétrico da onda (AGILENT TECHNOLOGIES, 2006).

A permissividade complexa consiste em uma parte real, ε', que representa o armazenamento da energia a partir de um campo elétrico e uma parte imaginária, ε", que representa a dissipação da energia armazenada. A parte real da permissividade descreve o efeito da polarização, que ocorre devido às correntes de deslocamento, interações com as cargas compartilhadas. Já a parte imaginária da permissividade, ε", descreve os efeitos relativos às correntes de condução, proporcionadas pelo aumento de cargas livres e pela perda de energia (GIORCELLI et al., 2015; Al-GHAMDI et al., 2012; DAS et al., 2014; CAMPOS, 2015). O componente imaginário da permissividade relativa, ε", é sempre maior que zero e, geralmente, muito menor que ε' e inclui tanto os efeitos da perda dielétrica, como da condutividade elétrica (MENÉNDEZ et al., 2010).

A constante dielétrica, ε', determina o quanto da energia eletromagnética incidente é armazenada; enquanto que, ε", fator de perda dielétrica, mede a dissipação de energia elétrica na forma de calor no interior do material (MENÉNDEZ et al., 2010; ZHANG et al., 2013).

Para uma boa atenuação da energia de micro-ondas é necessário atingir uma adequada combinação dos componentes de armazenamento e de perdas. Assim, espera-se um valor moderado de ε' combinado com elevados valores de ε", tendo como consequência, elevados valores de tan $\delta_\varepsilon$, com a conversão da energia das micro-ondas em energia térmica (MENÉNDEZ et al., 2010; ZHANG et al., 2013; DAS et al., 2014).

As medidas dos componentes real e imaginário da permissividade elétrica relativa e da tangente de perdas tan $\delta_\varepsilon$ das amostras preparadas com os NTC-B em resina epóxi são apresentadas nos gráficos da Figura 4.11. A análise dos gráficos desta figura mostra que as diferentes concentrações de NTCs nas amostras apresentam diferentes valores de permissividade elétrica. O compósito nanoestruturado contendo 0,1% em massa de NTCs (Figura 4.11(a)) apresenta valores de ε' entre 4,1 e 4,3 ao longo de toda a faixa de frequências (8,2 a 12,4 GHz). Já os valores de ε" variam entre 0,5 e 0,9, em toda a faixa de frequências. Os valores de tan $\delta_\varepsilon$ variam em torno de 0,1 a 0,2.

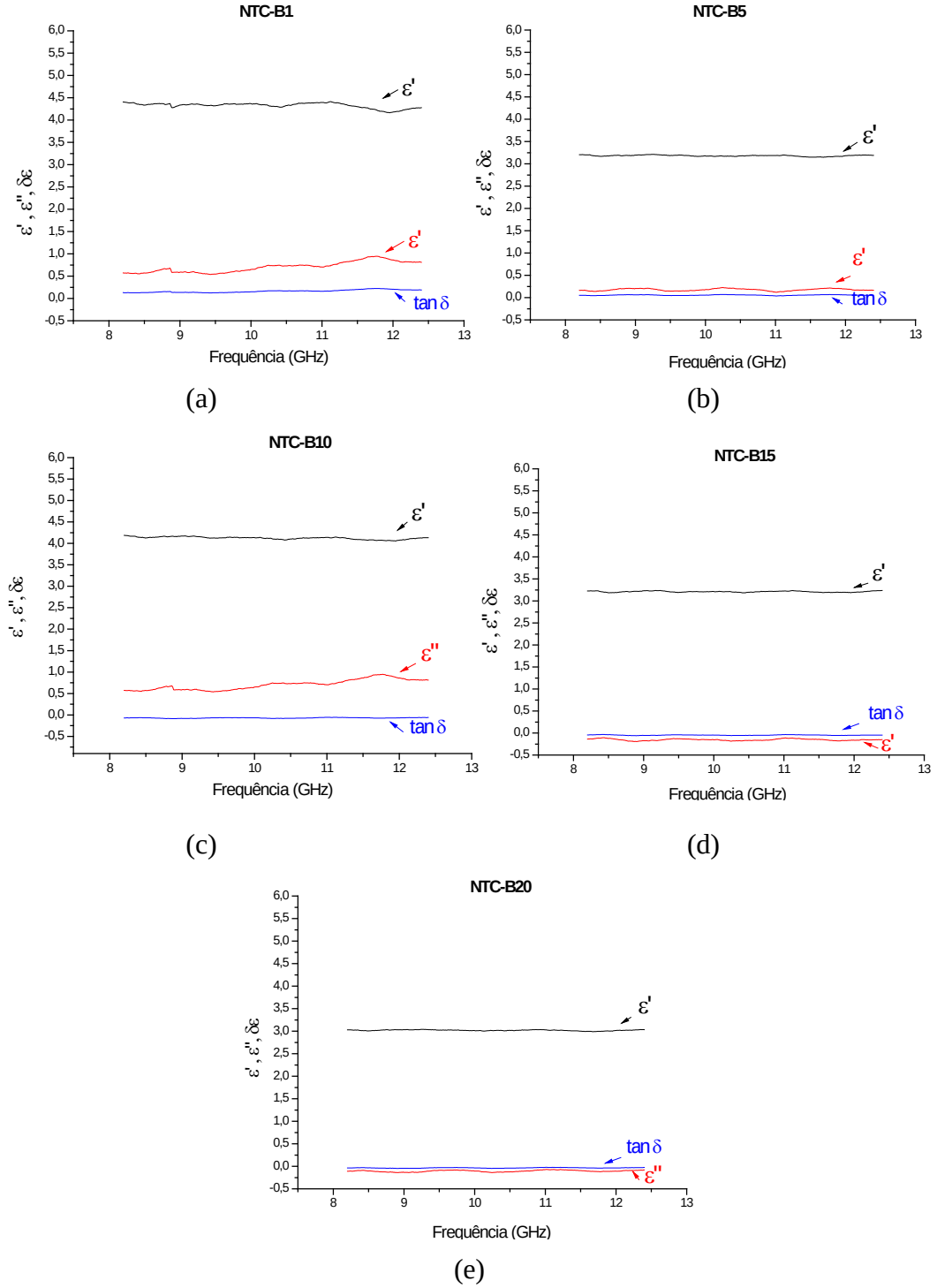



Figura 4.11 – Curvas dos parâmetros complexos da permissividade elétrica relativa (ε' e ε'') e de tan $\delta_\varepsilon$ em função da frequência das amostras de NTC-B/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, (d) 1,5% e (e) 2,0%, em massa.

O aumento de concentração de NTC-B nas amostras para 0,5% em massa (Figura 4.11(b)) mostra o decréscimo dos valores de ε', ε'' e tan $\delta_\varepsilon$, com valores médios de 3,1; 0,2 e 0,06, respectivamente, considerando os valores obtidos em toda faixa de frequências avaliada.

Quando a concentração de NTCs é aumentada para 1,0% em massa (Figura 4.11(c)) na amostra de compósito, ε' apresenta valores médios em torno de 4,1 em toda a faixa de frequências estudada. Neste caso, os valores de ε" variam em torno de 0,5 em 8,5 GHz com um pequeno aumento para 0,9 em 11,6 GHz e tan $\delta_\varepsilon$ médio de 0,01 em toda faixa de frequências. O absorvedor com 1,5% em massa de NTCs (Figura 4.11(d)) apresenta uma valor médio de 3,2 para ε', de 0,1 para ε" e de 0,05 para tan $\delta_\varepsilon$, em toda a faixa de frequências estudada. E, as amostras com 2,0% em massa de NTCs (Figura 4.11(e)) apresentam valores médios de ε' de 3,0 em toda a faixa de frequências, ε" igual a 0,1 e tan $\delta_\varepsilon$ igual a 0,01. A Tabela 4.5 apresenta os valores dos parâmetros complexos da permissividade elétrica e de tangente de perda da permissividade, em 10 GHz, para esta família de compósitos nanoestruturados.

A análise da Tabela 4.5 mostra que os valores de ε', ε" e tan $\delta_\varepsilon$ para a amostra com 1% em massa de NTC-B são os mais elevados das amostras analisadas para esta família de compósitos nanoestruturados. Estes resultados são concordantes com o comportamento observado na curva de $E_a$, da Figura 4.7(a), onde a formulação de compósito nanoestruturado com 0,1% de NTC-B apresenta a maior porcentagem de energia absorvida. Este resultado indica que esta amostra apresenta uma boa conectividade entre os nanofilamentos de carbono, que resulta em um bom desempenho destas amostras como absorvedor de micro-ondas.

As outras amostras de compósitos com a concentração de NTC-B variando entre 0,5 e 20%, em massa, apresentam, de maneira não esperada, menores valores dos parâmetros complexos da permissividade e também de tangente de perda. No caso da tangente de perda observa-se a tendência de decréscimo deste valor com o aumento da concentração de NTCs na amostra. Este resultado indica que o aumento da concentração de NTCs na amostra desfavoreceu a sua homogeneização na resina epóxi e a conexão entre os filamentos de NTCs. De maneira esperada, esses resultados são concordantes com os parâmetros S discutidos anteriormente.

De acordo com a equação da permissividade elétrica (Equação 2.4), o componente de perda, ε'', está relacionado com a condutividade elétrica do material (MENÉNDEZ et al., 2010; ZHANG et al., 2013). Como as amostras de NTC-B/resina epóxi mostram o decréscimo de ε'', pode-se inferir que a perda por transporte de cargas (corrente elétrica) está desfavorecida nestas amostras.

Nesse sentido, vale mencionar que alguns pesquisadores não acreditam que haja uma relação científica entre os valores de atenuação e de condutividade elétrica do compósito polimérico, porque a condutividade requer conectividade e a absorção não (SUNDARARAJ e AL-SALEH, 2009). Esses autores concluem que condutividade e conectividade são fatores

importantes para a produção de um compósito absorvedor de micro-ondas, mas necessita-se de mais pesquisa para entender a relação entre condutividade elétrica e eficiência de um compósito absorvedor de micro-ondas. Assim, outros fatores, além da condutividade elétrica do compósito, são fatores importantes na atenuação de micro-ondas, podendo-se citar a concentração do aditivo, a condutividade intrínseca do compósito, dispersão, distribuição, orientação e a espessura do material (YANG et al., 2005; CHUNG, 2001; PINTO, 2014).

A Figura 4.12 apresenta os gráficos dos componentes complexos da permissividade elétrica, ε' e ε", e da tangende de perda, tan $\delta_\varepsilon$ das amostras processadas com os NTC-K, nas concentrações de 0,1% (Figura 4.12(a)), 0,5 % (Figura 4.12(b)) e 1,0% (Figura 4.12(c)). A análise desta figura mostra o aumento do componente de armazenamento com o aumento da concentração de NTCs na amostra, variando de 3,2360 a 6,2745 (Tabela 4.5). No entanto, os valores dos componentes de perda apresentam-se negativos, comportamento esse não esperado.

Zhang et al., 2015, discutem em seu trabalho valores negativos de ε' de filmes de NTCs alinhados por tensão mecânica, associando o valor negativo de ε' ao alinhamento dos NTCs, correlacionando este comportamento à característica de metamateriais, que apresentam índices de refração negativos. No entanto, esses autores não apresentam comentários sobre valores negativos de ε". De acordo com a Equação 2.4 ($\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$) da permissividade elétrica, o sinal negativo do componente imaginário significa perdas. No caso da medida experimental já apresentar o sinal negativo, quando este é inserido na Equação 2.4, ele passará a representar ganhos e não perdas. Assim, a determinação experimental de valores negativos de ε" gera muitas discussões e ainda não existe um consenso entre os pesquisadores sobre sua validade e seu significado físico (ANNINO e CASSETTARI, 2003; MARKEL, 2015; ROTWELL e CLOUD, 2009).

A obtenção experimental de valores negativos de ε" para os compósitos com NTC-K pode também indicar possíveis problemas na caracterização eletromagnética, apesar de todos os cuidados com a preparação dos corpos de prova e com a planeza das amostras. Assim, de modo a não introduzir nenhum erro de conceito na utilização de ε" na discussão dos resultados obtidos experimentalmente neste estudo, estes valores não são considerados nos cálculos da tan $\delta_\varepsilon$ e nem no trabalho das simulações de predição de comportamento de MARE. A correlação de todas estas informações mostra a necessidade de mais investigações neste assunto.

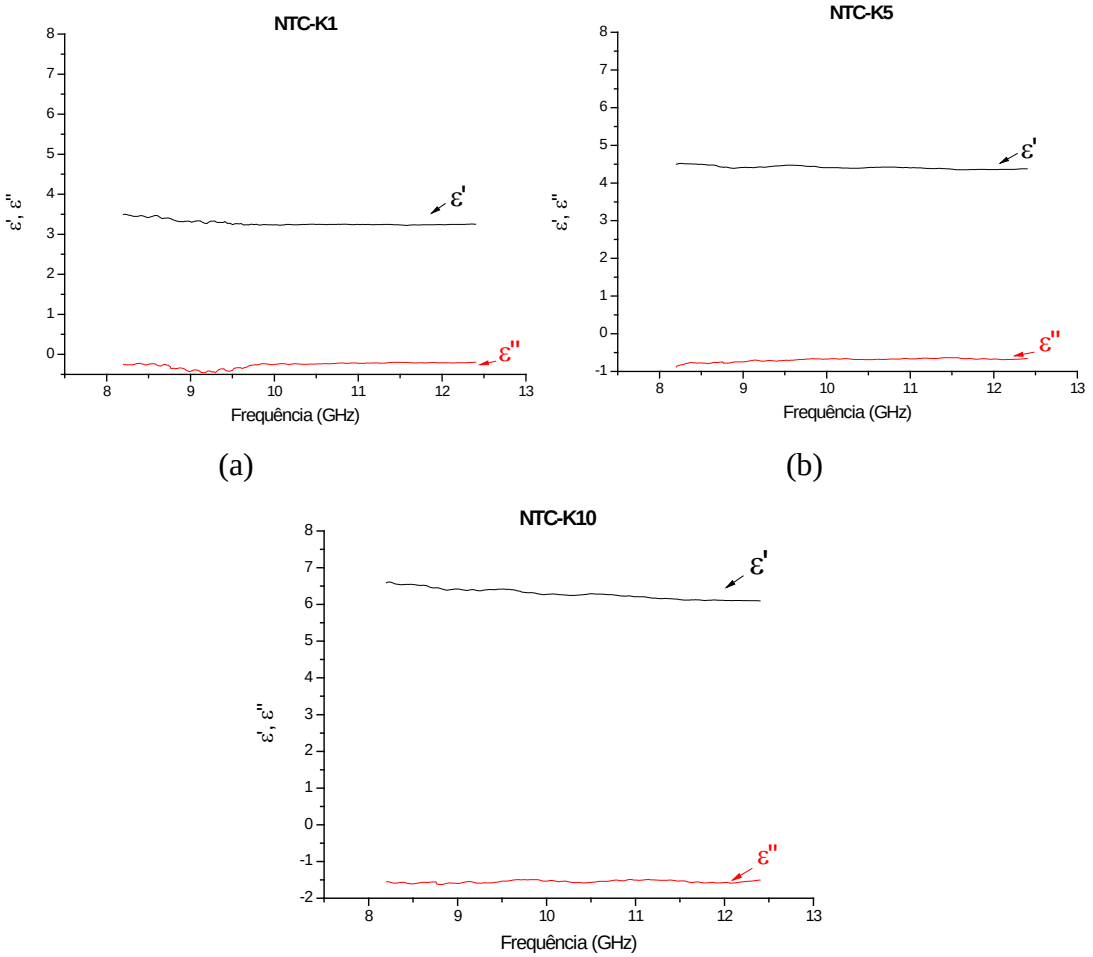



Figura 4.12 – Curvas dos parâmetros complexos da permissividade elétrica relativa (ε' e ε'') em função da frequência das amostras de NTC-K/resina epóxi, nas concentrações de (a) 0,1%, (b) 0,5%, (c) 1,0%, em massa.

O desempenho de um material dielétrico como absorvedor de micro-ondas depende da sua carga de polarização iônica, do deslocamento eletrônico e da sua orientação espacial. NTCs em uma matriz polimérica contribuem para efeitos de relaxamento e polarização interfacial, favorecendo a perda da energia eletromagnética (FARUKH, SINGH e DHAWAN, 2015; QING et al., 2014). Sem esquecer que, a constante dielétrica de compósitos com NTCs depende da frequência de medida e de sua dispersão na matriz polimérica. Na presença do campo elétrico, as cargas se movimentam na estrutura dos NTCs em direção do campo elétrico e se acumulam na interface, transmitindo os momentos de dipolos para os agregados isolados. A polarização interfacial dos materiais absorvedores com NTCs de paredes múltiplas provoca uma dependência das propriedades dielétricas em alta frequência, sendo afetadas, geralmente, pela

concentração e características dos NTCs (RISI et al., 2015). Alguns pesquisadores (FARUKH, SINGH e DHAWAN, 2015; QING et al., 2014; ZHANG et al., 2013 e ZHAO et al., 2014) adicionaram cargas condutoras, como partículas metálicas, ferritas, materiais cerâmicos, polímeros condutores, em amostras de materiais absorvedores para auxiliar no aumento de ε', pois segundo estudos, a adição dessas cargas melhoram/aumentam a condutividade elétrica, melhorando a dispersão dos NTCs, formando uma interface entre os NTCs e a matriz polimérica, melhorando, como consequência, o relaxamento da polarização.

Tabela 4.5 – Valores de permissividade elétrica real e imaginária (ε' e ε") e tan $\delta_\varepsilon$ dos compósitos nanoestruturados com NTC-B e NTC-K em resina epóxi, na frequência de 10 GHz.

| **Amostras** | **ε'** | **ε"** | **tan $\delta_\varepsilon$** |
|---|---|---|---|
| NTC-B1 | 4,3616 | 0,6584 | 0,1543 |
| NTC-B5 | 3,1756 | 0,1807 | 0,0610 |
| NTC-B10 | 4,1342 | 0,6491 | 0,0105 |
| NTC-B15 | 3,2092 | 0,1164 | 0,0546 |
| NTC-B20 | 3,0130 | 0,1029 | 0,0012 |
| NTC-K1 | 3,2360 | -0,2105 | -- |
| NTC-K5 | 4,4092 | -0,6715 | -- |
| NTC-K10 | 6,2745 | -1,5317 | -- |

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 4.5, observa-se que o aumento da concentração de NTC-B nos compósitos não influenciou o aumento dos valores da permissividade real, como se esperaria. Já o aumento da concentração dos NTC-K mostrou um aumento gradativo de ε'.

A polarização interfacial dos MARE com NTC de paredes múltiplas é, geralmente, afetada pelas características estruturais dos NTCs. Segundo alguns pesquisadores (ZHAO et al., 2014), ângulos diedros (três faces formando um ângulo reto) podem ser formados no interior do empilhamento das camadas grafíticas, os quais podem favorecer múltiplas reflexões da onda eletromagnética. Esse processo de múltiplas reflexões prolonga o percurso da propagação da onda eletromagnética no material, favorecendo a perda de energia. Conforme visto no item 4.1.2, a difração de raios X dos NTC-K apresenta um menor empilhamento de camadas ($L_c$ = 26,9 Å) em relação aos NTC-B ($L_c$ = 32,2 Å), o que pode favorecer uma maior formação de ângulos diedros nos compósitos com os NTC-K.

A condutividade elétrica é considerada um fator significativo na permissividade elétrica e pode ser atribuída à rede criada pelos agregados formados pelos NTCs (ZHANG, et al., 2014).

Um menor ordenamento pode ser observado na Figura 4.3 e na Tabela 4.2, no item 4.2.1, que sugere um menor ordenamento dos NTCs no compósito com a resina epóxi. Esse menor ordenamento sugere uma boa interação com a resina epóxi, melhorando, consequentemente, a interface entre os componentes e também a polarização interfacial e, assim, a perda da energia da onda no material, em concordância com a literatura (CHE, et al., 2015; SUNG et al., 2011; NWIGBOJI et al., 2015). No presente estudo, não foi possível medir a condutividade elétrica dos compósitos preparados, segere-se que esse comportamento resulta pelo fato de predominar o caráter isolante da resina epóxi; sugere-se também, que a formação dos aglomerados não permitiram que os NTCs atingissem o limite de percolação elétrico.

No caso particular dos compósitos nanoestruturados com NTC-K, o comportamento observado é concordante com o descrito na literatura por alguns autores, que citam que o volume da carga dos centros absorvedores influencia a permissividade elétrica complexa do compósito resultante (KONG et al., 2014; USANOV, SKRIPAL e ROMANOV, 2014; SING et al., 2014). Essa literatura também cita que a concentração dos NTCs tem efeito significativo no limite de percolação elétrica do compósito, que por sua vez é influenciado pela densidade da matriz polimérica. Esses autores consideram também que o aumento da permissividade elétrica tem influência no aumento da condutividade elétrica do material absorvedor processado. Tensão superficial, cristalinidade, polaridade e massa molar da matriz polimérica são fatores que afetam o limite de percolação dos NTCs na resina. Citam também que, uma elevada fração mássica de centros absorvedores (NTCs) pode comprometer o acerto de impedâncias do compósito resultante, prejudicando a utilização do compósito preparado como MARE.

#### 4.2.3.3 Medidas de refletividade com placa

A refletividade com placa é definida como a redução da potência refletida por um material absorvedor posicionado sobre uma placa metálica. Assim, essa redução na reflexão é comparada com a de um refletor perfeito, no caso uma placa metálica de alumínio, considerada um material 100% refletor, atenuando 0 dB (MICHELI et al., 2014).

Como já mencionado neste texto, um material absorvedor ideal deve satisfazer a duas condições. Primeiro, o acerto da impedância entre o espaço livre e a superfície do material, para reduzir as múltiplas reflexões da onda eletromagnética incidente. E, segundo, os materiais absorvedores devem absorver o máximo de intensidade da onda eletromagnética incidente, tendo que apresentar para isto, grandes perdas dielétricas e/ou magnéticas. Dessa forma,

precisam apresentar valores de permissividade elétrica e permeabilidade magnética adequados (SU et al., 2015; PANWAR; AGARWAL e SINGH, 2014; AGILENT TECHNOLOGIES, 2006; FOLGUERAS, ALVES e REZENDE, 2014; ZANG et al., 2014).

Os NTCs são materiais dielétricos e, como já apresentado (item 4.2.3.2), assumem valores de permeabilidade magnética típicos dessa classe de materiais (μ' = 1 e μ" em torno de zero) (PINTO, 2014). No entanto, essas nanocargas se apresentam como centros absorvedores promissores, pois promovem perdas da energia da onda eletromagnética pelo efeito de polarização e condutividade elétrica na matriz polimérica, conforme cita a literatura (SING et al., 2014; RISI et al., 2015; FARUKH; SINGH e DHAWAN, 2015; QING et al., 2014; FAN et al., 2006; PANWARA; AGARWALA e SINGH, 2015), favorecendo a propagação da onda no compósito e o desempenho do MARE na atenuação da onda eletromagnética incidente (YAN et al., 2014; SING et al., 2014).

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram as curvas relacionadas com a refletividade com placa dos compósitos preparados neste estudo, avaliados em guia de onda pela técnica da linha de transmissão. Todas as amostras avaliadas experimentalmente apresentavam 9 mm de espessura. A linha preta, localizada em 0 dB, corresponde à avaliação do material de referência, isto é, a matriz polimérica de resina epóxi 'pura', ou seja, sem a adição do centro absorvedor (NTCs), posicionada sobre uma placa de alumínio. A análise desta figura mostra que as curvas de refletividade da placa metálica e da placa metálica mais a amostra de resina epóxi são coincidentes, indicando que a referida matriz polimérica utilizada neste estudo é transparente às micro-ondas, não interferindo, assim, no comportamento dos NTCs estudados.

Observando-se a Figura 4.13, é possível verificar que, as amostras de compósitos processados com os NTC-B, na espessura de 9,0 mm, apresentam baixos valores de atenuação da onda eletromagnética na faixa de frequências da banda X. Os compósitos NTC-B1, NTC-B5, NTC-B15 e NTC-B20 apresentam valores de refletividade entre -1 dB e -1,5 dB, em toda a faixa de frequências avaliada. Já o absorvedor NTC-B10 apresenta um comportamento de ressonância no final da faixa de frequências estudada, em 12,4 GHz, atingindo um valor de atenuação de -7 dB, ou 80% de atenuação da onda incidente. Observa-se na curva apresentada, que o compósito NTC-B10/resina epóxi apresenta um melhor comportamento na atenuação da onda eletromagnética incidente em faixas de frequências superiores a 12,4 GHz, em concordância com a literatura (FARUKH; SINGH e DHAWAN, 2015; QING et al., 2014; RISI et al., 2015).

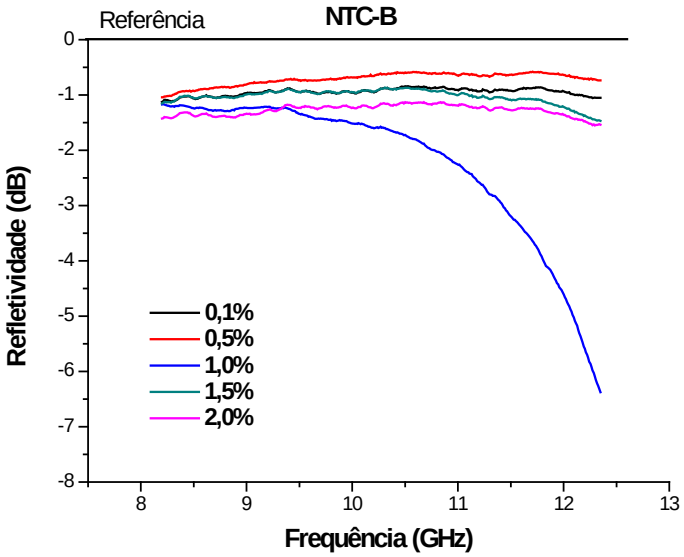



Figura 4.13 – Curvas de refletividade com placa das amostras de compósitos nanoestruturados com os NTC-B, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%, em massa, em resina epóxi, com 9 mm de espessura.

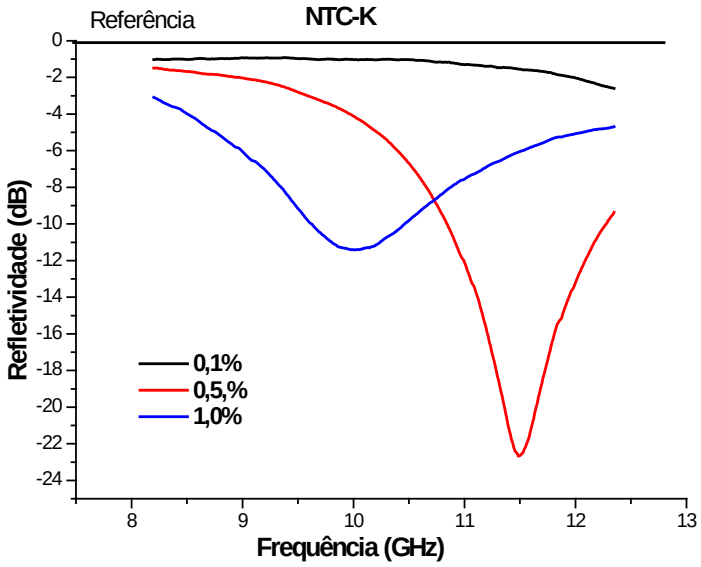



Figura 4.14 – Curvas de refletividade com placa das amostras de compósitos nanoestruturados com os NTC-K, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0%, em massa, em resina epóxi, com 9 mm de espessura.

A Figura 4.14 apresenta as curvas de refletividade das amostras de compósitos nanoestruturados com os NTC-K. Os valores de refletividade com placa medidos mostram a

atenuação da radiação da onda eletromagnética incidente com valores máximos de -25 dB e -10 dB, para as formulações com 0,5 e 1,0% de NTC-K, em massa, respectivamente. Esses valores medidos indicam que a onda eletromagnética incidente no material foi absorvida em torno de 99,7% e 90%, nas frequências de 11 GHz e 9,5 GHz, respectivamente. O compósito com 0,1% em massa de NTC-K apresenta um máximo de -3 dB, em 12,2 GHz, que correspondente a 50% de atenuação da onda incidente. O comportamento da curva referente ao compósito com a concentração de 0,1% em massa de NTC-K indica que o referido compósito apresenta a tendência de melhor desempenho na atenuação da onda incidente em frequências superiores a 12,4 GHz. Essa tendência é relatada na literatura (SAVI et al., 2014; SUN et al., 2011; LIU et al., 2014).

Outra característica interessante observada nos compósitos com 0,5 e 1,0% em massa de NTC-K, é que esses se comportam como absorvedores ressonantes, ou seja, do tipo banda estreita, apresentando picos de ressonância em 11 GHz e 9,5 GHz, respectivamente. Esse comportamento evidencia a perda da radiação por cancelamento de fases da onda (efeito de $\lambda/4$) (D'ALOIA et al., 2014; EUN et al., 2015; THOMASSIN et al., 2013), somado ao efeito da absorção intrínseca, como mostram as curvas de $E_a$ da Figura 4.8.

Os MARE processados com 0,5% em massa de NTC-K em sua formulação mostram um aumento elevado de atenuação da onda eletromagnética em relação à amostra com 1,0% em massa de NTCs, em concordância com o comportamento observado na Figura 4.8(b)), com relação à energia atenuada no material. Este comportamento é atribuído à uma combinação adequada das impedâncias do meio onde a onda se propaga (espaço livre) e a primeira superfície do material. Combinação essa que promoveu o casamento de impedâncias dos meios, favorecendo a propagação da onda no material e a sua atenuação, somado ao efeito da espessura do corpo de prova, que promoveu o cancelamento de fases, em concordância com a literatura (D'ALOIA et al., 2014; EUN et al., 2015; THOMASSIN et al., 2013). Formulações diferentes levam a diferentes valores de impedância, que pode ou não favorecer a atenuação da radiação eletromagnética incidente, conforme cita a literatura (FOLGUERAS et al., 2010; FOLGUERAS, 2008). A literatura também menciona que uma boa interface entre os NTCs e a resina epóxi favorece a polarização interfacial, o que resulta no acúmulo de cargas e uma maior orientação dos dipolos, promovendo a atenuação da onda eletromagnética incidente (IFEANY et al., 2014; FARUKH; SINGH e DHAWAN, 2015; CRESPO et al., 2014; DURMUS; DURMUS e KAVAS, 2015).

Por meio dos valores medidos dos componentes de armazenamento e perda, ε' e ε", respectivamente, dos absorvedores preparados com os NTC-B, Figura 4.11, observa-se que em

todas as concentrações de NTCs utilizadas na preparação dos compósitos nanoestruturados, os valores desses componentes complexos não apresentam variações significativas. Correlacionando esses valores com os de refletividade com placa, Figura 4.13, também não são verificadas variações significativas para os compósitos NTC-B1, NTC-B5, NTC-15 e NTC-20, cujos valores de refletividade são baixos (em torno de -1 dB) dentro da faixa de frequências estudada. Esse comportamento pode ser atribuído às características dos compósitos nanoestruturados preparados, que afetam as interações da onda com os elétrons π internos e externos dos NTCs e os efeitos de polarização e relaxação dielétrica, influenciando os parâmetros de reflexão e transmissão do material. Somado a isto, deve-se também considerar que a atenuação da energia da onda eletromagnética incidente em um material absorvedor é influenciada pela espessura da amostra, como cita a literatura (CRESPO et al., 2014; HOU et al., 2015) e também pelo comprimento de onda da radiação incidente (CRESPO et al., 2014; HOU et al., 2015; THOMASSIN et al., 2014; DURMUS; DURMUS e KAVAS, 2015; AL-SALEH, 2015).

Os valores de refletividade com placa medidos para os MARE processados com os NTC-K apresentam diferenças mais significativas com o aumento da concentração dos NTCs na matriz de resina epóxi (Figura 4.14), na faixa de frequências estudada. Neste caso, verifica-se, também, o aumento de ε’ com o aumento da concentração de NTCs nos compósitos (Figura 4.12). A literatura cita comportamento semelhante com absorvedores baseados em NTCs, ou seja, o aumento da concentração de NTCs favorecendo os parâmetros complexos e a refletividade de absorvedores (IFEANY et al., 2014). Pesquisadores também citam que o aumento da concentração dos NTCs na matriz polimérica promove a presença de uma maior quantidade de interfaces entre os NTCs e a matriz de resina, beneficiando a polarização interfacial, que por sua vez, promove uma maior atenuação da onda (AL-SALEH, 2015). O componente de perdas ε”, para esta família de MARE com os NTC-K, não foi utilizado nesta correlação por apresentar valores negativos.

A literatura também mostra a dependência da combinação da frequência com a concentração de NTCs nos MARE. Nesse caso, alguns pesquisadores citam a dependência da atenuação da onda eletromagnética com a faixa de frequências e mencionam que em frequências mais baixas, as moléculas e elétrons têm tempo suficiente para a polarização, já em frequências mais altas, este tempo não é suficiente para promover esse fenômeno (SU et al., 2015).

### 4.2.3.4 Correlação entre os parâmetros S e refletividade

Comparando-se as medidas de refletividade com placa com as curvas de $S_{11}$ e $S_{21}$ das amostras de compósitos nanoestruturados com NTC-B1, apresentadas nos gráficos da Figura 4.15(a-c), é possível discorrer algumas considerações, como seguem.

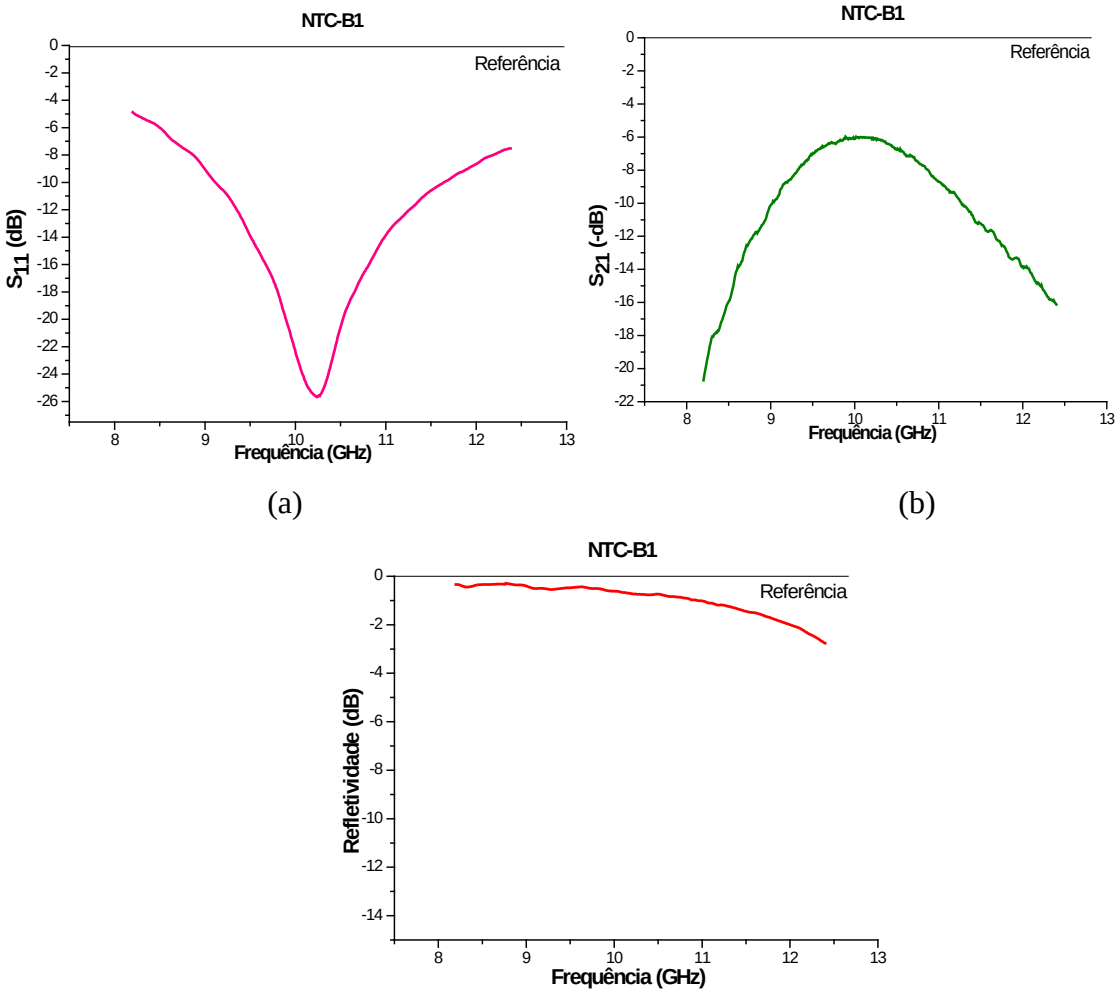



Figura 4.15 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,1% m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura.

Na Figura 4.15(a), em 10,2 GHz, tem-se um máximo de atenuação de energia de -25,5 dB. Nesta frequência, tem-se uma atenuação de cerca de 99,5% da energia da onda eletromagnética incidente no material absorvedor, devido a um bom casamento de impedâncias da onda com o meio e/ou à presença de reflexões múltiplas, diferentes da antena receptora dos

sinais retroespalhados. No gráfico da Figura 4.15(b), na mesma frequência, -6,1 dB da onda eletromagnética passam através do MARE, ou seja, cerca de 50% da energia da onda atravessa o material e sai na face oposta do corpo de prova.

Os valores de $S_{11}$ e $S_{21}$ obtidos experimentalmente mostram que o compósito NTC-B1/resina epóxi interage com a onda eletromagnética, atuando como material absorvedor, na frequência de 10,2 GHz. No entanto, os valores de refletividade com placa mostram que esta mesma amostra com 9,0 mm de espessura não apresenta bom desempenho como MARE, atenuando cerca de -3 dB (50% de atenuação) na frequência de 12,4 GHz. Essa correlação indica que a espessura de 9,0 mm do corpo de prova, utilizada nas medidas de refletividade com placa, não foi adequada, sugerindo que este material em outras espessuras pode apresentar um melhor desempenho como MARE. Estudos mostram que a eficiência dos NTCs como centro absorvedor de micro-ondas aumenta em faixas de frequências mais altas do que a utilizada neste estudo, ou seja, acima da banda X (SAVI et al., 2014; SUN et al., 2011; LIU et al., 2014). Porém, não se deve esquecer que a espessura do corpo de prova também tem influência significativa no desempenho de MARE, como mostra a Equação 2.2.

Para avaliar as propriedades absorvedoras dos compósitos nanoestruturados com 0,5% (m/m) de NTC-B, é válida uma análise mais detalhada e comparativa dos valores medidos dos coeficientes de reflexão e de transmissão, Figura 4.16.

Com o aumento da concentração do centro absorvedor na resina epóxi (Figura 4.16), nota-se que a energia da onda eletromagnética incidente no material absorvedor foi atenuada em cerca de -25,7 dB ($S_{11}$), na frequência de 10,6 GHz (Figura 4.16 (a)). Com relação ao parâmetro de transmissão, $S_{21}$, (Figura 16(b)) tem-se que -1 dB da onda é transmitida na mesma frequência (10,6 GHz). Entretanto, nessa frequência observa-se o menor valor de refletividade com placa (-0,6 dB em 10,6 dB) (Figura 4.16 (c)), mantendo-se praticamente constante em toda a faixa de frequências estudada.

Os gráficos da Figura 4.17 mostram as curvas dos parâmetros $S_{11}$, $S_{21}$ e de refletividade com placa para a amostra com 1% em massa de NTC-B na resina epóxi.

Na análise da Figura 4.17 é possível verificar que o parâmetro de reflexão, $S_{11}$, apresenta um pico máximo de energia atenuada de -15 dB, na frequência de 9 GHz. Nesta mesma frequência, observa-se que a energia transmitida, representada pelo coeficiente de transmissão, $S_{21}$, é de -2 dB. A refletividade com placa para o material absorvedor em questão, nessa mesma frequência, é de -2 dB, cerca de 36% da onda incidente é atenuada. Nota-se, também, que com o aumento da frequência, há o aumento da refletividade, -6,4 dB em 12,4 GHz. Esse resultado sugere o aumento dos valores da refletividade em frequências mais altas, concordando com a

literatura (SUN et al., 2011; LIU et al., 2014; HAYASHIDA e MATSUOKA, 2015; SAVI et al., 2014; JOSEPH, JANARDHANAN e SEBASTIAN, 2014; ZHANG et al., 2014).

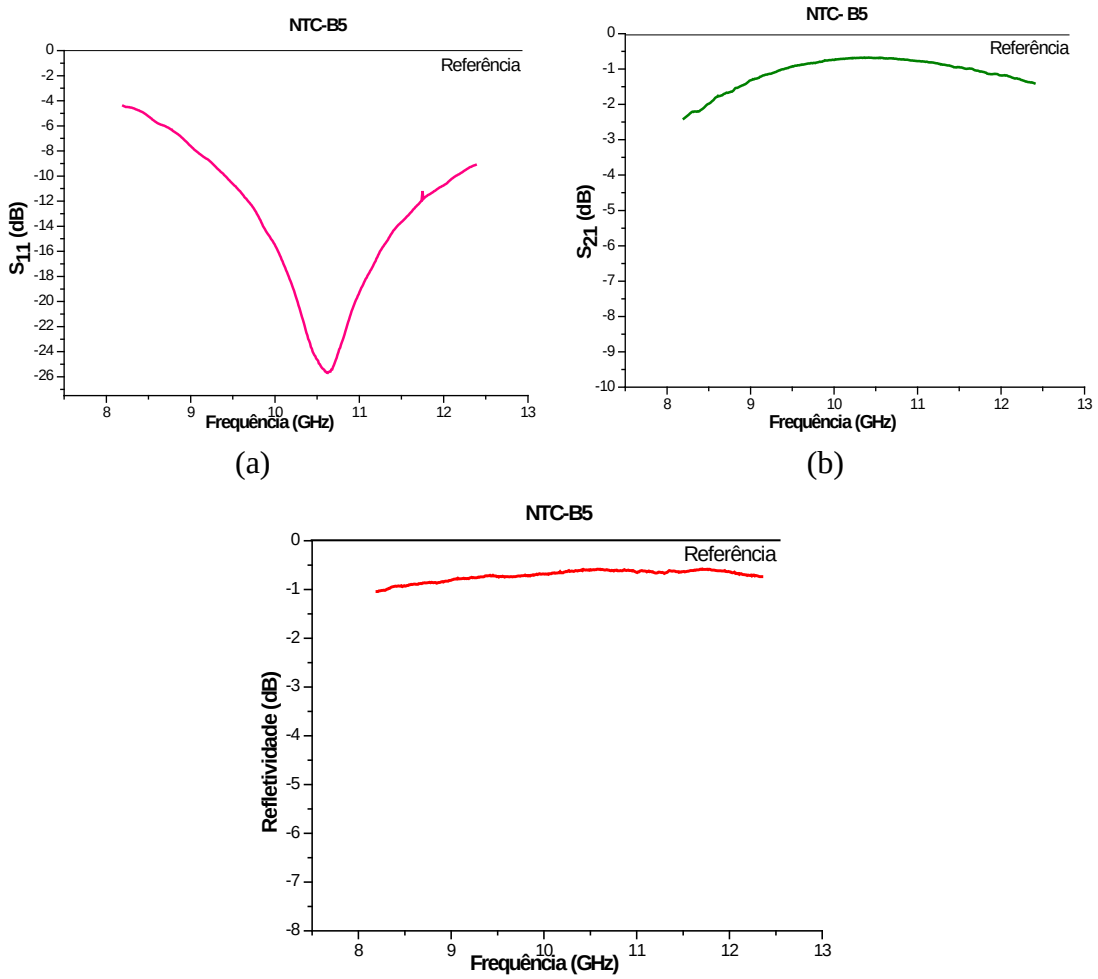



Figura 4.16 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,5% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura.

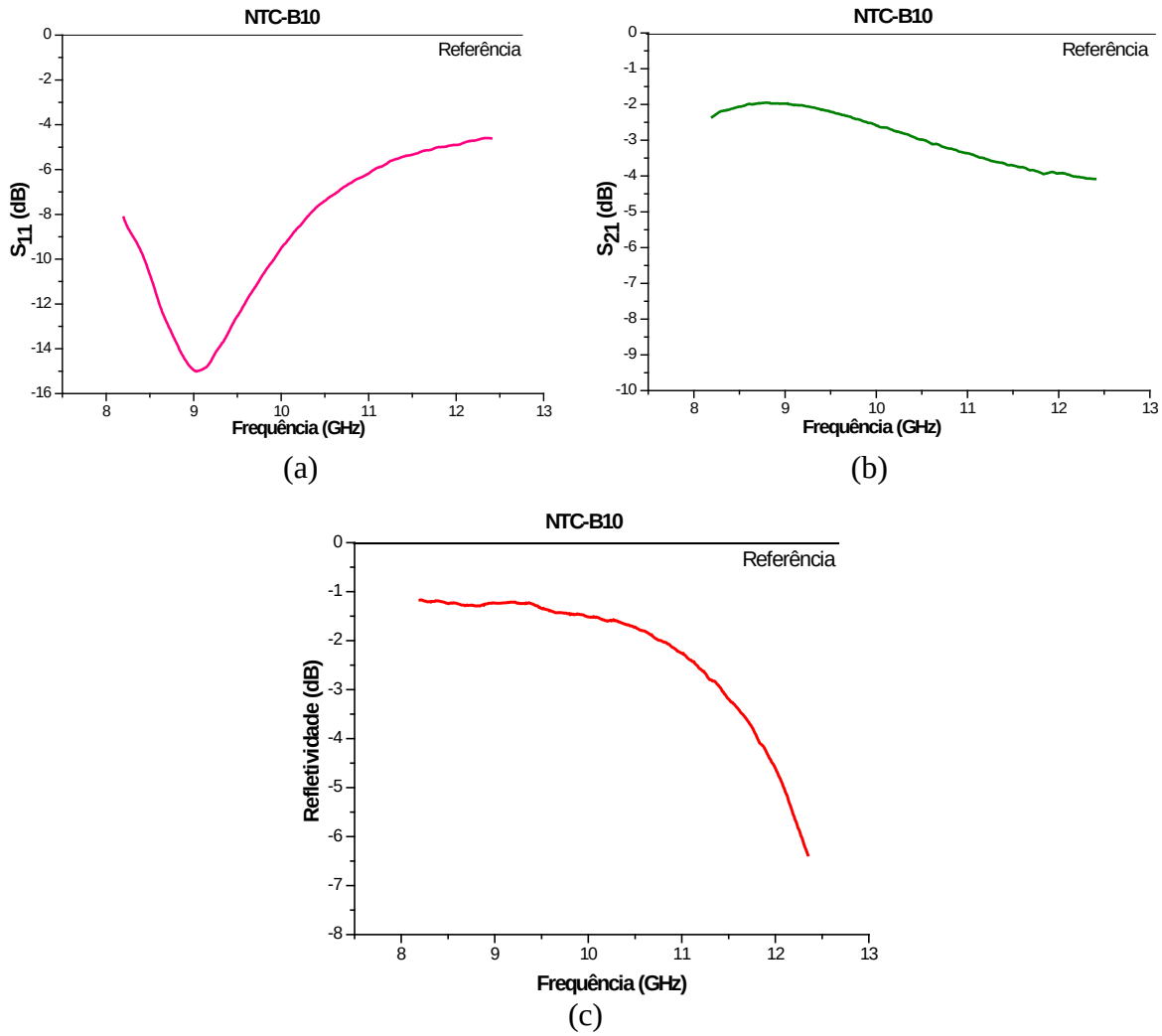



Figura 4.17 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 1,0% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura.

A Figura 4.18 apresenta as curvas dos parâmetros $S_{11}$ (Figura 4.18(a)), $S_{21}$ (Figura 4.18(b)) e refletividade com placa (Figura 4.18(c)) dos compósitos nanoestruturados com 1,5% (m/m) de NTC-B. Esse material absorvedor com 1,5% (m/m) de NTCs apresenta valores máximos de $S_{11}$ e de $S_{21}$ de -22,9 dB e de -1,1 dB, respectivamente. Esses resultados referem-se à atenuação de 99,4% da energia da onda incidente no compósito nanoestruturado e que quase toda a energia que penetrou no material foi transmitida, ou seja, -1 dB, que equivale a, aproximadamente, 20% da onda eletromagnética que passou pelo material. Vale lembrar que, esses resultados variam com o aumento da faixa de frequências. No entanto, a curva de refletividade mostra o melhor valor de atenuação (-6,4 dB) na frequência de 12,4 GHz (Figura 4.17 (c)).

Para os absorvedores com 2,0% (m/m) de NTCs, apresentados na Figura 4.19, os valores de $S_{11}$, energia refletida, atingem um máximo de -26,0 dB em 10 GHz. Esse valor equivale a, aproximadamente, 99,7% de atenuação da energia da onda eletromagnética incidente no MARE. Na mesma frequência, $S_{21}$ é de -1,3 dB. Já a refletividade com placa em 10 GHz é igual a -1,2 dB, cerca de 30% da onda eletromagnética é atenuada.

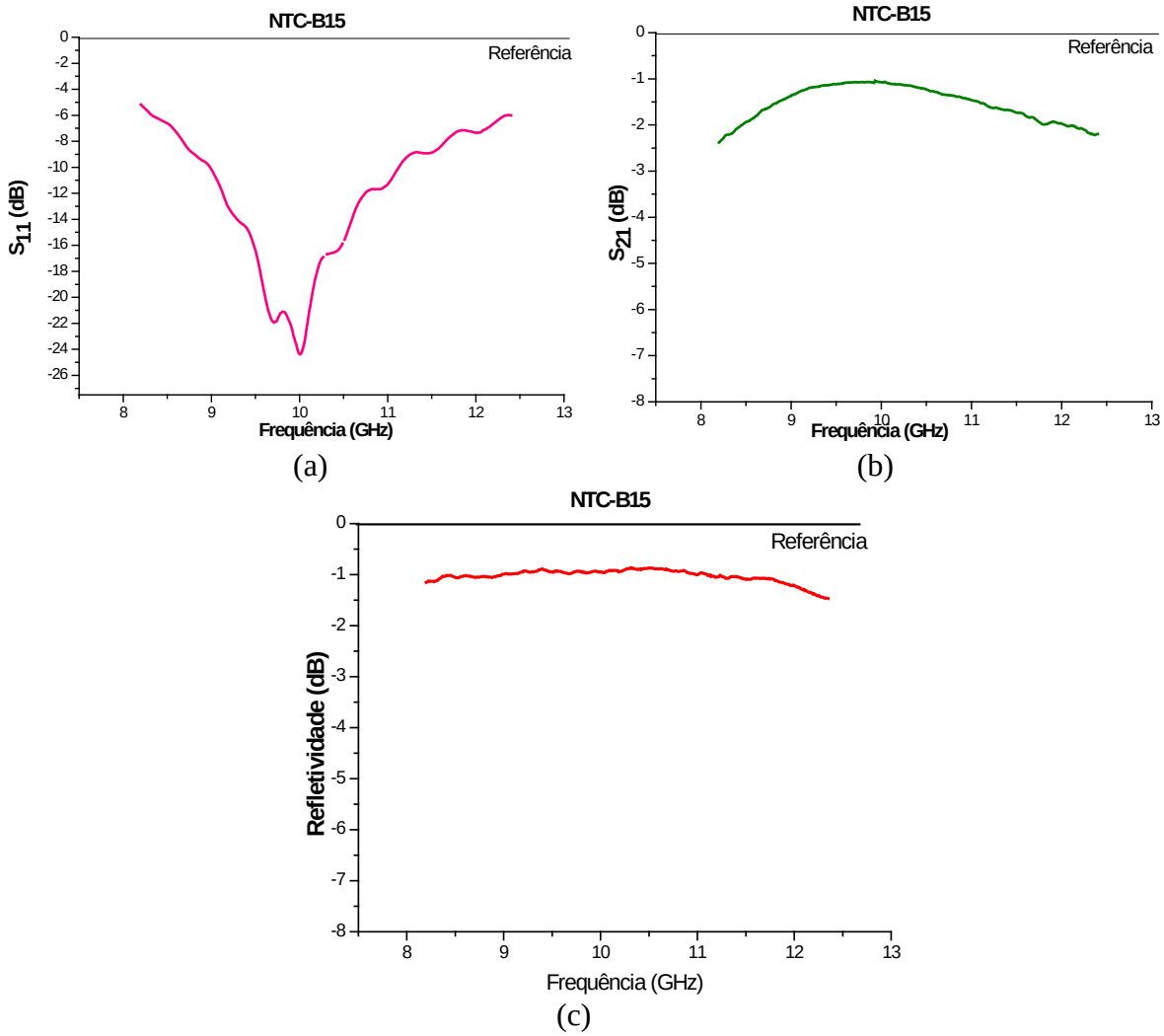
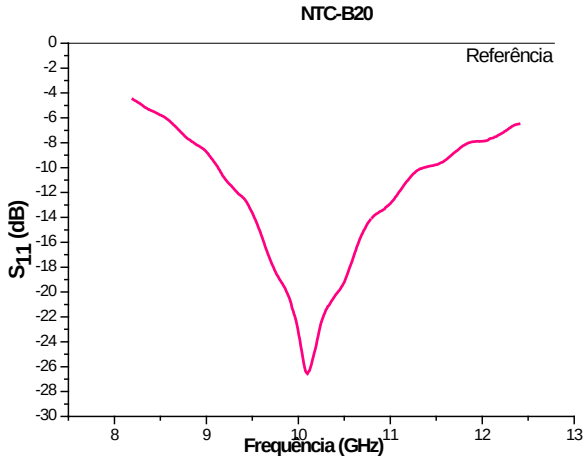


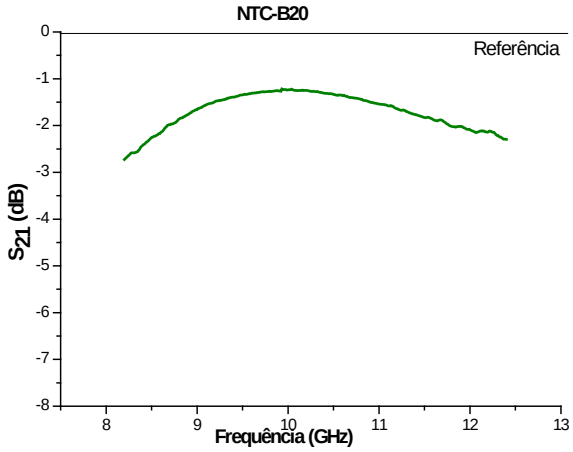

Figura 4.18 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 1,5% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura.

A Tabela 4.6 apresenta os valores máximos de refletividade com placa obtidos para as amostras de compósitos nanoestruturados processados com os NTC-B. Por apresentarem uma variação dos valores medidos em toda a faixa de frequências estudada, foi escolhida a frequência de 10 GHz, para a avaliação destes resultados. A análise desta tabela mostra que o absorvedor NTC-B1, embora apresente um caráter refletor mais baixo (-22,5 dB) e uma

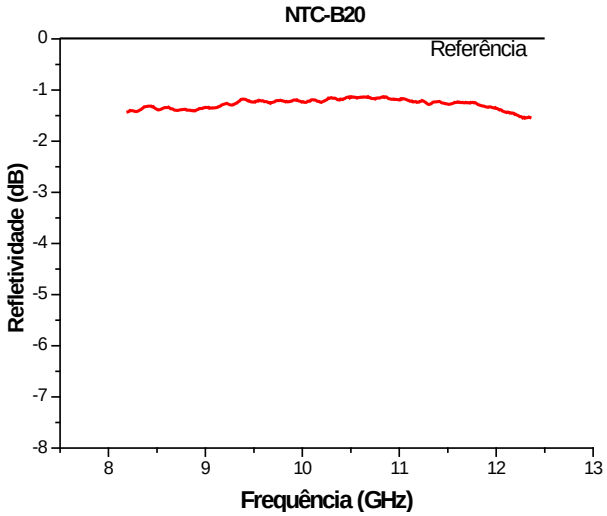
transmissão relativamente elevada ($S_{21}$ = -6,10 dB), quando comparada às demais amostras estudadas, este tem uma reduzida atenuação da onda eletromagnética (-0,96 dB). Dos absorvedores estudados, o NTC-B10 apresenta a maior atenuação da onda eletromagnética, mesmo com um $S_{11}$ mais elevado. Os valores das demais concentrações apresentam maiores reflexões (> $S_{11}$) e elevada transmissão, com um baixo desempenho na atenuação da onda eletromagnética na frequência apresentada e na espessura de 9,0 mm.




(a)




(b)




(c)

Figura 4.19 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 2,0% (m/m) de NTC-B, com 9,0 mm de espessura.

Tabela 4.6 - Medidas de refletividade com placa, energia refletida ($S_{11}$) e energia transmitida ($S_{21}$) para os absorvedores NTC-B, na frequência de 10 GHz.

| **Amostra** | **Refletividade máxima (dB)** | **$S_{11}$ (dB)** | **$S_{21}$ (dB)** |
|---|---|---|---|
| NTC-B1/resina epóxi | -0,96 | -22,5 | -6,10 |
| NTC-B5/resina epóxi | -0,69 | -15,6 | -0,74 |
| NTC-B10/resina epóxi | -1,52 | -9,48 | -2,59 |
| NTC-B15/resina epóxi | -0,95 | -24,4 | -1,07 |
| NTC-B20/resina epóxi | -1,23 | -23,5 | -1,23 |

A Figura 4.20 mostra as curvas de $S_{11}$, $S_{21}$ e refletividade com placa das amostras de MARE baseadas no compósito NTC-K1/resina epóxi.

A comparação dos valores de refletividade com placa, dos MARE processados com 0,1% em massa de NTC-K em resina epóxi, com os valores de $S_{11}$ e $S_{21}$, dentro da faixa de frequências estudada, mostra que a refletividade com placa (Figura 4.20(c)) apresenta uma média de atenuação de -1 dB, em 9,4 GHz, para a referida amostra de compósito. E o gráfico da Figura 4.20(b) mostra, em 9,4 GHz, parâmetros $S_{21}$ de, aproximadamente, -1,5 dB. Já o gráfico da Figura 4.20(a) mostra que o parâmetro $S_{11}$ apresenta um máximo de atenuação de -21,7 dB, em 9,4 GHz. A partir da curva de $S_{11}$ pode-se afirmar que o referido compósito comporta-se como um excelente absorvedor de micro-ondas, atenuando cerca de 99% da radiação, em 9,4 GHz. Porém, a análise isolada da curva de refletividade do corpo de prova com 9,0 mm mostra que o desempenho deste material como absorvedor é pouco significativo (~-1 dB). Em resumo, a partir de $S_{11}$ pode-se afirmar que esta amostra se comporta como um bom material absorvedor. Porém, a refletividade com placa, medida na espessura de 9 mm, não favoreceu o desempenho do material estudado como MARE, ou seja, a espessura utilizada nesta medida não favoreceu a atenuação da onda. A correlação dos gráficos da Figura 4.20 mostra claramente a importância de se entender os conceitos e os princípios envolvidos em cada técnica de caracterização de MARE.

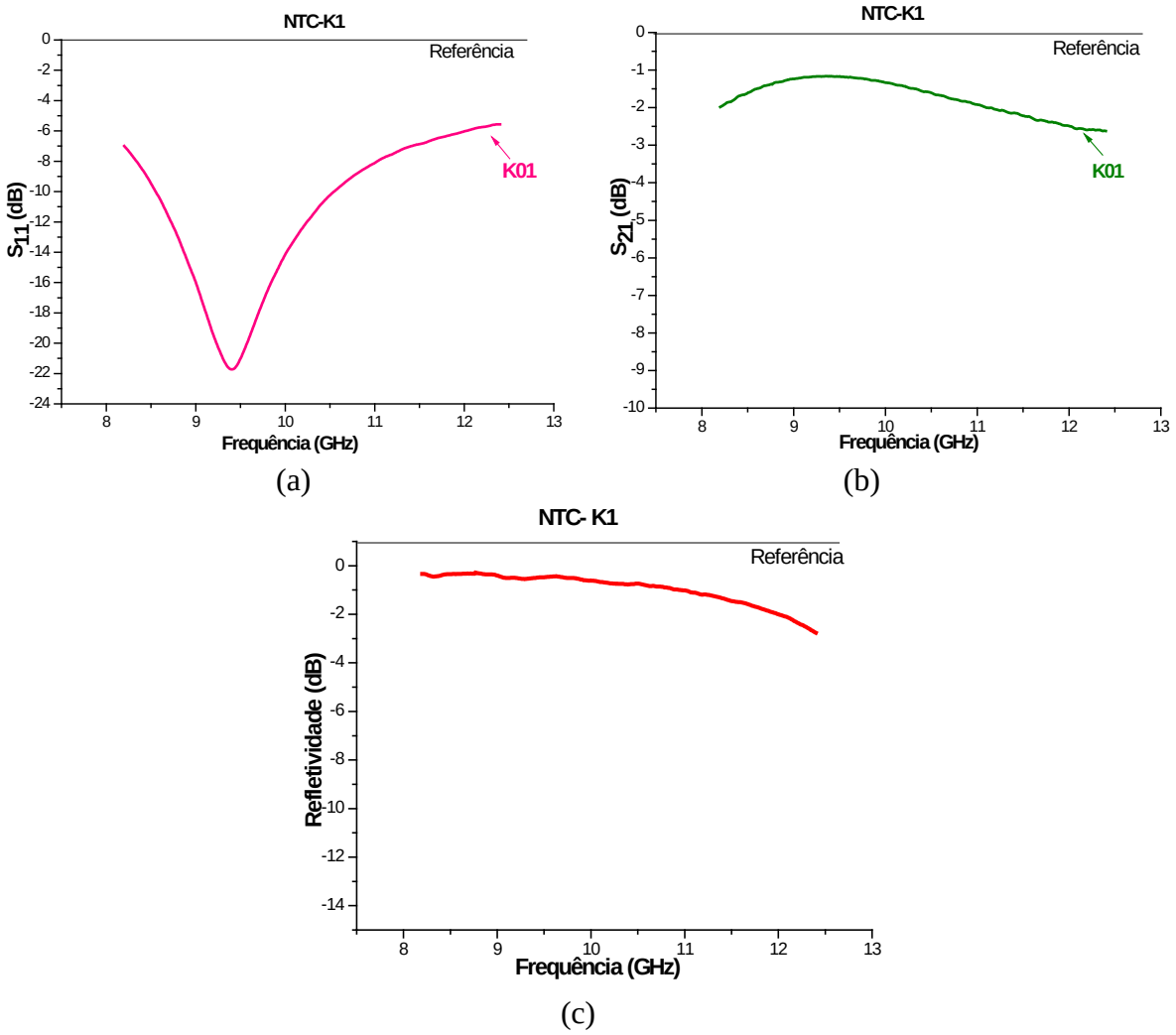
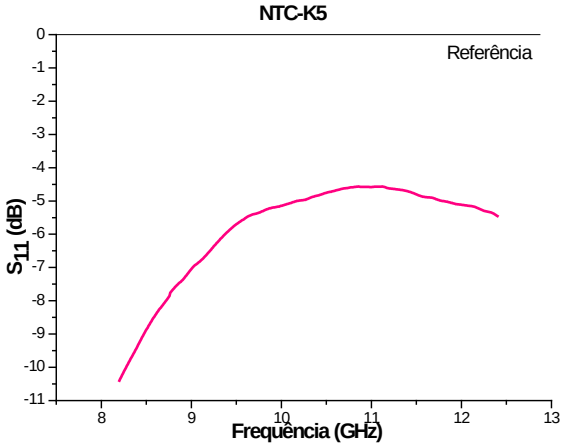



Figura 4.20 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,1% (m/m) de NTC-K, com 9,0 mm de espessura.

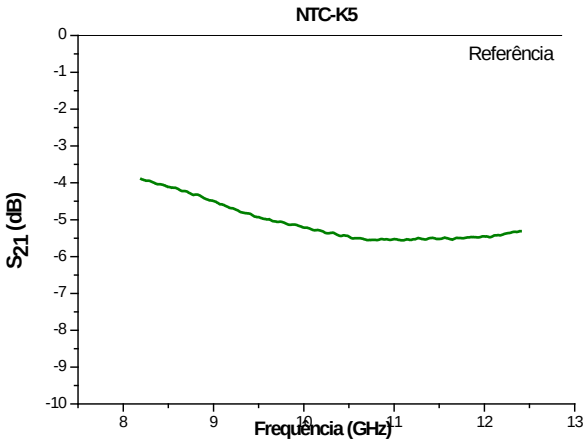
A Figura 4.21 mostra as curvas de $S_{11}$, $S_{21}$ e refletividade com placa das amostras de MARE baseadas no compósito NTC-K5/resina epóxi.

Neste caso, verifica-se que quando a concentração dos NTCs é aumentada para 0,5% (m/m) na resina epóxi, o MARE apresenta um máximo na curva de energia refletida de -10,4 dB, em 8,2 GHz, ou seja, cerca de 90% da onda eletromagnética incidente é atenuada nesta frequência (Figura 4.21(a)). A curva de $S_{21}$ (Figura 4.21(b)) mostra valores variando entre -4,0 e -5,5 dB. Já a Figura 4.21(c) mostra uma ressonância na curva de refletividade com placa de aproximadamente -15 dB (~97% de atenuação), em torno de 11,7 GHz. A correlação destes dados mostra bons valores de S11 e de refletividade com placa, mas em frequências bem diferentes, 8,2 e 11,7 GHz, respectivamente. Novamente, pode-se afirmar que esta formulação favoreceu a interação da onda com o material processado, só que os valores observados de

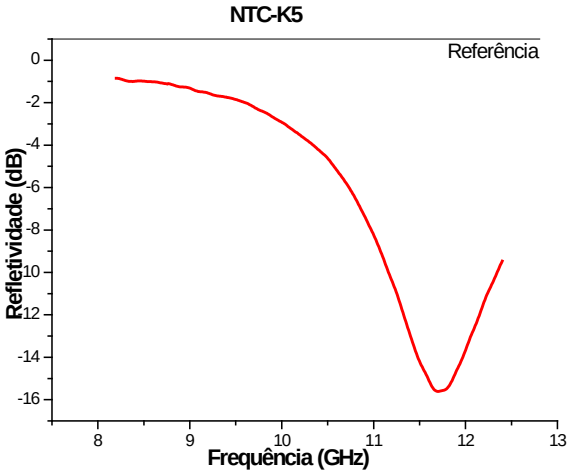
atenuação devem ser avaliados considerando-se os conceitos da técnicas de medidas e a influência da espessura da amostra. A seguir, são apresentados os gráficos de $S_{11}$, $S_{21}$ e refletividade com placa dos MARE com 1% de NTC-K (Figura 4.22).




(a)




(b)




(c)

Figura 4.21 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 0,5% (m/m) de NTC-K, com 9,0 mm de espessura.

A análise da Figura 4.22 (a) mostra que o parâmetro $S_{11}$ apresenta em 8,2 GHz uma atenuação em torno de -4 dB, que vai se deslocando até atingir em 12,4 GHz, o valor de -7,5 dB. Já o parâmetro $S_{21}$ se mantém entre -8,0 e -9,0 dB em toda a faixa de frequências. E a refletividade com placa mostra uma ressonância em torno de 10 dB de aproximadamente -11 dB. Mais uma vez, estes resultados mostram o bom potencial destes NTCs no processamento

de MARE, mas também evidencia a necessidade da adequada interpretação dos dados em função das técnicas de medidas utilizadas.

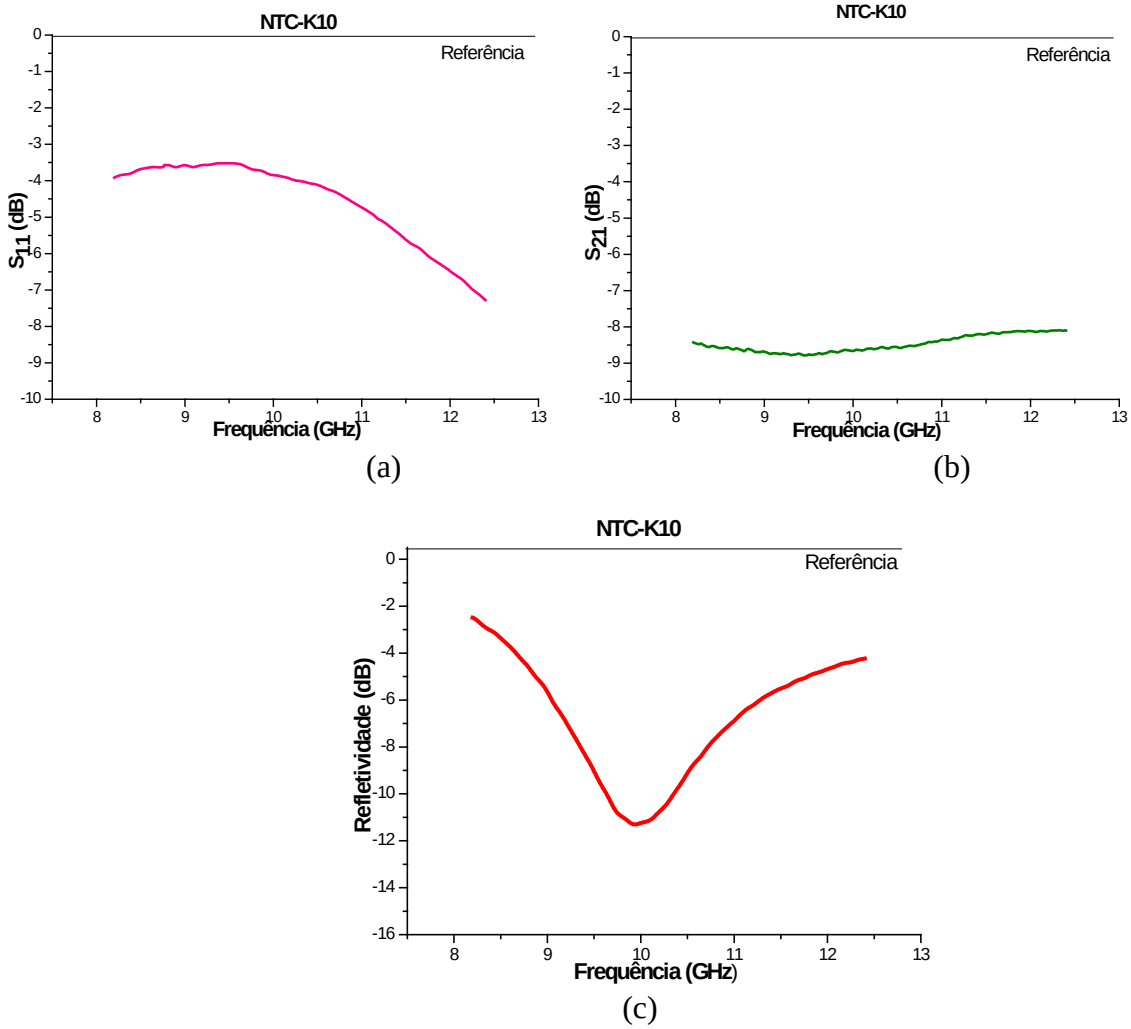



Figura 4.22 - Medidas dos parâmetros (a) $S_{11}$, (b) $S_{21}$ e (c) refletividade com placa dos compósitos nanoestruturados com 1% (m/m) de NTC-K, com 9,0 mm de espessura.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de $S_{11}$, $S_{21}$ e refletividade com placa na frequência de 10 GHz para os MARE da família NTC-K. Nesta frequência, pode-se verificar que todas as amostras apresentam interação com a onda eletromagnética na faixa da banda X, com bons valores de atenuação, seja o valor de $S_{11}$ ou de refletividade com placa. De maneira geral, os compósitos nanoestruturados com os NTC-K apresentaram os melhores resultados como MARE.

Tabela 4.7 – Medidas de refletividade com placa, energia refletida ($S_{11}$) e energia transmitida ($S_{21}$) para os absorvedores NTC-K, na frequência de 10 GHz.

| **MARE** | **Refletividade máxima (dB)** | **$S_{11}$ (dB)** | **$S_{21}$ (dB)** |
|---|---|---|---|
| NTC-K1/resina epóxi | -0,61 | -14,08 | -1,33 |
| NTC-K5/resina epóxi | -2,93 | -5,14 | -5,21 |
| NTC-K10/resina epóxi | -11,23 | -3,84 | -8,66 |

Pesquisadores têm estudado o efeito do comprimento dos nanotubos de carbono utilizados como centro absorvedores em MARE. Segundo estudos, o tamanho dos NTCs desempenha um papel importante nas propriedades finais do material absovedor. NTCs mais longos contribuem para a formação e crescimento de redes condutoras mais eficientes no material absorvedor. Os NTC-K são ligeiramente maiores que os NTC-B, segundo os fornecedores (item 3.1 e Anexos 1 e 2), apresentando comprimentos de até 10 μm e 1 μm, respectivamente. Baseados nos resultados apresentados pode-se sugerir que os NTCs maiores (NTC-K) contribuíram para um melhor desempenho na atenuação da onda eletromagnética (SINGH et al., 2011; SING et al., 2014).

## 4.6 Simulação da influência da espessura da amostra na atenuação da onda

Trabalhos mais recentes no estudo de materiais absorvedores de micro-ondas envolve o uso de algorítimos, como um recurso que possibilita a predição de seus comportamentos com espessuras não estudadas experimentalmente e em diferentes frequências. Assim, o uso de cálculos matemáticos tem sido bem aceito no meio acadêmico, com o objetivo de otimizar e acompanhar o desempenho desejado de absorvedores de micro-ondas (MICHELI et al., 2014; ZANG et al., 2014; CHOI; LEE e LEE, 2015; THOMASSIN et al., 2014).

A atenuação da onda eletromagnética promovida por um material absorvedor é definida pela adequada combinação dos parâmetros permissividade elétrica complexa e permeabilidade magnética complexa do material. O acesso aos parâmetros complexos da permeabilidade magnética e permissividade elétrica permite realizar simulações e prever o comportamento de MARE em diferentes espessuras e em ampla faixa de frequências. Neste trabalho, foram feitas

as medidas experimentais desses parâmetros complexos da permissividade e da permeabilidade, apresentados no item 4.2.3.2, via medidas em guia de ondas, e também de refletividade com placa na espessura única de 9,77 mm das diferentes formulações de compósitos nanoestrurados preparados (item 4.2.3.3). A partir dos valores de $\varepsilon_r$ e $\mu_r$ obtidos foram feitas simulações, com o uso do algorítimo RFE mencionado no ítem 3.4 (Anexo 4). As simulações foram feitas com os MARE preparados com os NTC-B, pois os obtidos com os NTC-K apresentaram os valores de ε" negativos (Figura 4.12 e Tabela 4.5). Essas simulações levaram em consideração diferentes espessuras das amostras. A medida experimental de refletividade com placa da amostra com 9,77 mm foi utilizada para validar as simulações realizadas.

A Figura 4.23 apresenta os gráficos das medidas de refletividade com placa, simulados e experimental, para os MARE com NTC-B. Foram utilizadas as cinco concentrações diferentes, 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% (m/m) de NTCs no MARE. A Figura 4.23(a) apresenta as curvas simuladas e experimental de refletividade com placa para a amostra NTC-B1/resina epóxi, nas espessuras de 1, 3, 5, 7 e 9 mm, bem como a espessura correspondente à medida experimental, 9,77 mm. A comparação da curva simulada com a espessura de 9,77 mm com a obtida experimentalmente, também com 9,77 mm, mostra um bom ajuste, verificando-se um deslocamento dessas duas curvas acima de 10,5 GHz, com uma difereça máxima de -1 dB. Apesar desta diferença, a simulação mostra de maneira satisfatória a tendência do comportamento desta formulação, validando o uso do algoritmo RFE no estudo de predição das amostras preparadas nesta tese. A análise dos gráficos desta figura evidencia a influência da espessura nos MARE e mostra que a formulação NTC-B1/resina epóxi apresenta melhor desempenho na espessura de 5 mm.

De maneira similar ao verificado para as curvas das amostras com 9,77 mm, simulada e experimental, para a formulação NTC-B1/resina epóxi, todas as outras formulações (Figura 4.23(b-e)) mostram que a comparação dessas curvas tem um bom ajuste e evidencia as tendências dos comportamentos de atenuação das formulações em questão. No caso da formulação NTC-B5/resina epóxi, observa-se um melhor desempenho quando esta amostra tem a espessura de 5 mm, com um valor de atenuação de -3,5 dB ou cerca de 55% de atenuação. E, de maneira geral, verifica-se que todas amostras melhoram os seus desempenhos como MARE em espessuras mais baixas, entre 4 e 5 mm, com exceção da amostra NTC-B10, que apresenta o melhor resultado na espessura de 9,77 mm.

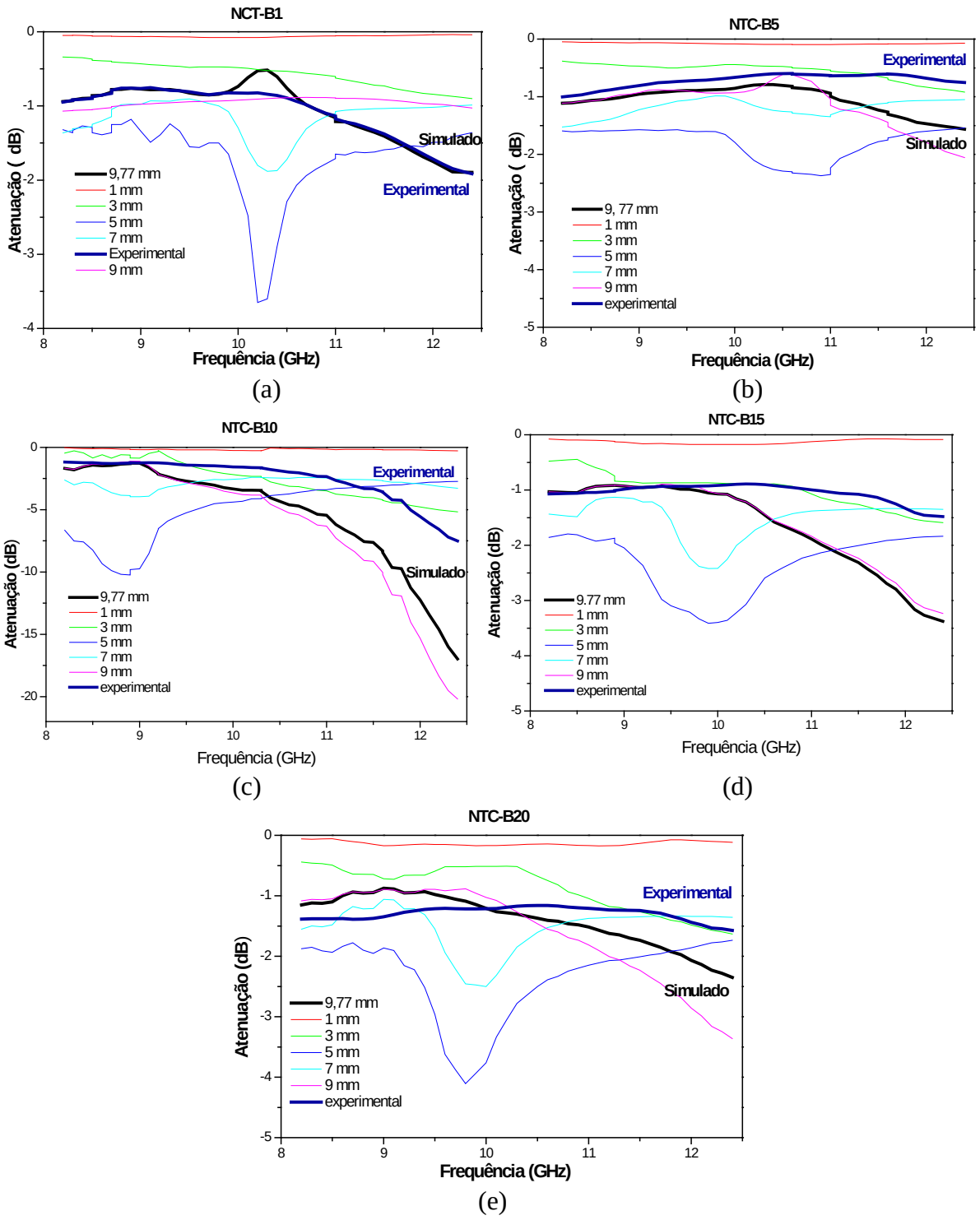



Figura 4.23 – Curvas de refletividade com placa simuladas e experimental para as amostras de NTC-B/resina epóxi, com diferentes espessuras. (a) NTC-B1, (b) NTC-B5, (c) NTC-B10, (d) NTC-B15 e (e) NTC-B20.

As curvas apresentadas mostram as vantagens de se utilizar a ferramenta de predição de comportamento de MARE, pois as simulações mostram as tendências de melhor desempenho

de absorvedores previamente ao trabalho experimental, economizando tempo de preparação e custos com materiais.

# 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que:

- a preparação de materiais absorvedores de micro-ondas pelo uso de nanotubos de carbono em resina epóxi é viável, resultando em materiais com bons desempenhos na atenuação da radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas (8,2 a 12,4 GHz);

- a dispersão dos NTCs utilizados neste estudo na resina epóxi é difícil de ocorrer e apesar da utilização da técnica de ultrassom, os compósitos nanoestruturados resultantes apresentam a formação de aglomerados de NTCs na matriz de resina; sendo que, os NTCs coreanos (NTC-K) formaram aglomerados mais compactos, provavelmente pelo fato de seus filamentos serem mais finos que os dos NTCs da Bayer (NTC-B), formando estruturas mais fortemente entrelaçadas, somada às inerentes interações de van der Waals;

- as medidas de refletividade com placa mostram que os NTC-K e NTC-B atuam como absorvedores de micro-ondas na faixa de frequência da banda X. Porém, os NTC-B mostram uma tendência de melhor atenuação em frequências mais altas, com a característica de banda larga. Os NTC-K apresentam bons resultados de atenuação, dentro da faixa de frequências estudada, com valores de atenuação da onda eletromagnética superiores a 99%;

- o parâmetro de espalhamento da onda eletromagnética $S_{11}$ mostra que todos os compósitos nanoestruturados preparados se comportam como MARE. O parâmetro $S_{21}$, energia transmitida, revela que parte da energia eletromagnética incidente no material não é transmitida, logo é atenuada no material, atingindo até 60% de energia absorvida para as amostras contendo os nanotubos de carbono coreanos. A partir dos resultados desses parâmetros e da presença de ressonâncias nos testes de refletividade com placa é possível observar que a atenuação da onda ocorre por mecanismos físico-químicos, envolvendo polarização e e perdas ôhmicas e, também, por fenômenos físicos, o denominado cancelamento de fases da onda. O fato dos NTC-K serem mais finos promoveu a formação de mais interfaces com a matriz de resina epóxi, favorecendo a perda da energia da onda;

- os resultados obtidos nos estudos de predição da influência da espessura dos corpos de prova no desempenho dos MARE processados com os NTC-B, realizados pelo uso de um algorítimo denominado de RFE, mostram que, de maneira geral, espessuras menores melhoram os resultados de atenuação (refletividade com placa) dos mateirais estudados.

- A correlação dos dados obtidos mostra a complexidade que envolve o estudo de materiais absorvedores, pois a atenuação da onda eletromagnética envolve diversos parâmetros,

podendo-se citar a morfologia/homogeneidade do absorvedor, as características estruturais dos aditivos absorvedores, a espessura do corpo de prova e a interface entre os componentes do compósito, que afetam diretamente os mecanismos de perda de energia.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

A partir das observações realizadas no presente estudo sugere-se para trabalhos futuros:

- a otimização do processo de dispersão dos NTCs na matriz polimérica;

- a funcionalização dos NTCs visando melhorar a dispersão dos mesmos na matriz polimérica;

- a execução de novas medidas dos parâmetros S e dos parâmetros complexos da permissividade e permeabilidade das amostras processadas com os NTC-K;

- a realização de estudos de predição de comportamento, incluindo outras faixas de frequências e espessuras de todas as amostras estudadas.

## 5.2 Produção técnico-científica gerada

A partir do trabalho realizado no desenvolvimento desta tese foram geradas, até o momento, as seguintes contribuições técnicas-científicas:

- ✓ Artigos publicados:

  - SILVA, V. A. et al. Nanostructured Composites Based on Carbon Nanotubes and Epoxy Resin for Use as Radar Absorbing Materials. Materials Research. 2013.

  - CAMPOS, R. A. M. et al. Effect of oxidants and anionic surfactants on the morphology and permittivity of polypyrrole and its blends with epoxy resin. Polímeros. 2015.

- ✓ Congressos:

  - Silva, V. A.; Costa, M. L.; Paula, A.; Rezende, M. C. Investigation of the microwave –absorbing properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites. V Congresso Brasileiro de Carbono. Abril/2011. Rio de Janeiro.

- Costa, M. L.; Silva, V. A.; Rezende, M. C. Characterization of multiwall carbon nanotubes epoxy nanocomposite for microwave absorbers. V Congresso Brasileiro de Carbono. Abril/2011. Rio de Janeiro.

# 6 Referências

AGILENT TECHNOLOGIES, **Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials**. Application Note. Printed in USA, 2006.

AIR POWER AUSTRALIA: **Advanced Concepts Stealth Technology**. http://www.ausairpower.net/TE-Stealth.html. Acessado em: 06/10/2015.

AIRFORCE-TECHNOLOGY: **Airforce Technology Market & Customer Insight**. http://www.airforce-technology.com/projects/shenyang-j-31- stealth-fighter/. Acesso em: 06/10/2015.

AÏSSA, B. et al. Electromagnetic AÏSSA energy absorption potential and microwave heating capacity of SiC thin films in the 1–16 GHz frequency range. Applied Surface Science. v. 258, p. 5482– 5485, fev. 2012.

ALVES, J. T. et al. Caracterização Magnética de Ferritas Mn-Mg para Aplicações em Dispositivos de RF e Microondas. X Simpósiode aplicações Operacionais em Área de Defesa. 2008. São José dos Campos. São José dos Campos: ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica. p. 24-26, 2007.

ALVES, O.L., A Nanotecnologia Cumprindo Suas Promessas. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido. Instituto de Química UNICAMP. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_33_1_nanotecnologia_promessas.pdf. Acessado em: 07/06/2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5568-08: 2008.**Standard Test Method for Measuring Relative Complex Permittivity and Relative Magnetic Permeability of Solid Materials at Microwave Frequencies Using Waveguide. 2008.

ANDRADE L. A. et al. Backscattering Analysis of Flat Plate and Dihedral Corner Reflectors using PO and Comparison with RCS Measurements in Anechoic Chamber. Microwave and Optoelectronics Conference, IMOC 2003. **Proceedings: SBMO/IEEE MTT-S International**. v. 2, p. 719 – 724, 2003.

ARCHITIZER,**'Solar/Anechoic' Offers Stunning Views Into The Architecture Of Sound And Sun.** http://architizer.com/blog/solaranechoic-offers-stunning-views-into-the-architecture-of-sound-and-sun. Acessado em: 06/09/2015.

AVIATION BETA, 2015: http://aviation.stackexchange.com/questions/14373/how-do-friendly-stealth-planes-locate-each-other. Acessado em: 06/10/2015.

AWASTHI, K. et al. Synthesis of nano-carbon (nanotubes, nanofibres, graphene) materials. **Bulletin of Materials Science**. v. 34, n. 4, p. 607–614, July 2011.

AGILENT TECHNOLOGIES, **Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials**. Application Note. Printed in USA, 2006.

AHN, W. et al. Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. **Journal of Power Sources,** v. 202, 394-399, 2012.

AÏSSA, B. et al. Electromagnetic AÏSSA energy absorption potential and microwave heating capacity of SiC thin films in the 1–16 GHz frequency range. **Applied Surface Science**. v. 258, p. 5482– 5485, fev. 2012.

ALVES, J. T. et al. Caracterização Magnética de Ferritas Mn-Mg para Aplicações em Dispositivos de RF e Microondas. X Simpósiode aplicações Operacionais em Área de Defesa. 2008. São José dos Campos. São José dos Campos: ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica. p. 24-26, 2007.

ALVES, O.L., A Nanotecnologia Cumprindo Suas Promessas. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido. Instituto de Química UNICAMP. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_33_1_nanotecnologia_promessas.pdf. Acessado em: 07/06/2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5568-08: 2008.**Standard Test Method for Measuring Relative Complex Permittivity and Relative Magnetic Permeability of Solid Materials at Microwave Frequencies Using Waveguide. 2008.

ANDRADE L. A. et al. Backscattering Analysis of Flat Plate and Dihedral Corner Reflectors using PO and Comparison with RCS Measurements in Anechoic Chamber. Microwave and Optoelectronics Conference, IMOC 2003. **Proceedings: SBMO/IEEE MTT-S International**. v. 2, p. 719 – 724, 2003.

AIRFORCE-TECHNOLOGY: **Airforce Technology Market & Customer Insight**. http://www.airforce-technology.com/projects/shenyang-j-31- stealth-fighter/. Acesso em: 06/10/2015.

AIR POWER AUSTRALIA: **Advanced Concepts Stealth Technology**. http://www.ausairpower.net/TE-Stealth.html. Acessado em: 06/10/2015.

ANNINO, G. E CASSETTARI, M. On the negative value of dielectric permittivity of the water surface layer. **Applied Physics Letters**. v. 83, p. 4506-4507, 2003.

ARCHITIZER,**'Solar/Anechoic' Offers Stunning Views Into The Architecture Of Sound And Sun.** http://architizer.com/blog/solaranechoic-offers-stunning-views-into-the-architecture-of-sound-and-sun. Acessado em: 06/09/2015.

AVIATION BETA, 2015: http://aviation.stackexchange.com/questions/14373/how-do-friendly-stealth-planes-locate-each-other. Acessado em: 06/10/2015.

AWASTHI, K. et al. Synthesis of nano-carbon (nanotubes, nanofibres, graphene) materials. **Bulletin of Materials Science**. v. 34, n. 4, p. 607–614, July 2011.

BAI, J. B.; ALLAOUI, A. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites-experimental investigation. **Composite**. Part A, V. 34, n. 8, p. 689–694, Aug 2003,

BAL, S. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites. **Journal Scientific & Industrial Research**. V. 66, p. 752-756. Set 2007. Disponível em: http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/1314/1/JSIR%2066(9)%20(2007)%20752-756.pdf. Acesso em: jul 2012.

BEKYAROVA, E. et al. Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Carbon Fiber−Epoxy Composites. **The Journal of Physical Chemistry C. Nanomater Interfaces**. v. 111 n. 48, p. 17865-17871, jun 2007.

BHAT, K. S.; DATTA, S. K.; SURESH, C., Electrical and microwave characterization of kanthal thin films: temperature and size effect. **Thins Solids Films**. v. 332, n. 1–2, p. 220–224, 1998.

BHATTACHARYA, P., KUMAR, C. and KALRA, S. S., Graphene and MWCNT: Potential Candidate for Microwave Absorbing Materials. **Journal of Materials Science Research**. v. 1, n. 2, Abril 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.5539/jmsr.v1n2p126. Acesso em: jul 2012.

BISCARO, R. S., **Estudo dos mecanismos de absorção de microondas (100 MHz – 20 GHz) de revestimentos à base de polímeros condutores**. 2006. 212 f. Tese de Doutorado. Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais. Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

BRINKMAN, E., **PolyCond: electromagnetic shielding with conducting polymers.**Disponível em: http://www.materialenkennis.nl/dico/UserFiles/File/PolyCond.pdf. Acesso em 06/10/2015.

CAMPOS, R. A. M. et al. Effect of oxidants and anionic surfactants on the morphology and permittivity of polypyrrole and its blends with epoxy resin. **Polímeros**. 2015. No prelo.

CAO, M. S. et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. **Carbon**. v. 48, p. 788–796, 2010.

CHALLA, et al. Permittivity Measurement With a Non-Standard Waveguide by Using Trl Calibration and Fractional Linear Data Fitting. **Progress In Electromagnetics ResearchB**, v. 2, p. 1–13, 2008.

CHANG, C. M. **The study of Electromagnetic Shielding for Multiwal carbonNanotube Composite**.Institute of Electo-Optical Engineering National Sun Yaten University Kaohsiung, Taiwan, R. O. C. 2008. 142 l. Dissetation for the degree of Dostor of Philisophy.

CHAWLA, S.K. et al. Sol–gel synthesis, structural and magnetic properties of nanoscale M-type barium hexaferrites BaCoxZrxFe(12-2x)O19. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 350, 23–29, 2014.

CHE S. F. et al. Design of a salisbury screen absorber using frequency selective surfaces to improve bandwidth and angular stability performance. **Microwaves, ntennas & Propagation**, IET. v. 5, p. 149-156, 2011.

CHE, B. D. et al. Effects of Carbon Nanotube Dispersion Methods on the Radar Absorbing Properties of MWCNT/Epoxy Nanocomposites. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 11, p. 1221-1228, 2014.

CHE, B. D. et al. The impact of different multi-walled carbon nanotubes on the X-band microwave absorption of their epoxy nanocomposites. **Chemistry Central Journal**. v. 9, n.10, p. 1-13, 2015.

CHE, R. at al. Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**. v. 16, n. 5, p. 401-405, 2004.

CHEMIE, V. F. **Electromagnetic properties of single-walled carbon nanotubes investigated by microwave absorption.** 2008. der Technischen Universit¨at Darmstadt zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.).

CHEN, H. et al. Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposite fabrication using trifluoroacetic acid as a cosolvent. **Nanotechnology.** v. 18, n. 41, 2007. Disponível em: http:// dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/41/415606. Acesso em: Jul 2007.

CHEN, M. et al. Electromagnetic interference shielding properties of silicon nitride ceramics reinforced by in situ grown carbon nanotubes. **Ceramics International**. v. 41, p. 2467–2475, 2015.

CHOI, J.; JUNG, H.T. New triple-layered composite for high-performance boadband microwave absorption. **Composite Structures**. v. 122, p. 166–171, 2015.

CHOI, Y.J., et al.. Electromagnetic interference shielding behaviors of Zn-based conducting oxide films prepared by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**. v. 583, 2015, p. 226–232.

CLEAN TECHNICA. **Stealth Wind Turbines For 96 MW French Wind Farm**. http://cleantechnica.com/2014/09/17/ stealth-wind-turbines-96-mw-french-wind-farm/. Acesso em: 06/09/2015.

COLOMBO, J. C. **Medición de Parámetros de Dispersión** “S”. 2012. Ingeniería Electrónica – Medidas Electrónicas II. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Tucumán. Disponível em: http://ecaths1.s3.amazonaws.com/medidaselectronicaii/341214887.Par%C3%A1metrosS-FRT-UTN30-04_12.pdf. Acesso em: 07/07/2015.

COSTA, D.S. **Estudo da Influência da Taxa de Deposição de Filmes Ultrafinos de $Cu_2O$ Visando Aplicação como Absorvedores de Micro-Ondas (8,2 a 12,4 GHz)**. 2014. 95 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais – Universidade Federal de São Paulo, Escola de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, São José dos Campos.

COVILLE, N. J.; MHLANGA., S. D.; NXUMALO, E. N.; SHAIKJEE, A., A review of shaped carbon nanomaterials. **South African Journal of Science**. v. 107, n. 3-4, 2011, p. 1-15. http://www.sajs.co.za/sites/default/files/publications/pdf/418-4523-4-PB.pdf, Acesso em: 27 de out. 2014.

CRESPO, M. et al. Synergistic effect of magnetite nanoparticles and carbon nanofibres in electromagnetic absorbing composites. **Carbon**. v. 74, p. 63–72, 2014.

CUENCA, J. A. et al. Microwave determination of sp2 carbon fraction in nanodiamond powders. **Carbon.** v. 81, p. 174–178, 2015.

D'ALOIA, A.G. et al. Electromagnetic absorbing properties of graphene–polymer composite shields. **Carbon**. v. 73, p. 175–184, 2014.

DANLÉE, Y.; BAILLY, C.; HUYNEN, I. Thin and flexible multilayer polymer composite structures for effective control of microwave electromagnetic absorption. **Composites Science and Technology**. v. 100, p. 182–188, 2014.

DAS, S. et al. Microwave Absorption Properties of Double-Layer RADAR Absorbing Materials Based on Doped Barium Hexaferrite/TiO2/Conducting Carbon Black. **Journal of Engineering**. v. 2014, 2014, p. 1-5. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1155/2014/468313. Acesso em: Acesso em: 27 de out. 2014.

DEFENSE AEROESPACE, **Stealth Technology: Theory and Practice**. 2014; http://www.defense-aerospace.com/articles-view/feature/5/157481/aircraft-stealth%3A-the-view-from-russia.html. Acesso em: 06 de out. 2015.

DENG, L. J. et al. Microwave electromagnetic and absorption properties of $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe nanocomposites in the 0.5–18 and 26.5–40 GHz ranges.**Journal of Applied Physics**. v. 101, n. 9, 2007.

DENG, L.; HAN M. Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube composites with negative permeability. **Applied Physical Letter**.; v. 9, n. 1, 2007, p. 23119-23121. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1063/1.2755875. Acesso em: 27 de out. 2014.

DIAS, J.C. et al. Absorvedores de radiação eletromagnética, aplicados no setor aeronáutico. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 15, p. 33-42, 2000.

DISHOVSKI, N. et al. Hexaferrite contribution to microwave absorbers characteristics. **IEEE Transactions on Magnetics.** v. 30, n. 2, p. 969-971, 1994.

DU, J.H.; BAI, J.; CHENG, H.M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites. **Express Polymer Letters**. v.1, n.5, 253–273, 2007.

DUNAEVSKII, G.E. et al. Electromagnetic response of anisotropic polystyrene composite materials containing oriented multiwall carbon nanotubes. In: INFRARED, MILLIMETER, AND TERAHERTZ WAVES (IRMMW-THZ), 2014 39TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON. Sept. 2014. **Proceedings:** IEEE Xplore. Disponível em: http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?tp=&arnumber=6956106&url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fxpls%2Fabs_all.jsp%3Farnumber%3D6956106. Acesso em: 30 de maio 2015.

DURMUS Z.; DURMUS, A.; KAVAS, H., Synthesis and characterization of structural and magnetic properties of graphene/hard ferrite nanocomposites as microwave-absorbing material. **Journal Materials Science**. v. 50, 1201–1213, 2015.

ENDO, M., IIJIMA, S.; DRESSELHAUS, M. S., Electronic And Structural Properties Of Carbon Nanotubes. **Carbon Nanotubes**., Pages 37-46. Elsevier Science Inc., 660 White Plains Road, Tarrytown, New York 10591-5153, U.S.A. 1996.

ESTRATÉGIA GLOBAL, Os Modernos Submarinos Convencionais. Jan. 2015. http://naargrosbar.blogspot.com.br/2015/01/os-modernos-submarinos-convencionais.html. Acesso em: 06 de set 2015.

EUN, S.W. et al. Effect of delamination on the electromagnetic wave absorbing performance of radar absorbing structures. **Composites Science and Technology**. v. 116 p. 18–25, 2015.

FAEZ, R. et al. Microwave properties of EPDM/PAni-DBSA blends. **Journal: Synthetic Metals - Synthet Metal.** V. 119, n. 1, p. 435-436, 2001.

FAN, Z. et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites. **Materials Science and Engineering**. v. 132, p. 85–89, 2006.

FARUKH, M.; SINGH, A. P.; DHAWAN, S.K.Enhanced electromagnetic shielding behavior of multi-walled carbon nanotube entrenched poly (3,4-thylenedioxythiophene) nnanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 114, p. 94–102, 2015.

FEJES, D.; HERNÁDI, K. A Review of the Properties and CVD Synthesis of Coiled **Carbon Nanotubes. Materials**. v. 3, 2010, p. 2618-2642. http://www.mdpi.com/1996-1944/3/4/2618, Acesso em: 27 de out. 2014.

FEYNMAN R.P., Da Pedra Lascada aos Nanomateriais. Instituto Inovação. Disponível em: http://inventta.net/wp-content/uploads/2010/07/Da-Pedra-Lascada-aos-Nanomateriais-richard_feynman.pdf. Acesso em: 07 de jun. 2012.

FEYNMAN, R.P.,. Um convite para entrar em um novo campo da física. Disponível em: There's Plenty of Room at the Bottom http://calteches.library.caltech.edu/1976/1/1960Bottom.pdf, Acesso em: 08 de jun. 2012

FOLGUERAS, L. C. **Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina.** 2005. 254f. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos.

FOLGUERAS, L. C., ALVES, M. A., REZENDE, M. C., Evaluation of a Nanostructured Microwave Absorbent Coating Applied to a Glass Fiber/Polyphenylene Sulfide Laminated Composite. **Materials Research**. v. 17, n.1, p. 197-202, 2014.

FOLGUERAS, L. C.; ALVES, M. A.; REZENDE, M. C. Electromagnetic Radiation Absorbing Paints Based on Carbonyl Iron and Polyaniline. SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2009).

FOLGUERAS, L. C.; REZENDE, M. C., Material absorvedor de radiação eletromagnética multicamadas processado à partir de não-tecidos Poliméricos e polímero condutor. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

FOLGUERAS, L.C.; REZENDE, M.C. Multilayer Radar Absorbing Material Processing by Using Polymeric Nonwoven and Conducting Polymer. **Material Research**, v.11, n.3, 245-249, 2008.

FOLGUERAS, L.C.; ALVES, M.A.; REZENDE, M.C.. Microwave absorbing paints and sheets based on carbonyl iron and polyaniline: measurement and simulation of their properties. **Journal of Aerospace Technology and Management**. v. 2, n. 1, Jan. – Apr. p. 63-70, 2010.

FOXTROT ALPHA, **Fidelis Models – Military.** http://foxtrotalpha.jalopnik.com/is-polands-stealthy-pl-01-the-tank-of-the-future-1554395391. Acesso em: 06 de set. 2015.

FRANCHITTO, M., ORLANDO, A. J. F., FAEZ, R., REZENDE, M. C., and MARTIN, I. M.. Measurements of Reactivity and Complex Permittivities of Radar Absorbing Materials Based on Conducting Polymers. Progress In Electromagnetics Research Symposium. Beijing, China, March v. 26, n. 30 p. 669-672, 2007.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. C. et al.X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites. **Óptica Pura y Aplicada**. v. 40, n. 2, p. 195-205 2007. Disponível em: www.sedoptica.es. http://digital.csic.es/bitstream/10261/4150/1/257.pdf. Acesso em: 10 de jun 2015.

GEORGE, N. et al. High performance natural rubber composites with conductive segregated network of multiwalled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**. v.116, p. 33–40, 2015.

GHAMDI, Al-, O. et al. Dielectric and microwave properties of polyvinyl chloride/graphite/nickel composites and its applications. **Journal of Thermoplastic Composite Materials.** vol. 27, n. 4, 528-540, 2012.

GIORCELLI, M. et al. Analysis of MWCNT/epoxy composites at microwave frequency: reproducibility investigation. **Nanoscale Research Letters**. v. 9, n. 168, 2014. http://www.nanoscalereslett.com/content/pdf/1556-276X-9-168.pdf. Acesso em: 30 de maio 2015.

GLOBAL SECURITY. Stealth Materials. 2015. Disponível em: http://www.globalsecurity.org/military/world/stealth-aircraft-material.htm. Acesso em: 06/10/2015.

GOH, H.W. et al. Crystallization and dynamic mechanical behavior of double-C60-end-capped poly(ethylene oxide)/multi-walled carbon nanotube composites. **Chemical Physics Letters**. v. 370, p. 236-241, 2003.

GOJNY, F. H. et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/ epoxy composites. **Polymer**. v. 47, 2006, p. 2036-2045. Disponível em: http://dx.doi. org/10.1016/j.polymer.2006.01.029. Acesso em: 07 jun 2012.

GONG, X. et al. Young JS. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. **Chemistry of Materials.** v. 12, p. 1049-1052, 2000.

GROSSIORD, N. et al. Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers to Get Conductive Nanocomposites**. Chemistry of Materials**. v. 18, n. 1089, 2006.

GUPTA, S.C. et al. Design of a single layer broadband microwave absorber using cobalt-substituted barium hexagonal ferrite. In. INTERNATIONALl MICROWAVE SYMPOSIUM DIGEST, 1992.

HÅKANSSON, E. et al. Electromagnetic Interference Shielding and Radiation Absorption in Thin Polypyrrole Films. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 1, 2007, p. 205-213. Deakin Research Online. Disponível em: http://dro.deakin.edu.au/. Acesso em: 06 de jul 2012.

HAN, M.; DENG, L., High Frequency Properties of Carbon Nanotubes and their Electromagnetic Wave Absorption Properties. In: Jose Mauricio Marulanda(Ed.) **Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices**. Slavka Krautzeka. Aug. 2011 - cdn.intechopen.com. Disponível em http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-applications-on-electron-devices/high-frequency-properties-of-carbon-nanotubes-and-their-electromagnetic-wave-absorption-properties. Acesso em: 25 de maio 2012.

HAYASHIDA, K.; MATSUOKA, Y., Electromagnetic interference shielding properties of polymer-grafted carbon nanotube composites with high electrical resistance. **Carbon** v. 85, p. 363–371, 2015.

HECHT, D. S.; HU, L.; GRÜNER, G. Electronic properties of carbon nanotube/fabric composites. **Current Applied Physics**. v. 7, p. 60–63, 2007.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F; ROCCO, A. M. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências E Perspectivas de uma Área Multidisciplinar. **Quimica Nova**. v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HONE J., et al.Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials.Appl Phys Lett. v. 80, p. 2767–2769, 2002.

HONE, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy. **Applied PhysicsA.** v. 74, p, 339- 343, 2002.

HONG, W. et al. Microwave radial dielectric properties of carbon fiber bundle: Modeling, validation and application. **Carbon**. v. 79, p. 538–543, 2014.

HONGFENG X. et al. Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry. **Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v. 42, p. 3701- 3712, 2004.

HOU C. et al. Microwave Electromagnetic Property of La(NO3)3-Doped Multiwalled Carbon Nanotube/Polyvinyl Chloride Composites. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. v. 28, n. 7, p. 2077-2082, 2015.

HU, L.; HECHT, D.S.; GRÜNER, G., Infrared transparent carbon nanotube thin films. **Applied Physics Letters**. v. 94, n.081103, 2009.

HUANG, Y. et al. The influence of single-walled carbon nanotube structure on the electromagnetic interference shielding efficiency of its epoxy composites. **Carbon**. v. 45, p. 1614–162, 2007.

HUO, J.; WANG, L.; YU. H., Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption. **Journal Materials Science**. v. 44, p. 3917–3927, 2009.

IIJIMA, S., AJAYAN, P. M. and ICHISHASHI, T., Growth Model for Carbon Nanotube. **Phisical Review Letters**, v. 69 n. 21, 1992.

IIJIMA, S., Helical Microtubes of Graphitic carbon. **Letters of Nature**. v. 354, 1991.

INVESTING NEWS. **Types of Graphite: Amorphous, Flake and Vein**. 2012. http://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/graphite-investing/types-of-graphite-amorphous-flake-and-vein/. Acesso Em: 06/09/2015.

JIA, W. et al. The conductivity behavior of multi-component epoxy, metal particle, carbon black, carbon fibril composites.**Journal of Applied Polymer Science**. v. 85, p. 1706–1713, 2002.

JONGE, N.; BONARD, J. M. Carbon nanotube electron sources and applications. **Philosophical Transactions of The Royal Society**. v. 362, 2004, p. 2239-2266. Disponível em: rsta.royalsocietypublishing.org. Acesso em: 19/05/2012.

JOSEPH, N.; JANARDHANAN, C.; SEBASTIAN, M. T. Electromagnetic interference shielding properties of butyl rubber-single walled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**. v. 101, p. 139–144, 2014.

KAWAGUCHI, T.; PEARSON, R. A. The effect of particle–matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies: Part 1. A study on yield behavior and cohesive strength. **Polymer**. v. 44, p. 4229–4238, 2003.

KHARE, R.; BOSE, S. Single wall carbon nanotubes Carbon Nanotube Based Composites - A Review. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**. v.. 4, n.1, p. 31-46, 2005. http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2005.41004. Acesso em: 03/07/2010.

KHURRAM, A. A. et al. Microwave Properties of Nanocomposites: Effect of Manufacturing Methods and Nanofiller Structure. **Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine**. v. 6, 2015.

KIM, P. C.; LEE, D. G. Composite sandwich constructions for absorbing the electromagnetic waves. **Composite Structures**. v. 87, p.161–167, 2009.

KINGSTON, C. et al.Release characteristics of selected carbon nanotube polymer composites. **Carbon**. v. 68, 33–57, 2014.

KNOTT, E.F., SHAEFFER, J.F., TULEY, M.T., **Radar cross section**. 6 ed. Boston. MA, Artech House, 611p. 1993.

KONG, L. et al. Carbon nanotubes modified with ZnO nanoparticles: High-efficiency electromagnetic wave absorption at high-temperatures. **Ceramics International**. v. 41 p. 4906–4915, 2015.

KONG, L. et al. Electromagnetic wave absorption properties of graphene modified with carbon nanotube/poly (dimethyl siloxane) composites. **Carbon**. v. 73, p. 185–193, 2014.

KOTSILKOVA, R. et al. Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites. **Composites Science and Technology.** v.106, p. 85–92, 2015.

KRET. **State-of-the-art technologies / Quality/ Reliability**. 2015. Disponível em: http://kret.com/en/. Acesso em: 06/10/2015.

LAIRD SMART TECHNOLOGY. **RF/Microwave Absorbers.** 2015.Disponível em: http://www.lairdtech.com/products/coolzorb-400. Acesso em: 06/09/2015.

LAN, M. et al. Fabrication and electromagnetic interference shielding effectiveness of polymeric composites filled with silver-coated microorganism cells. **Applied Surface Science**. v. 307, p. 287–292, 2014.

LANTICSE, L. J. et al. Shear-induced preferential alignment of carbon nanotubes resulted in anisotropic electrical conductivity of polymer composites. **Carbon**, v.44, p. 3078-3086, 2006.

LAU, K. T.; SHI, S. Q. Failure mechanisms of carbon nanotube/epoxy composites pretreated in different temperature environments**. Carbon**. v. 40, 2002, p. 2965–2968.

LAU, K.T., LU, M. AND LIAO, K., Improved mechanical properties of coiled carbon nanotubes reinforced epoxy nanocomposites. **Composites Applied Science Manufacturing.** v. 37, p. 1837-1840, 2006. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.09.019

LEE, S.M., International Encyclopedia of Composites. New York: VHC Publishers; 1991

LEHMAN, J. H. et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, p. 2581– 2602, 2011.

LI, G. et al. Electromagnetic and microwave absorption properties ofsingle-walled carbon nanotubes and CoFe2O4 nanocomposites. **Materials Science and Engineering. B** v. 193, p. 153–159, 2015.

LI, J.; MA, P. C.; CHOW, W. S.; TO, C. K.; TANG, B. Z.; KIM, J. K. Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes. **Advanced Functional Materials**. v. 17, p. 3207-3215, 2007.

LI, N. et al. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites. Nano Letters, v. 6, n. 6, p. 1141-1145, 2006.

LI, Q. et al. Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, 1193–1199, 2009.

LIN, H.; ZHU, H.; GUO. L.Y. Materials processing by simple shear. **Materials Letter**. v. 61, n.2, 2007, p. 3547-3550. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.077. Acesso em: 07 de maio 2012.

LIU, J. R.; ITOH, M.; MACHIDA, K. Electromagnetic wave absorption properties of $Fe_{1-x}Co_x/Y_2O_3$ (x = 0.33, 0.5, 0.67) nanocomposites in gigahertz range. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 389, p. 265-269, 2005.

LIU, L.; GRUNLAN, J. C. Clay Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**. v. 17, p. 2343-2348, 2007.

LIU, Q.; DI ZHANG, A.; FAN, T. Electromagnetic wave absorption properties of porous carbon/Co nanocomposites. **Applied Physics Letters**. v. 93, n. 013110, 2008.

LIU, X. et al. Fabrication and electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanotube reinforced carbon fiber/pyrolytic carbon composites. **Carbon**. v. 68, p. 501–510, 2014.

LIU, X. G. et al. Microwave-absorption properties of ZnO-coated iron nanocapsules. Applied. Physics Letters. v. 92, n. 173117, 2008.

LIU, X. Study on the Microwave Permittivity of Single-walled Carbon Nanotube. **International Education Studies**. v. 2, n.1, 2009.

LIU, Z. et al. Microwave Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes/Soluble Cross-Linked Polyurethane Composites. **The Journal Physical. Chemistry**. v. 111, p.13696-13700, 2007.

LIU, Z. et al. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites. **Carbon**. v. 45, p. 821–827, 2007.

LOMBA, B. S. **Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Departamento de Química Inorgânica. Campinas, SP, 2007.

LOPES, C. M. A; PEIXOTO, G. G., REZENDE, M.C., Microwave Absorption Effectiveness of Nonwoven Support Impregnated with Carbon Black. IMOC 2003. IEEE Xplore. Acessado em: 01/09/2015.

LU, S. et al. Electromagnetic and microwave absorbing performance of ultra-thin Fe attached carbon nanotube hybrid buckypaper. **Functional Materials Letters**. v. 7, n. 2, 1450006 (4 pages), 2014.

LUTSEV, L. V. et al. Dielectric and magnetic losses of microwaveelectromagnetic radiation in granular structures with ferromagnetic nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 15, p.3665–3681, 2003.

MACHIDA, K. I.; LIU, J. R., ITOH, M. Gigahertz range absorption properties of α-Fe/$Y_2O_3$, FeCo/$Y_2O_3$, and α-Fe/$Fe_3B$/$Y_2O_3$ nanocomposites. **IEEE Transactions on Magnetics**. v. 41, n. 10, p. 3577-3579, 2005.

MAKEIFF, D. A.; HUBER, T.; SAVILLE, P. Complex Permittivity of Polyaniline–Carbon Nanotube and Nanofibre Composites in the X-band. PMMA Composites. Defence R&D Canada – Atlantic. Technical Memorandum. DRDC Atlantic TM 2004-124. May 2005.

MAKSIMENKO, S.A. et al. Attenuation of electromagnetic waves in onion-like carbon composites. **Diamond & Related Materials**. v. 16, p. 1231–1235, 2007,.

MALISKA, A.M., Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. 2004. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 07/07/2015.

MARKEL, V. A. Can the Imaginary Part of Permeability be Negative? 2008. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.78.026608. Acesso em: 19/11/2015.

MARRA, P. H. S.; ARMOND, R. A. S. Z., Caracterização de Sistemas Polímeros Conjugados /Nanotubos de Carbono Para a Confecção de Dispositivos Fotovoltaicos. Disponível em: http://www.seer.ufu.br/index.php/horizontecientifico/article/viewFile/3775/2780. 2007, seer.ufu.br. Acesso em: 22/04/2010.

MARSH, H.; HEINTZ, E.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. - **Introduction to Carbon Technologies**, 1a ed., University of Alicante, Alicante/Spain (1997).

MARTIN, C. A. et al. Formation of percolating networks in multiwall carbon-nanotube–epoxy composites. **Composite Science Technology**. v. 64, 2004, p. 2309-2316.

MATOS, C. F., GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J.G., Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. **Carbon**. v. 78, p. 469–479, 2014.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica – Termogravimetria. CANEVAROLO, S.. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2005. p.

MAZOV, I. et al. Electromagnetic shielding properties of MWCNT/PMMA composites in Ka-band. **Physical status solidi**. v. 246, p. 11-12, 2009.

McENANEY, B. Structure and Bonding in Carbon Materials. BURCHELL, T. D., **Carbon Materials for Advanced Technologies**. Oak Ridge, National Laboratory Oak Ridge, TN 37831 -6088. U.S.A. 1999. Elsevier Science Ltd. Cap. 1, p. 1-33

MELVIN, G.J.H.; NI, Q.Q.; NATSUKI, T. Electromagnetic wave absorption properties of barium titanate/carbon nanotube hybrid nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 615, p. 84–90, 2014.

MENÉNDEZ, J.A. et al. Microwave heating processes involving carbon materials. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 1, p. 1-8, 2010.

MIACCI, M. A. S.; MARTIN, I. M.; REZENDE, M. C. Cancellation System in RCS Measurements of Complex Targets in the C Band using an Anechoic Chamber. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**. v. 7, n. 2, p. 139-151, 2008.

MICHELI, D. et al. Electromagnetic characterization and shielding effectiveness ofconcrete composite reinforced with carbon nanotubes in the mobilephones frequency band. **Materials Science and Engineering B.** v.188, p. 119–129, 2014.

MICHELI, D. et al. Electromagnetic Characterization of Composite Materials and Microwave Absorbing Modeling. Advances in Nanocomposites, Synthesis, Characterization and Industrial Applications. Edited by Boreddy Reddy, 2011. http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposites-synthesis-characterization-and-industrial-applications/electromagnetic-characterization-of-composite-materials-and-microwave-absorbing-modeling. Acesso em: 04 de out. 2015.

MICHELI, D. et al. Synthesis and electromagnetic characterization of frequency selective radar absorbing materials using carbon nanopowders. **Carbon**. v. 77, p. 756–774, 2014.

MIJOVIC, J.; WANG H.T., Cure kinetics of neat and graphitefiber-reinforced epoxy formulations. **Journal Applied Polymer Science**. v. 37, p. 2661-2673, 1989.

MIJOVIC, J.; WANG, H. T. Cure kinetics of neat and graphite-fiber-reinforced epoxy formulations. **Journal Applied Polymer Scince**. v. 37, p. 2661–2673, 1989.

MITCHELL, C. A.; Bahr, J. L.; Arepalli, S.; Tour, J. M.; Krishnamoorti, R. Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene.**Macromolecules**. v. 35, n.23, p. 8825-8830, 2002.

MITCHELL, C.A. et al. Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene. **Macromolecules**. v. 35, p. 8825-8830, 2002.

MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 21 p. 11–25, 2015.

MIYAGAWA, H.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Mechanical properties of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v.5, p. 1593-1615, 2005.

MOGLIE, F. et al. Electromagnetic shielding performance of carbon foams. **Carbon** v. 50, n. 5, 1972–1980, 2012.

MOHAMMED A. S. H., Influence of conductive network structure on the EMI shielding and electrical percolation of carbon nanotube/polymer nanocomposites. **Synthetic Metals**. v.205, p.78–84, 2015.

MOHAMMED H. A.S., SUNDARARAJ, U., Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**. v. 47, p. 1738-1746, 2009.

MOHIT, K., GUPTA, V. R., ROUT, S. K., Microwave Dielectric Properties of Ni0.2CuxZn0.8-xFe2O4 for Application in Antenna. **Progress In Electromagnetics Research B**, v. 57, p.157-175, 2014.

NI, Q. Q.; MELVIN, G. J. H.; NATSUKI, T. Double-layer electromagnetic wave absorber based on barium titanate/carbon nanotube nanocomposites. **Ceramics International**. v. 41, n. 8, p. 9885–9892, 2015.

NOHARA, E. L. **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtido pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos**. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

NWIGBOJI, I. H. et al. Microwave absorption properties of multi-walled carbon nanotube (outer diameter 20 –30 nm) – epoxy composites from 1 to 26.5 GHz. **Diamond & Related Materials.** v. 52, p. 66–71, 2015.

OLIVEIRA, Bianca Lira de. **Síntese de Nanotubos de Carbono (NTC) por Deposição Química de Vapor Empregando Fe/CaCO3 e Fe/NTC como Catalisador**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

OSIKOYA, A. O. et al. Synthesis, Characterization and Sorption Studies of Nitrogen–Doped Carbon Nanotubes. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**. v. 10, n. 1, p. 125 – 134, January -March 2015.

OUYANG, J. et al. High-Conductivity Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Film and Its Application in Polymer. **Optoelectronic Devices**. v. 15, n. 2, p.203–208, 2005.

RAHMAT, M. and HUBERT. P. Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review Composites Science and Technology. v. 72, p. 72–84, 2011.

PANWAR, R.; AGARWAL, V.; SINGH, D. A cost effective solution for development of broadband radar absorbing material using electronic waste. **Ceramics International.** v. 41, p. 2923–2930, 2014.

PARK, K.Y. et al. Fabrication and Electromagnetic Characteristics of Composites Containing Electroless Metal-Coated Carbon Nanofibers. 16TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS. 2007.

PARK, S.H.; THEILMANN, P.; ASBECK, P.; BANDARU, P. R. Enhanced electromagnetic interference shielding through the use of functionalized carbon nanotube-reactive polymer composites. **Nanotechnology**. v. 9, n. 4, p. 464 – 469, 2009.

PATON, K. R.; WINDLE, A. H. Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes. **Carbon.** v. 46, p. 1935–1941, 2008.

PAULA, E. G. et al. Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S. **Cerâmica**. v. 50, n. 314, p.161-165, 2004.

PECASTAINGS, S. et al. Role of Interfacial Effects in Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposite Behavior. **Journal Nanoscience Nanotechnology**. v. 4, p. 838-43, 2004.

PEIGNEY, A. et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 39, n 4. 2001, p. 507-514. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01003709/document. Acesso em: 01/09/2015.

PEIXOTO, G. G. et al. Electromagnetic Signature on Scale Model of an Aircraft. **Microwave and Optoelectronics**. v. 25-28, p. 386–388, 2005.

PEIXOTO, G. G. et al. Medium Open Range Radar Cross Section Facility in Brazil. **Piers Online**, v. 5, n. 4, 2009.

PEREIRA, J. J. **Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X**. 2007. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté, Taubaté.

PETROV, V. M.; GAGULIN, V.V. Microwave absorbing materials.**Inorganic Materials.** v. 37, n. 2, p.93-98, 2001.

PHANG, S. W. et al. Synthesis, characterization and microwave absorption property of doped polyaniline nanocomposites containing TiO2 nanoparticles and carbon nanotubes. **Synthetic Metals.** v. 158, p. 251–258, 2008.

PIMENTA, M. A.; MELO, C. P., Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**. n. 18, 2004.

PINHO, M. S. et al. Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 23-26, 1999.

PINTO, Simone de Souza **Obtenção de materiais absorvedores de micro-ondas à base de compósitos condutores de negro de fumo e nanotubos de carbono impregnados com POMA**. 2014. 138f. Tese de Doutorado - Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos.

PINTO, S. S.; REZENDE, M. C., Estudo da Aplicação da Poli(o-Metoxianilina) e de seus Compósitos com Negro de Fumo no Processamento de Absorvedores de Micro-Ondas. Polímeros, vol. 22, n. 4, p. 325-331, 2012.

PIONEERS OF STEALTH: http://www.pioneersofstealth.org/. Acessado em:

PODER AÉREO. Disponível em: http://www.aereo.jor.br/2009/01/26/sai-da-fabrica-o-primeiro-f-35-equipado-com-sistemas-de-missao/. Acesso em: 06/10/2015.

QI, X. et al. Preparation, electromagnetic and enhanced microwave absorption properties of Fe nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering.** v. 198, p. 108–112, 2015.

QIN, F. X. et al. Exceptional electromagnetic interference shielding properties of ferromagnetic microwires enabled polymer composites. **Journal of Applied Physics** v. 108, 2010.

QING, Y. et al. Enhanced microwave absorption of multi-walled carbon nanotubes/epoxy composites incorporated with ceramic particles. **Composites Science and Technology**. v. 02, p. 161–168, 2014.

QING, Y. et al. Evolution of double magnetic resonance behavior and electromagnetic properties of flake carbonyl iron and multi-walled carbon nanotubes filled epoxy-silicone. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 583, p. 471–475, 2014.

QIU, J.; QIU, T. Fabrication and microwave absorption properties of magnetite nanoparticle–carbon nanotube–hollow carbon fiber composites. **Carbon**. v. 81, p. 20-28, 2015.

RAFIEE, R. et al. The Influence of CNT Contents on the Electrical and Electromagnetic Properties of CNT/Vinylester. **Journal of Electronic Materials**, v. 43, n. 9, 2014.

RASLAN, A. Z. **Conception, fabrication et caractérisation de microactionneurs à base de nanotubes de carbone**. Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de L'université Joseph Fourier Spécialité : Micro et Nanoélectronique. le 17 Décembre 2009.

REN, XIAOHU; CHENG, YANKUI. Electromagnetic and microwave absorbing properties of carbonyl iron/$BaTiO_3$ composite absorber for matched load of isolator. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v. 393, p. 293–296, 2015.

REN, Z., LAN, Y.; WANG, Y., **Aligned, Carbon Nanotubes, Phisics, Concepts, Fabrications and Devices.** 2013. Hardicover. 300 p.

REZENDE, M. C. at al. Medidas de refletividade de materiais absorvedores de radiação eletromagnética usando as técnicas RCS e NR**. Revista Física Aplicada Instrumental**, v. 16, n. 1, p. 30-36. 2003.

REZENDE, M. C. et al. Radar Cross Section Measurements (8- 12 GHz) of Flat Plates Painted with Microwave Absorbing Materials. SBMO/IEEE M1T-S IMOC 2001. IEEE Xplore.

RISI, C. L.S. et al. A contribution from dielectric analysis to the study of the formation of multi-wall carbon nanotubes percolated networks in epoxy resin under an electric field. **Materials Chemistry and Physics**. v. 160, p. 289-295, 2015.

ROTWELL, E. e CLOUD, M. J. **Electromagnetics**, 2a edição, CRC Press, USA, 424 p. 2009.

ROYAL REGIMENT OF CANADIAN ARTILLERY: http://canadianartillery.ca/beta/. Acessado em: 06/10/2015.

SANDLER, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**. v. 40, p. 5967–5971, 1999.

SANTOS, A.S. et al. Morphology, thermal expansion, and electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. **Journal Applied Polymer Science**. v. 108, p. 979-986, 2008.

SAVI, P. et al. Analysis of Microwave Absorbing Properties of Epoxy MWCNT Composites. **Progress In Electromagnetics Research Letters**, v. 44, p. 63-69, 2014.

SCHMIDT, R. H. et al. The Effect of Aggregation on the Electrical Conductivity of Spin-Coated Polymer/Carbon Nanotube Composite Films. **Langmuir**. v. 23, n. 5707, 2007.

SCHUELER, R. et al. Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. **Journal Applied Polymer Science**. v. 63 n. 13, p. 1741–6, 1997.

SCHUELER, R. et al. Percolation in carbon black filled epoxy resin. **Macromolecular Symposia**. v. 104, p. 261-268, 1996.

SEDELNIKOVA, et al. Effect of fabrication method on the structure and electromagnetic response of carbon nanotube/polystyrene composites in low-frequency and Ka bands. **Composites Science and Technology**. v. 102, p. 59–64, 2014.

SEO, I. S.; CHIN, W. S.; LEE, D. G. Characterization of electromagnetic properties of polymeric composite materials with free space method. **Composite Structures**, v. 66, p. 533–542, 2004.

SEPAHVAND, R.; MOHAMADZADE, R. Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Decorated with Magnesium Ferrite (MgFe2O4) Nanoparticles by Citrate-Gel

**Method. Journal of Sciences**. v. 22, n. 2, p. 177-182, 2011. Disponível em: http://jsciences.ut.ac.ir. Acesso em: 16 de nov 2014.

SHAH, A. et al. Microwave Absorption and Flexural Properties of Fe Nanoparticle/Carbon Fiber/Epoxy Resin Composite Plates, **Composite Structures** 2015.

SHEN, J. et al. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **CompositesPart A**. v. 38, p. 1331–1336, 2007.

SILVA, L. V. et al. Glass Fiber/Carbon Nanotubes/Epoxy Three-Component Composites as Radar Absorbing Materials. **Polymer Composites**. 2015.

SILVA, Laís Vasconcelos da, **Compósitos Avançados epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado. Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPG3M. Porto Alegre/RS. 2011.

SILVA, V. A. et al. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**. v. 1, n. 2, 2009.

SILVA, V. A. et al. Nanostructured Composites Based on Carbon Nanotubes and Epoxy Resin for Use as Radar Absorbing Materials. **Materials Research**. 2013.

SILVA, Valdirene Aparecida. **Propriedades Eletromagnéticas de Absorvedores de Microondas Baseados em Hexaferritas de CaNiTi e CaCoTi e em nanoferritas de NiZn, NiCuZn e BaNiTi**. Tese de mestrado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2008.

SING, B. P. et al. Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 16, n. 2161, 2014.

SINGH, A. P. et al. Probing the engineered sandwich network of vertically aligned carbon nanotube–reduced graphene oxide composites for high performance electromagnetic interference shielding applications. **Carbon**. v. 85, p. 79–88, 2015.

SOETHE, V.L. et al. Influência Da Espessura De Filmes Finos De Alumínio Na Atenuação Da Energia Da Onda Eletromagnética Na Faixa De Microondas (8 – 12ghz). **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 27, n. 2, 63-67, 2008.

SOETHE, V.L. et al. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética de baixos peso e volume constituídos de filmes finos metálicos. XI SIMPÓSIO DE APLICAÇÕES OPERACIONAIS EM ÁREAS DE DEFESA. ITA, 29/09/2009 a 02/10/2009. São José dos Campos, 2009.

SOETHE, Viviane Lilian. **Filmes Finos Absorvedores de Microondas Obtidos pelo Processo de Deposição Física em Fase Vapor**. 2009. 305 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física de Plasma, Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

SONG, W. L. et al. Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding. **Carbon**. v. 66, p. 67–76, 2014.

SONG, W. L. et al. Highly ordered porous carbon/wax composites for effective electromagnetic attenuation and shielding. **Carbon**. v. 77, p.130–142, 2014.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B., Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Quimica Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

SPITALSKY Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Journal of Nanoparticle Research**. 2009.

STEALH MATERIALS MANUFACTURING. 2015. http://www.baesystems.com/en/our-company/our-businesses/shared-services/advanced-technology-centre/stealth-materials-manufacturing. Acesso em: 06/10/2015.

STEALTH, 2015; http://www.stealthconcealment.com/. Acesso em: 06/10/2015.

SU, J. et al. Effect of Carbon Black on Dielectric and Microwave Absorption Properties of Carbon Black/Cordierite Plasma-Sprayed Coatings. **Journal of Thermal Spray Technology**. v.24 (5), n. 26, June 2015.

SUN, X. G. et al. Microwave Absorption Characteristics of Carbon Nanotubes. Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. Cap 12. 2011. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications. Acesso em: 13/07/2012.

Synthesis, characterization and microwave absorption property of doped polyaniline nanocomposites containing TiO2 nanoparticles and carbon nanotubes. **Synthetic Metals**. v. 158, p. 251–258, 2008.

TANAKA, K.; YAMABE, T.; FUKUI, K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. **Elsevier Science Ltd**. 1999.

TANG, N. et al. Synthesis, Microwave Electromagnetic, and Microwave Absorption Properties of Twin Carbon Nanocoils. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 112 n. 49, p. 19316-19323, 2008.

TAO, L. H. et al. Microwave Absorption Properties of Polyester Composites Incorporated with Heterostructure Nanofillers with Carbon Nanotubes as Carriers. **Chinese Physics Letters**. v. 32, n. 4, 2015.

THAKRE ,P. R. et al. Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p.191–202, 2010.

THOMASSIN, J.M. et al. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and EngineeringR**. v. 74 p. 211–232, 2013.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.W. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 35, 2002. Disponível em: http://iopscience.iop.org/0022-3727/35/16/103. Acesso em: 07 de maio 2012.

TRAN, P., M. et al. Nanocomposite Foams of Polypropylene and Carbon Nanotubes: Preparation, Characterization, and Evaluation of their Performance as EMI Absorbers. **Macromolecular Chemistry and Physics**. v. 216, p. 1302−1312, 2015.

TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M.Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. **Nature.**v.381, p. 678 – 680, 1996.

TRINTINALIA, L. C., **Medidas em Varredura de Frequência.** Laboratório de Antenas e Microondas. PTC 2440. Depto. de Telecomunicações e Controle. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2013.

TSAY, C. Y. et al. Investigation on electromagnetic and microwave absorbing properties of La0.7Sr0.3MnO3/carbon nanotube composites. **Journal of Applied Physics.** v.107, n. 09A502, 2010.

USANOV, D. A.; SKRIPAL, A. V.; ROMANOV, A. V., Effect of Annealing on the Microwave Characteristics of Carbon Nanotubes and the Nanocomposite Materials Based on Them. **Technical Physics**. v. 59, n. 6, p. 873–878, 2014.

VALENTINI, M. et al. Electromagnetic properties and performance of exfoliated graphite (EG) – Thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites at microwaves. **Composites Science and Technology**. v. 114, p. 26–33, 2015.

VERMA, P., et al. Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbonnanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder. **Carbon.** v. 89, p. 308–317, 2015.

VOLDER, M. F. L. et al. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**. v. 339, n. 535, 2013. Disponível em: www.sciencemag.org. Acesso em: 06 de out. 2015.

WADHAWAN A., GARRETT, D. AND PEREZB, J. M.; Nanoparticle-assisted microwave absorption by single-wall carbon nanotubes.**Applied Physics Letters.** v. 83, n. 13-29, September 2003.

WANG, G. et al. Supported high-density magnetic nanoparticles on graphene by atomic layer deposition used as efficient synergistic microwave absorbers. **Nano Research**. Disponível em: http://www.thenanoresearch.com. Acesso em: 16 de nov. 2014.

WANG, Lu. Investigation Of Carbon Nanotube Properties and Applications at Microwave And THz Frequencies. Dissertation Submitted to the Faculty of the

WANG, W. et al. Flaky carbonyl iron particles with both small grain size and low internal strain for broadband microwave absorption. Journal of Alloys and Compounds. v. 637, p. 106–111, 2015. Disponível em: http://www.researchgate.net/publication/273640916. Acesso em: 27 de set. 2015.

WANG, Y. et al. Research Progress on Nanostructured Radar Absorbing Materials. **Energy and Power Engineering**. v. 3, p. 580-584, 2011.

WATTS, P.C.P. et al. The complex permittivity of multi-walled carbon nanotube–polystyrene composite films in X-band.**Chemical Physics Letters**. v. 37, p. 609–614, 2003.

WAVEGUIDE HANDBOOK. Edited by, N. MARCUVITZ. **Transmission Lines**. Institution of Electrical Engineers Stevenage, UK, Mcgraw-Hil L Book Company, Inc. 1986.

WEI, Z. et al. Electromagnetic characteristics of carbon nanotube film materials, **Chinese Journal of Aeronautics**. v. 28. p. 1245–1254, 2015.

WICHMANN, M. H. G. et al. Multiwall carbon nanotube/epoxy composites produced by a masterbatch process. **Mechanics of Composite Materials**. v. 42, p. 395-406. 2006.

WU, Z. P. et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of composite carbon nanotube macro-film at a high frequency range of 40 GHz to 60 GHz. **AIP Advances.** v. 5, n. 067130, 2015. Disponível em: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adva/5/6?ver=pdfcov. Acesso em:06 jul. 2015.

XIE, H. et al. Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry. **Journal of Polymer Science**. **Part B**. **Polymer Physics**, v. 42, p. 3701–3712, 2004.

XU, F. et al. Microwave absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on polyaniline and polyaniline/magnetite nanocomposite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 374, p. 311–316, 2015.

XU, X. et al. Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films. **Applied Physical Letters**. v. 81, p. 2833–2835, 2002.

YE, Z. et al. Electromagnetic wave absorption properties of carbon nanotubes-epoxy composites at microwave frequencies. **Journal of Applied Physics**. v. 108, n. 054315, 2010.

YUSOFF, A. N.; ABDULLAH, M. H. Microwave eletromagnectic and absorption properties of some LiZn ferrites. **Journal of Magnetism and Materials.** v. 269, p.271-180, 2004.

ZAKHARYCHEVA, E. A. et al. Effect of Functionalization of Carbon Nanotubes on the Radar-Absorbing Properties of Polymeric Composites Based on Them. **Russian Journal of Applied Chemistry**. v. 88, n. 2, p. 302−307, 2015.

ZANG, D. et al. Simulation and Experiment for Microwave Absorption of Carbon-Coated Nickel Nanoparticles Composites. **Information Technology Journal**. v. 13, n. 7, p. 1329-1334, 2014.

ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano) Materiais. **Quimica Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, D. et al. Electromagnetic and microwave absorbing properties of magnetite nanoparticles decorated carbon nanotubes/ polyaniline multiphase heterostructures. **Journal Materials Science**. v. 49, p. 7221–7230, 2014.

ZHANG, D. et al. Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18-GHz frequency range. **Carbon**. v. 80, p. 103–111, 2014.

ZHANG, D. et al. Facile Preparation, Characterization, and Highly Effective Microwave Absorption Performance of CNTs/Fe3O4/PANI Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**. v. 2013, 2013.

ZHANG, W. al. Negative permittivity behavior of aligned carbon nanotube films. **Applied Physics Letters.** v. 106, n. 182905, 2015.

ZHU, J. et al. Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes. **Advanced Functional Materials**. v.14, p. 643-648, 2004.

ZHU, Z. et al. Microwave-assisted synthesis of graphene–Ni composites with enhanced microwave absorption properties in Ku-band. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v. 377, p. 95–103, 2015.

# ANEXO 1

Especificação da resina epóxi Epikote™ MGS® L135 e do agente endurecedor Hardener 137, ambos da Hexion™

HEXION

Technical Data Sheet

## EPIKOTE™ Resin MGS™ LR 135 and EPIKURE™ Curing Agent MGS™ LH 133-138

### CHARACTERISTICS

| | |
|---|---|
| Approval | DNV-GL SE (Germanischer Lloyd) |
| Application | Rotor blades for wind turbines, boatbuilding, as laminating and adhesive resins (wood-epoxy construction), sporting goods, moulds, tools and other devices |
| Operational temperature | -60 °C up to +50 °C without heat treatment<br>-60 °C up to +80 °C after heat treatment |
| Processing | Generally at temperatures between 15°C and 50°C, all common processing methods |
| Features | Pot life from approx. 10 min to 10hrs<br>Can be used without heat treatment<br>Limited irritation potential |
| Special modifications | LR 135 LV: low viscosity<br>LR 135 T: thixotropic<br>LR 135 W: white |
| Storage | Shelf life of 24 months in originally sealed containers |

### APPLICATION

EPIKOTE™ Resin MGS™ LR135 laminating resin system approved by the German Lloyd. It contains no solvents and fillers and is available for different pot lives. The system is used for processing of glass, carbon and aramide fibres, featuring high static and dynamic loadability. This system has very good adhesive properties with wood and other materials. In boatbuilding, laminating resin LR 135 can be used universally, especially for wood-epoxy constructions.

The range of pot lives is between approx. 10 min. and more than 10 hours. This enables a selection of the optimum system for all processing methods. After precuring at room temperature, the manufactured components are workable and demouldable. The final properties, however, will only be obtained after postcuring at temperatures of more than 40°C. At room temperature, the fast hardeners LH 133 - 135 are processable and demouldable after 6 - 12 hours, while the very slow hardeners LH 136 - 138 have curing periods of 2 - 4 days at room temperature.

Laminates produced with this system result in high-gloss and non-tacky surfaces, even with unfavourable curing conditions, e. g. lower temperatures and/or high humidities. The mixing viscosity guarantees a fast and complete impregnation of the reinforcement fibres, however, the resin will not drain out of the fabrics on vertical surfaces.

Due to the chemical characteristics of this system we do not expect any problems concerning compatibility (e.g. blisters, tearing or changes in colour), when it is processed with gelcoats. However, comprehensive tests are indispensable.

Epoxy resins are super cooled liquids, therefore crystallisation is immanently possible. In an early stage, crystallisation is visible as a clouding, and can progress to a stage, where the resin becomes a wax-like solid. Crystallisation can be reversed by slow heating of the product to approx. 40°C - 60°C. This physical phenomenon is reversible and is no restriction to quality. In fact a high purity of material will increase a tendency for crystallisation.

Although LR135 is unlikely to crystallize at low temperatures, storage conditions of 15 - 30°C and low humidity are recommended. After dispensing material, the containers must again be closed carefully, to avoid contamination or absorption of water. All amine hardeners show a chemical reaction when exposed to air, known as „blushing". This reaction is visible as white carbamide crystals, which could make the materials unusable.

The materials have a shelf life of minimum 2 years, when stored in their originally sealed containers.

Due to selected raw materials, we expect only minor problems concerning skin irritation and allergies during processing.

The relevant industrial safety regulations for the handling of epoxy resins and hardeners and our instructions for safe processing are to be observed.

## SPECIFICATIONS

| | | Laminating resin LR135 |
|---|---|---|
| Density [1] | [g/cm³] | 1,14 – 1,18 |
| Viscosity [1] | [mPa·s] | 2.300 – 2.900 |
| Refractory index [1] | | 1,559 – 1,653 |

| | | Curing agent | | |
|---|---|---|---|---|
| | | LH133 | LH134 | LH135 |
| Density [1] | [g/cm³] | 1,04 – 1,08 | 1,03 – 1,07 | 0,98 – 1,02 |
| Viscosity [1] | [mPa·s] | 400 – 650 | 150 – 300 | 50 – 150 |
| Refractory index [1] | | 1,555 – 1,565 | 1,564 – 1,570 | 1,509 – 1,513 |
| Potlife [2] | [min] | app. 15 min. | app. 15 min. | app. 30 min. |
| $Tg_{gel}$ | [°C] | 80 – 90 °C unconditioned<br>65 – 75°C conditioned [3] | | |

| | | Curing agent | | |
|---|---|---|---|---|
| | | LH136 | LH137 | LH138 |
| Density [1] | [g/cm³] | 0,94 – 0,98 | 0,94 – 0,98 | 0,93 – 0,96 |
| Viscosity [1] | [mPa·s] | 20 – 100 | 10 – 50 | 10 – 50 |
| Refractory index [1] | | 1,411 – 1,512 | 1,450 – 1,470 | 1,457 – 1,459 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Potlife [2] | [min] | app. 2 h | app. 7 h | app. 10 h |
| $Tg_{gel}$ | [°C] | 80 – 90 °C unconditioned<br>65 – 75°C conditioned [3] | | |

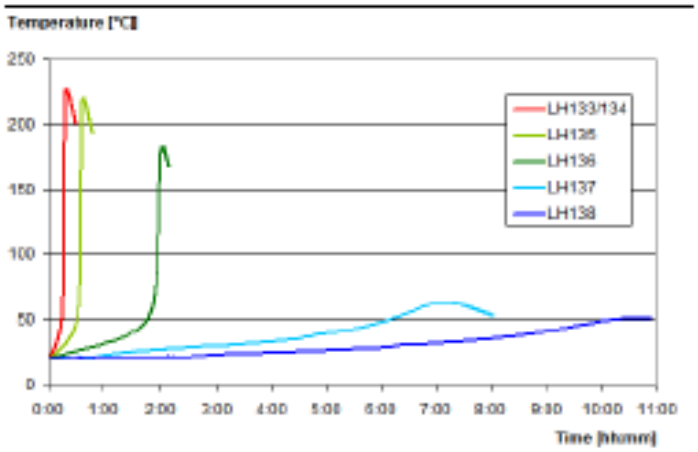
**Measuring conditions:**
1) measured at 25°C
2) measured at 20°C
3) conditioned at 40 °C / 90% r.H.

## MIXING RATIOS

| | LR135 : All curing agents |
|---|---|
| Parts by weight | 100 : 35 ± 2 |
| Parts by volume | 100 : 41 ± 2 |

The mixing ratio stated must be observed very carefully. Adding more or less curing agent will not result in a faster or slower reaction – but in incomplete curing which cannot be corrected in any way. Resin and curing agent must be mixed very thoroughly. Mix until no clouding is visible in the mixing container. Pay special attention to the walls and bottom of the mixing container.
All curing agents have blue colour to distinguish between resin and curing agents, and for easier identification of a correct mixing process. Although unlikely, deviations in colour are possible (e.g. due to UV radiation after longer exposure to sun light), but however have no effect on the processing and final properties of the material

## TEMPERATURE DEVELOPMENT




**Measuring conditions:** 100g / 20°C

Optimum processing temperature is in the range of 20°C to 35°C. Higher temperatures are possible, but will shorten pot life. A temperature increase of 10°C will halve the pot life. Water (e.g. high humidity or contained in additional fillers) causes an acceleration of the resin/ curing agent reaction. Different temperatures during processing are not known to have significant impact on the mechanical properties of the cured product.

Do not mix large quantities – particularly of highly reactive systems – at elevated processing temperatures. As the heat dissipation in the mixing container is very slow, the contents will be heated up by the reaction heat (exothermic resin-curing agent reaction) rapidly. This can result in temperatures of more than 200°C in the mixing container, which may cause smoke-intensive burning of the resin mass.

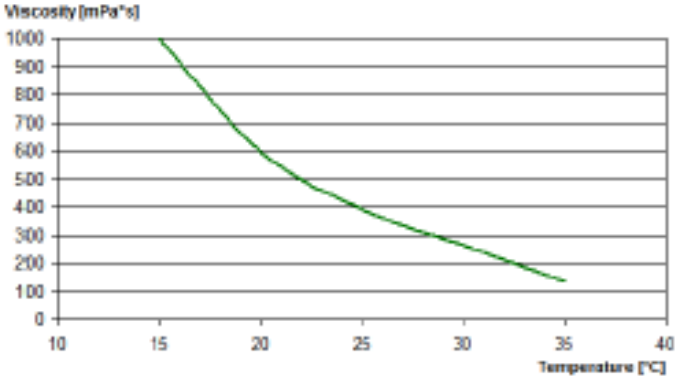
## GEL TIME

| | Curing agent | | |
|---|---|---|---|
| | LH133 | LH134 | LH135 |
| 20 – 25°C | app. 1 – 2 hours | app. 2 – 3 hours | app. 4 – 5 hours |
| 40 – 45°C | app. 30 min. | app. 40 min. | app. 50 min. |

| | Curing agent | | |
|---|---|---|---|
| | LH136 | LH137 | LH138 |
| 20 – 25°C | app. 6 – 7 hours | app. 10 – 12 hours | app. 15 – 20 hours |
| 40 – 45°C | app. 1 – 2 hours | app. 3 – 4 hours | app. 6 – 7 hours |

**Measuring conditions:** Film thickness 1 mm at different temperatures

## VISCOSITY OF MIXTURE




**Measuring conditions:** rotation viscosimeter, plate-plate configuration, measuring gap 0.2 mm

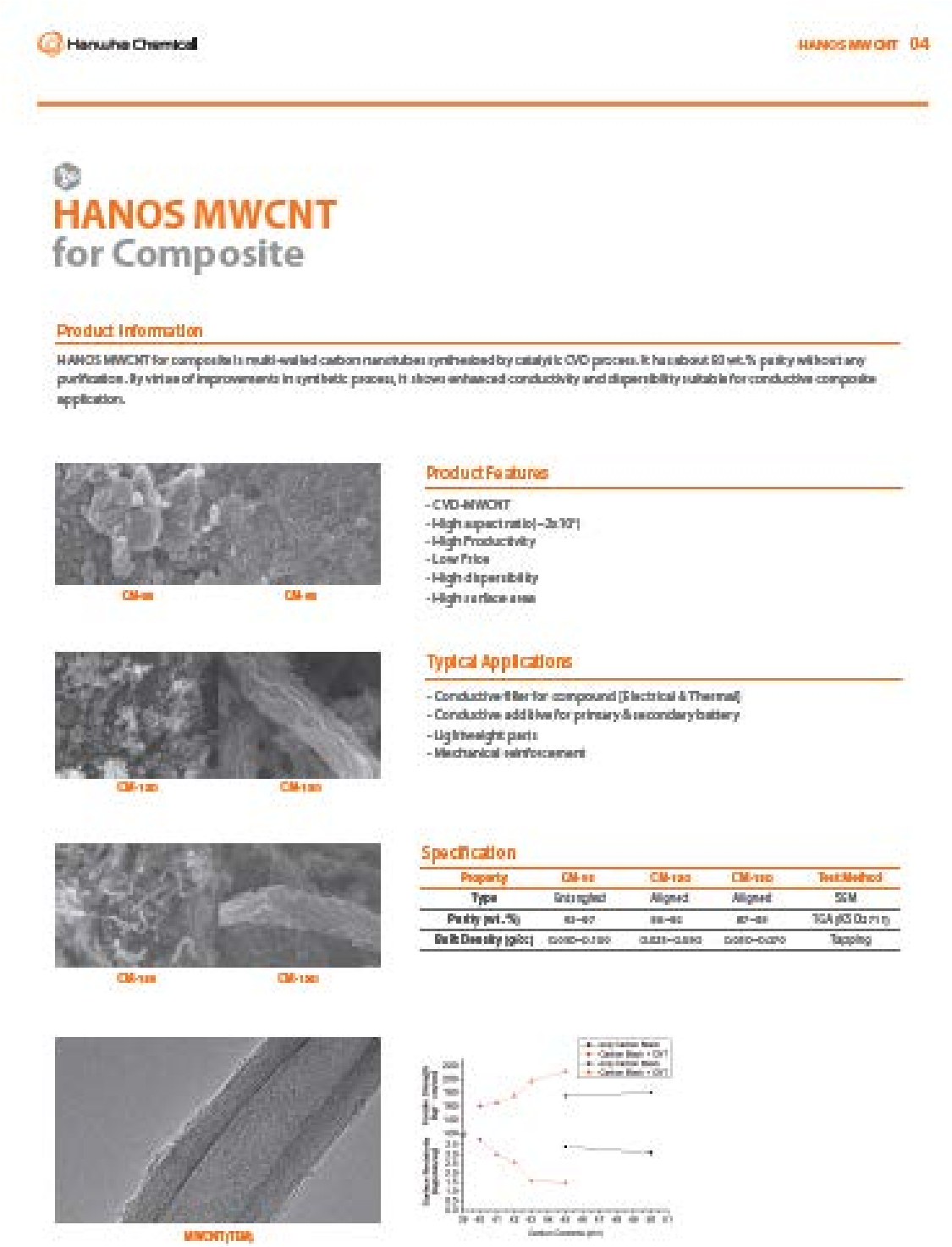
**MECHANICAL DATA OF NEAT RESIN**

| Mechanical data | | |
|---|---|---|
| Density<br>DIN EN ISO 1183-1 | [g/cm³] | 1,10 – 1,20 |
| Flexural strength<br>DIN EN ISO 178 | [MPa] | 110 – 130 |
| Modulus of elasticity<br>DIN EN ISO 178 | [GPa] | 2,9 – 3,2 |
| Tensile strength<br>DIN EN ISO 527-2 | [MPa] | 68 – 80 |
| Compressive strength<br>DIN EN ISO 604 | [MPa] | 80 – 100 |
| Elongation at break<br>DIN EN ISO 527-2 | [%] | 7,0 – 10,0 |
| Impact strength<br>ISO 179-1 | [kJ/m²] | 30 – 50 |
| Water absorption at 23°C<br>DIN EN ISO 175 | 24h [%]<br>7d [%] | 0,10 – 0,50<br>0,20 – 0,60 |
| Curing: 24h at 23°C + 15h at 60°C | | |

**Advice:**
Mechanical data are typical for the combination of laminating resin LR135 with curing agent LH135. Data can differ in other applications.

# ANEXO 2

Especificação dos nanotubos de carbono CM-95 da Hanwha Chemical Co.



Hanwha Chemical

HANOS MWCNT 04

## HANOS MWCNT for Composite

### Product Information

HANOS MWCNT for composite is multi-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic CVD process. It has about 90 wt.% purity without any purification. By virtue of improvements in synthetic process, it shows enhanced conductivity and dispersibility suitable for conductive composite application.

### Product Features

- CVD-MWCNT
- High aspect ratio(~2x10^3)
- High Productivity
- Low Price
- High dispersibility
- High surface area

### Typical Applications

- Conductive filler for compound (Electrical & Thermal)
- Conductive additive for primary & secondary battery
- Lightweight parts
- Mechanical reinforcement

### Specification

| Property | CM-95 | CM-150 | CM-190 | Test Method |
|---|---|---|---|---|
| Type | Entangled | Aligned | Aligned | SEM |
| Purity (wt.%) | [illegible] | [illegible] | [illegible] | TGA (KS D 2711) |
| Bulk Density (g/cc) | [illegible] | [illegible] | [illegible] | Tapping |

MWCNT (TEM)

# ANEXO 3

Especificação dos nanotubos de carbono Baytubes_C150P da Bayer Co.

Bayer MaterialScience

## Baytubes® C 150 P

| | |
|---|---|
| **Type** | Multi-Wall Carbon Nanotubes |
| **Form supplied** | Powder |
| **Uses** | Baytubes® C 150 P can be used as an additive in various materials. Applications include the use as electrical conductive or mechanically reinforcing filler in polymers. |

**Specification**

| Property | Value | Unit of measurement | Method |
|---|---|---|---|
| C-Purity | ≥ 95.0 | wt.-% | Calculated |
| Bulk density | 120 - 170 | $kg/m^3$ | EN ISO 60 |
| Color | Black | | Visual |

**Other data***

| Property | Value | Unit of measurement | Method |
|---|---|---|---|
| C-Purity | ≥ 95.0 | wt.-% | Ashing |
| Loose agglomerate size (> 90 wt.-%) | 0.1 - 1 | mm | Measured by PSD |

*These values provide general information and are not part of the product specification.

**Processing Note**

For incorporation of Baytubes® into polymers or other materials, the appropriate processing conditions of the corresponding polymers or materials have to be observed. Addition of Baytubes® into viscous materials may affect the viscosity. To preclude any risk to the health and well-being of people involved in the handling and processing of Baytubes® tolerance limits for the work environment must be ensured by provision of efficient exhaust ventilation and fresh air at the workplace in accordance with the Baytubes® Safety Data Sheet. Application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility.

Bayer MaterialScience

# Baytubes® C 150 P

| | |
|---|---|
| **Storage** | - Storage in original sealed Bayer MaterialScience container<br>- Recommended storage temperature: 0 - 40 °C<br>- Protect from moisture, heat and foreign material<br>General information: In order to maintain product uniformity, protect from freezing. Brief heating to max. 50 °C has no adverse effect on product properties. Baytubes® C 150 P must be stored in tightly closed containers to prevent evaporation of water which may result in the formation of a non-redispersible film. After opening the originally sealed container, Baytubes® C 150 P has to be used within four weeks, due to microbiological reasons. |
| **Storage time** | Bayer MaterialScience represents that, for a period of three years following the day of shipment as stated in the respective transport documents, the product will meet the specifications set forth in section "specification" above, provided that the product is stored in full compliance with the storage conditions set forth in and referenced under section "storage" above and is otherwise handled appropriately. The lapse of the three years period does not necessarily mean that the product no longer meets specifications. However, prior to using said product, Bayer MaterialScience recommends to test such a product if it still meets the specifications. Bayer MaterialScience does not make any representation regarding the product after the lapse of the six months period and Bayer MaterialScience shall not be responsible or liable in any way for the product failing to meet specifications after the lapse of the six months period. |

Bayer MaterialScience

# Baytubes® C 150 P

| | |
|---|---|
| **Disclaimer** | *Disclaimer for Development Products*<br>This is a development product. Further information, including amended or supplementary data on hazards associated with its use, may be compiled in the future. For this reason no assurances are given as to type, conformity, processability, long-term performance, characteristics, or other production or application parameters. Therefore, the purchaser/user uses the product entirely at his own risk without having been given any warranty or guarantee, and agrees that the supplier shall not be liable for any damages, of whatever nature, arising out of such use. Commercialization and continued supply of this material are not assured. Its supply may be discontinued at any time. |
| **Safety** | **Hazards Identification**<br>Not classified as a hazardous product as per Council Directive 2006 / 121 / EC or 1999 / 45 / EC.<br>**The safety data sheet should be observed.** This contains information on labeling, transport and storage as well as on handling, product safety and ecology. |

This is a development product. Further information, including amended or supplementary data on hazards associated with its use, may be compiled in the future. For this reason no assurances are given as to type, conformity, processability, long-term performance, characteristics, or other production or application parameters. Therefore, the purchaser/user uses the product entirely at his own risk without having been given any warranty or guarantee, and agrees that the supplier shall not be liable for any damages, of whatever nature, arising out of such use. Commercialization and continued supply of this material are not assured. Its supply may be discontinued at any time.

Editor: Coatings, Adhesives & Specialties
Bayer MaterialScience AG,
D-51368 Leverkusen, Germany
www.baytubes.com
info@baytubes.com

Contact:
Weber, Ralph
Tel. +49 214 / 30-21068



Edition 2009-02-24

Replaces edition dated -

Baytubes®
Product Datasheet

# ANEXO 4

Tutorial da Ferramenta RFE utilizada na predição de comportamento de MARE com diferentes espessuras.

*CTA*
Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
Instituto de Aeronáutica e Espaço

Documentação e Manual do Usuário

APLICATIVOS EM JAVA RFE E RFEInv

Dra. Christine Córdula Dantas

Divisão de Materiais (AMR-C)

*Abril de 2009*

## DISCLAIMER - Atenção (softwares RFE e RFEInv)

Os softwares descritos neste documento são oferecidos **tal como são**. Nenhuma garantia, explícita ou implícita, é fornecida. Quaisquer consequências danosas devido ao uso destes softwares é de inteira responsabilidade do usuário. Cada arquivo e programa destes softwares foram testados na medida da extensão do conhecimento e energia da autora, porém, devido a vários fatores que podem variar além do controle e previsão feitos, estes softwares não podem ser garantidos de funcionar em todos os sistemas ou de ser 100% livres de erros ("bugs"). A autora destes softwares não pode ser responsabilizada por qualquer consequência danosa devido ao uso dos mesmos.

Estes softwares são indicados como *guias* para o trabalho experimental. São baseados em considerações teóricas simples para o modelamento numérico e não necessariamente levam em conta todas as variáveis que podem atuar em situação real.

**Resumo**

Este documento visa apresentar, em linhas gerais, os fundamentos, a instalação e a funcionalidade dos aplicativos denominados RFE e RFEInv, desenvolvidos em linguagem Java pela autora deste documento, como suporte às atividades desenvolvidas pelo grupo chefiado pela Dra. Mirabel C. Rezende, da Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA).

**Palavras-chave:** Coeficiente de reflexão, impedância, propriedades constitutivas dos materiais, materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

# 1 Introdução

A permissividade ($\epsilon$) e a permeabilidade magnética ($\mu$) de um material são características físicas fundamentais, que determinam a atenuação resultante de uma onda eletromagnética incidente em um material absorvedor (MARE). É de grande importância o estudo teórico dos mecanismos de perdas em MAREs para o levantamento preliminar das faixas de interesse das quantidades físicas que otimizam a fabricação de MAREs, tais como frequências da onda, espessura do material, impedância (ou grandezas derivadas, como a refletividade em decibéis), em função das propriedades constitutivas do material.

Os aplicativos RFE e RFEInv foram desenvolvidos justamente com esse objetivo em mente. Também levou-se em consideração a portabilidade e praticidade de uso. Os aplicativos foram desenvolvidos em linguagem Java, e podem, em princípio, ser executados em qualquer plataforma. A interação com os aplicativos é feita através de janelas GUI (Graphical User Interface), e são de fácil manipulação. O aplicativo RFE, em particular, tem características de tempo real, onde os resultados podem ser visualizados de forma bastante dinâmica e interativa. O aplicativo RFEInv, sendo o problema inverso de RFE requer o uso de métodos de otimização, e devido a sua maior necessidade computacional, tem a execução mais "estática", ainda com o uso de uma GUI de fácil manipulação.

Neste documento apenas delinearemos as equações e métodos utilizados; o usuário deve consultar as referências no final deste documento para maiores detalhes. Todos os valores ditos "normalizados"ou "relativos"se referem ao vácuo.

# 2 Fórmulas e Métodos

Nesta seção, as fórmulas utilizadas e a metodologia de otimização [GEO] implementada nos aplicativos são apresentadas em linhas gerais (c.f. [RCS]). Valores ditos "relativos"ou "normalizados" referem-se ao vácuo.

Permissividade relativa ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$):

$$\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon'' \quad [\text{adimensional, complexo}] \tag{1}$$

Permeabilidade relativa ($\mu_r = \mu/\mu_0$):

$$\mu_r = \mu' + i\mu'' \quad [\text{adimensional, complexo}] \tag{2}$$

Número de onda (onde $f$ é a frequência e $c$, a velocidade da luz, $c = 299792458[\text{m}][\text{s}]^{-1}$):

$$k_0 = \omega\sqrt{\mu_0\epsilon_0} = 2\pi f[\text{s}]^{-1}\frac{1}{c}[\text{s}][\text{m}]^{-1}. \quad [\text{dimensional, real}] \tag{3}$$

Impedância normalizada intrínseca com incidência normal (sendo $d_0$ a espessura do material), considerando *linha coaxial*:

$$\eta = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(-ik_0[\mathrm{m}]^{-1} d_0[\mathrm{m}] \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) \quad [\text{adimensional, complexo}] \tag{4}$$

Refletividade ou coeficiente de reflexão:

$$R = \frac{\eta - 1}{\eta + 1} \quad [\text{adimensional, complexo}] \tag{5}$$

Note que $R$ é um número complexo com módulo entre 0 e 1. É expresso em decibéis, como número real, na forma:

$$R[\mathrm{dB}] = 20 \log_{10} |R| \quad [\text{adimensional, real}] \tag{6}$$

Em essência, o aplicativo RFE recebe como entrada do usuário as quantidades $\epsilon'$, $\epsilon''$, $\mu'$, $\mu''$, $d_0$ em [mm] (transformada para [m]), $f$ em [Hz], e devolve o coeficiente de reflexão $R$ [dB].

Já o aplicativo RFEInv executa a função inversa: dados $d_0$ em [mm] (transformada para [m]), $f$ em [Hz], $R$ [dB] máximo e mínimo, e número de $R$'s amostrados, ele devolve os valores ótimos de $\epsilon'$, $\epsilon''$, $\mu'$, e $\mu''$ para cada $R$. Para isso, é necessário minimizar numericamente a expressão (função-objetivo):

$$V(\epsilon', \epsilon'', \mu', \mu'') = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh\left(-ik_0 d_0 \sqrt{\mu_r \epsilon_r}\right) - \eta, \tag{7}$$

para $k_0$, $d_0$, $f$ e $\eta$ fixos (o ângulo de fase de $\eta$ é determinado a partir do ângulo equivalente formado pelo primeiro termo da função-objetivo). Foi adotado e implementado o método de otimização GEO ("Generalized Extreme Optimization") [GEO], onde o usuário poderá obter maiores detalhes.

# 3 Desenvolvimento

Os aplicativos RFE e RFEInv foram desenvolvidos utilizando a ferramenta de desenvolvimento XTools da Apple, num computador Mac OS 10.4.10. A configuração do Java instalado neste computador durante o desenvolvimento dos aplicativos foi a seguinte:

```
Java version "1.5.0_06"
Java(TM) 2 Runtime Environment, Standard Edition (build 1.5.0_06-112)
Java HotSpot(TM) Client VM (build 1.5.0_06-64, mixed mode, sharing)
```

Os "targets"dos projetos dos aplicativos foram definidos a partir da opção "Ant-based Application Jar". Após compilação, depuração e testes, foram gerados arquivos compactados do tipo ".jar"("Java ARchive"), contendo todas as classes geradas.

# 4 Manual do Usuário

## 4.1 Instalação dos Aplicativos

Os aplicativos RFE e RFEInv já vêm em formato executável, e não precisam ser compilados. Estes aplicativos, tendo sido escritos em Java, podem ser executados em qualquer plataforma, desde que tenha

sido instalado previamente o Java Run Time Edition (JRE). Este é o único requisito para a execução dos aplicativos em questão.

O JRE pode ser baixado diretamente do site da Sun, ou copiado do próprio CD de distribuição[1] dos aplicativos RFE e RFEInv. O JRE é de fácil instalação, e no caso de dúvidas, o usuário deve procurar as instruções no site da Sun.

Nas seções seguintes, são discutidos maiores detalhes para a execução dos aplicativos.

## 4.2 RFE

**A) Distribuição e dados de entrada**

O aplicativo em Java RFE possui duas versões: uma "estática"e uma "dinâmica". Na primeira, o usuário entra com o valor da espessura numa caixa de texto de entrada, e os cálculos são efetuados a partir deste valor. Na segunda, o usuário apenas move os botões "sliders"relativos à espessura, e o aplicativo faz os cálculos em "tempo real". O primeiro é mais adequado para salvar dados finais de análise, em forma de tabela, já o segundo, mais adequado para uma análise qualitativa ou para apresentações, apenas fornecendo informações do gráfico.

Os aplicativos são distribuidos num CD (ou enviado eletronicamente, a partir de um pedido à autora), nas pastas correspondentes `RFE-Dinamico` ou `RFE-Estatico`, contendo:

- O próprio aplicativo executável, em formato denominado "`.jar`", cujo nome é `RFE.jar` (para ambas versões, estática e dinâmica).
- Um arquivo em forma de tabela simples (ASCII)[2], nomeado `Entrada.txt`, apenas para fins de ilustração de como deve ser o formato de entrada para o aplicativo. O usuário deverá criar a sua própria tabela de dados, no mesmo formato que `Entrada.txt`, mantendo o mesmo nome de arquivo, e mantendo-o no mesmo diretório. Caso contrário, o aplicativo não será executado. O formato do arquivo encontra-se ilustrado na Tabela 1 (que deverá ser entrado no arquivo sem o cabeçalho). Cada valor numérico deve ser separado por um (1) espaço em branco (não use "tabs"entre colunas). Se usar notação científica, use formato nEn, por exemplo: 9E9 (e não 9E+9, isto é, sem o sinal de "+").

Tabela 1: Exemplo ilustrando o formato da tabela de dados (arquivo "`Entrada.txt`"), a ser fornecida pelo usuário.

| Frequência [Hz] | $\epsilon'$ | $\epsilon''$ | $\mu'$ | $\mu''$ |
|---|---|---|---|---|
| 9E9 | 1.5432 | 0.8975 | 1.2103 | 0.0254 |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . |

[1]Uma cópia do arquivo de instalação do Java JRE versão 6 se encontra na pasta JavaJRE, e o seu nome é `jre-6u12-windows-i586-p-s.exe`, tendo sido baixado previamente do site da Sun, para plataformas Windows (Março de 2009).

[2]Os usuários de Windows devem abrir este arquivo com o WordPad ou editores mais avançados, e não com o Bloco de Notas, uma vez que este apresentará o arquivo (aqui incluído como exemplo) desformatado.

Note que é necessário um número suficientemente grande de pontos para formar uma "curva"(i.e., cada linha do arquivo de entrada irá gerar apenas um ponto do gráfico, i.e., um valor de $R$ para cada frequência). Note também que o aplicativo apenas conecta com uma linha reta os pontos resultantes.

**B) Execução**

Para a execução de `RFE.jar`, o usuário deverá:

1. Abrir uma janela de terminal DOS ("prompt") do Windows, usualmente localizada em *Programas* → *Acessórios*. Em plataformas Linux/Unix, basta abrir uma janela de terminal Xterm.

2. Posicionar-se na pasta onde estão o aplicativo `RFE.jar` e o arquivo de entrada `Entrada.txt`, usando o comando:

   ```
   cd [drive:][caminho da pasta]
   ```

   Por exemplo, suponha que o usuário de Windows tenha copiado a pasta `RFE-Estatico` do CD para "Meus Documentos", na partição `C:`, então o comando deverá ser algo do tipo:

   ```
   cd C:\Meus Documentos\RFE-Estatico
   ```

3. Digitar na linha de comando:

   ```
   java -jar RFE.jar
   ```

   A janela do aplicativo deverá abrir, como na Figura 1.

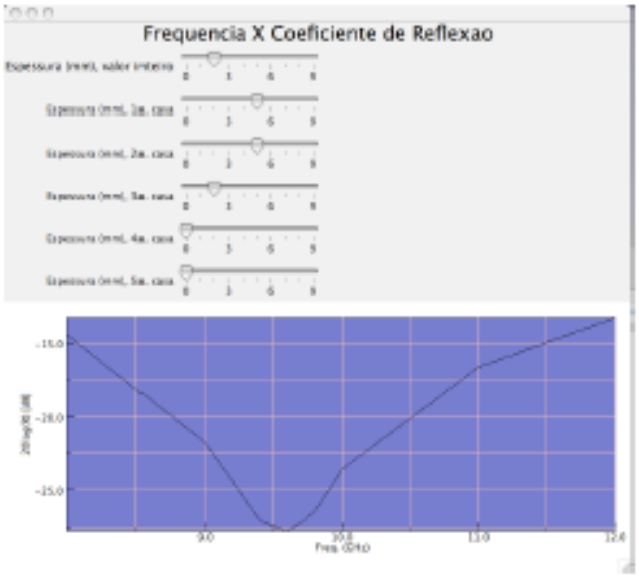



Figura 1: "Screenshot"do aplicativo RFE, versão dinâmica.

4. Note que o usuário poderá especificar a espessura do material em [mm] até 5 casas decimais, bastando mover os "sliders"do aplicativo.

5. A título de teste, entre a espessura em torno de 2.552 mm para ver a ressonância no exemplo fornecido no CD.

6. Se desejar mudar os intervalos dos eixos (abcissa e ordenada), digite "m", com o ponteiro do mouse em cima do gráfico, e abrirá uma pequena janela, onde o usuário poderá especificar os valores correspondentes. Para retornar ao modo automático, basta mover um dos sliders da espessura.

**Observação:** No caso da versão estática, valores em forma de tabela contendo dados de frequência, coeficiente de reflexão, e impedância normalizada aparecem na janela de terminal. Caso o usuário deseje que estes dados sejam salvos em arquivo, deve proceder com o seguinte comando:

```
java -jar RFE.jar > Arquivo.txt
```

onde "`Arquivo.txt`"é o nome do arquivo de dados de saída.

## 4.3 RFEInv

**A) Distribuição e dados de entrada**

Para o aplicativo RFEInv, o mesmos passos de RFE (c.f. seção anterior) se aplicam, fazendo apenas as devidas subsitituições óbvias:

`RFE.jar` $\Rightarrow$ `RFEInv.jar`

Note, também, que no caso do aplicativo RFEInv, não há arquivo de dados de entrada (todas as entradas são feitas a partir da janela do aplicativo, a ser discutido a seguir).

**B) Execução**

Sendo o problema inverso mais complexo, necessitando o uso de métodos numéricos que exigem um certo refinamento dos parâmetros de convergência para a solução do problema, o aplicativo RFEInv requer que o usuário especifique um maior número de dados de entrada do que o aplicativo RFE. Porém, todas as entradas marcadas com "GEO"podem ser deixadas, em princípio, com os valores default. Porém, é indicado que o usuário os altere de forma sistemática caso tenha problemas para que os resultados convirjam.

A janela do aplicativo RFEInv numa execução típica, pode ser vista na Figura 2.

Os resultados são apresentados em forma de gráfico de coeficiente de reflexão contra $\epsilon$ (real), caso haja um número suficiente de pontos de amostragem do coeficiente de reflexão, especificado pelo usuário. Os resultados completos são reportados em forma de tabela na própria janela "prompt"do DOS. O usuário poderá, posteriormente à execução, copiar e salvar estes dados num arquivo conveniente.

Note que, caso não haja convergência, os valores retornados de $\epsilon$ e $\mu$ (tanto valores reais quanto imaginários) serão todos zero.

Notem também a possibilidade de existência de vários mínimos locais, portanto o usuário deve estar ciente das limitações deste software e utilizá-lo com postura crítica.

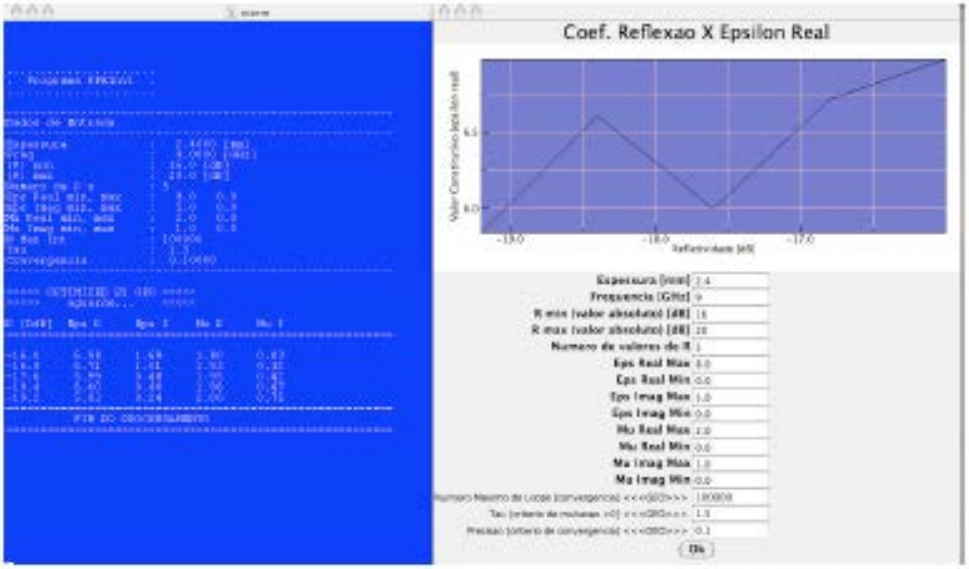



Figura 2: "Screenshot" do aplicativo RFEInv. À direita da figura encontra-se a tela de "prompt" do DOS (ou Xterm) com os resultados reportados em forma de tabela. À esquerda, a janela GUI do RFEInv.

## Referências

[Java] Junior, Peter Jandl, "Java: Guia do Programador", Novatec, 2007.

[GEO] Sousa, F. L. et al., AIAA Journal vol. 41, 9, 1808 (2003).

[RCS] Knott, E. F., Schaeffer, J. F., Tuley, M. T., "Radar Cross Section", 2nd. Ed., Artech House.

**Considerações sobre a ferramenta RFE utilizada na predição de comportamento de MARE com diferentes espessuras**

Manual do usuário do algoritmo “Extrapolação de Epsilon e Mu” utilizado nas simulações computacionais elaborado pela Dr. Christine Córdula Dantas/AMR/IAE (DANTAS, 2013) validado e já publicado (DANTAS, PINTO, REZENDE, 2014) .

Todo o fundamento teórico em que se baseia este software está descrito num artigo intitulado “A Self-Consistent Extrapolation Procedure for the Complex Permittivity and Permeability Based on Finite Frequency Data” (DANTAS, PINTO, REZENDE, 2014).

Com os dados de entrada fornecidos, o procedimento de obtenção dos valores extrapolados devem ser obtidos a partir do conhecimento das propriedades do material. A extrapolação deve estar baseada em princípios físicos e hipóteses. A hipótese supõe que a parte real e imaginária da permissividade estão fundamentalmente relacionadas, então têm-se duas informações disponíveis:o comportamento da tangente de perda e sua relação com o fenômeno de ressonância dimensional e a relação de Kromers –Kronig. Ambas oferecem uma medida da relação entre a parte real e imaginária dos parâmetros constitutivos. Um modelo para o comportamento da tangente de perda em função da frequência determina a razão de como a parte real e imaginária da permissividade variam como função da frequência.

A segunda relação que relaciona o comportamento das partes reais e imaginária é dada pela equação de Kromers-Kronig:

$$\epsilon''(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{\bar{\omega}\epsilon''(\bar{\omega})}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}\mathrm{d}\bar{\omega},$$

Onde $\mathcal{P}$ se refere à parte principal da integral. No esquema proposto foi assumido que a equação Kromers- Kronig é um modelo suficiente para o comportamento das partes reais e

imaginárias dos parâmetros constitutivos da amostra. Resumindo, é assumido que tais parâmetros só dependem da frequência.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

| 1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO | 2. DATA | 3. REGISTRO N° | 4. N° DE PÁGINAS |
|---|---|---|---|
| TD | 21 de dezembro de 2015 | DCTA/ITA/TD-047/2015 | 159 |

5. TÍTULO E SUBTÍTULO:

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética baseados em nanotubos de carbono.

6. AUTOR(ES):

**Valdirene Aparecida da Silva**

7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):

Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA

8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética, Nanotubos de carbono, Parâmetros S, Compósitos nanoestruturados.

9.PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:

Absorvedores de radiação; Radiação eletromagnética; Nanoestruturas; Fibras de carbono; Nanocompósitos; Microscopia eletrônica; Engenharia de materiais.

10. APRESENTAÇÃO: **X Nacional**

**Internacional**

ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Área de Materiais e Processos de Fabricação. Orientadora: Mirabel Cerqueira Rezende. Defesa em 14/12/2015. Publicada em 2015.

11. RESUMO:

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) referem-se à uma classe de materiais que interage com a onda eletromagnética, atenuando-a na forma de calor e/ou por cancelamento de fases da onda. O seu processamento vem sendo pesquisado há algum tempo pelo uso de ferritas, negro de fumo, grafite, polímeros condutores, entre outros aditivos. No entanto, mais recentemente, os materiais nanoestruturados têm atraído a atenção de pesquisadores no processamento desta classe de materiais. Nesse sentido, os nanotubos de carbono (NTCs) têm sido estudados como carga condutora na obtenção de MARE. Visando contribuir com esta importante área da engenharia de materiais, este trabalho estuda a obtenção de compósitos nanoestruturados pelo uso de NTCs de dois diferentes fornecedores (NTC-K e NTC-B). Amostras de compósitos foram preparadas pelo uso de 0,1 a 2,0% em massa de NTCs em resina epóxi. Os materiais obtidos foram avaliados quanto às suas características morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quanto ao comportamento eletromagnético (parâmetros S, ε, μ e refletividade com placa) na faixa de frequências de 8,2 a 12,4 GHz. Os resultados obtidos foram correlacionados com as características estruturais dos NTCs, obtidas por difração de raios X (DRX). As análises de MEV mostraram que a dispersão dos NTCs na resina epóxi não foi tão eficiente, resultando na presença de aglomerados de NTCs dispersos na matriz de resina. As medidas dos parâmetros de espalhamento S11 e S21 e de refletividade com placa mostraram que os compósitos nanoestrurados preparados apresentam potencial como material absorvedor, com valores de atenuação da onda incidente superiores a 99%. A correlação dos resultados obtidos mostrou que os compósitos com NTC-K apresentam os melhores resultados de atenuação, apesar do menor ordenamento estrutural deste NTC. A partir dos parâmetros complexos de ε e μ, foram realizadas simulações, que evidenciaram a influência da espessura das amostras no desempenho dos MARE estudados.

12. GRAU DE SIGILO:

**(X ) OSTENSIVO** **( ) RESERVADO** **( ) SECRETO**