PROPRIEDADES ABSORVEDORAS DE MICROONDAS DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS DE Y-HEXAFERRITAS DE BÁRIO OBTIDAS PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO DO GEL DE CITRATO

Roberto da Costa Lima

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. Tsuneharu Ogasawara, D.Sc.

_____
Dra. Magali Silveira Pinho, D.Sc.

_____
Profa. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

_____
Profa. Renata Antoun Simão, D.Sc.

_____
Prof. Luiz Carlos de Carvalho Benyosef, D.Sc.

_____
Prof. Ailton de Souza Gomes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2007

LIMA, ROBERTO DA COSTA

Propriedades absorvedoras de microondas de compostos epoxídicos de Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método de combustão do gel de citrato [Rio de Janeiro] 2007

XVII, 180 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Y-hexaferrita de Bário
2. Absorvedores de Microondas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus três amores: Carla, Pedro e João.

"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção fundamental que está na raíz de toda ciência e toda arte."

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me permitido realizar este trabalho.

Aos meus pais pelo incentivo ao estudo.

Ao Prof. Tsuneharu Ogasawara por ter acreditado e confiado em mim e por sua orientação.

A Dra. Magali Silveira Pinho pelas longas conversas e orientação.

Ao Cmte. Emilson Paulo, Encarregado do Grupo de Materiais, por ter me concedido esta oportunidade.

Ao colega e amigo Júlio César dos Santos Leandro pela ajuda no laboratório.

Ao colega e amigo Arnaldo Micele pelas análises térmicas.

Aos colegas e amigos Márcia Cavaco, Maria Aparecida, Regina, Constança, Marta, Tadeu, Cassiano, Carlão, Guaracy, Geraldo,Luis, Neide, pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Universidade de Itajubá e ao Prof. Luis Gustavo Pereira da UFRGS pelas análises de VSM.

A Dra. Isabele Bulhões e ao Dr. Heiner pelas análises de Picnometria de Hélio.

A Funcionária Leonice do IQ/UFRJ pelas análises de FTIR.

Ao estagiário Bruno pelas análises de Fluorescência de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi pelas análises de FMR.

A Profa. Dra. Mirabel Cerqueira e MSc. José Jesus da Divisão de Materiais do Centro Tecnológico da Aeronáltica - CTA pelos testes de refletividade.

Ao Prof. Dr. Evandro Nohara pelas conversas sobre absorção de microondas.

A todos os professores, técnicos e demais funcionários do PEMM que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao PEMM/COPPE/UFRJ, IPqM, CBPF, IF-UFRJ, IQ-UFRJ, IME, CTA, UFRGS, CETEM e NUCAT, pela infraestrutura oferecida para realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PROPRIEDADES ABSORVEDORAS DE MICROONDAS DE COMPÓSITOS EPOXÍDICOS DE Y-HEXAFERRITAS DE BÁRIO OBTIDAS PELO MÉTODO DE COMBUSTÃO DO GEL DE CITRATO

Roberto da Costa Lima

Dezembro/2007

Orientadores: Tsuneharu Ogasawara
Magali Silveira Pinho.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A pesquisa de materiais com propriedades magnéticas e dielétricas adequadas ao uso como absorvedores de radiação eletromagnética é de grande importância para a área de Defesa Nacional. A crescente necessidade de materiais absorvedores de microondas (RAM) surgiu em decorrência do grande aumento no número de sistemas eletrônicos, resultando em um aumento da interferência eletromagnética (EMI, *Electromagnetic Interference*) e/ou do emprego destes na redução da seção reta radar (RCS, *Radar Cross Section*) de plataformas navais. Desta forma, esta Tese teve como principais objetivos o estudo da síntese das Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método de combustão do gel de citrato e de suas propriedades eletromagnéticas. Compósitos epoxídicos das Y-hexaferritas de bário foram avaliados quanto ao desempenho como RAM. A caracterização das hexaferritas foi realizada por diferentes técnicas dentre estas se encontram a Fluorescência e Difração de Raios-X (XRF e XRD, respectivamente), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). A eficiência destes materiais como RAM foi avaliada pelo emprego de um guia de ondas, para a faixa de freqüência de 8,2 a 12,4 GHz (banda X). As composições resultantes da incorporação simultânea de dois substituintes apresentaram um melhor desempenho como RAM, com absorções de microondas superiores a 99%.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MICROWAVE ABSORPTION PROPERTIES OF Y-TYPE BARIUM HEXAFERRITES:EPOXY COMPOSITES OBTAINED BY THE CITRATE SOL-GEL COMBUSTION METHOD

Roberto da Costa Lima

December/2007

Advisors: Tsuneharu Ogasawara
Magali Silveira Pinho.

Department: Metalurgical and Materials Engineering

The research on materials possessing magnetic and dielectric properties adjusted to the use as electromagnetic radiation absorbing materials is of great importance for the National Defense. The increasing need for microwave absorbing materials (RAM) resulted from the great increase in the number of electronic systems, which in turn caused an increase of electromagnetic interference (EMI) and/or its use for reducing the naval platforms' Radar Cross Section. As a result, the main objectives of this Thesis was to study the Y-type barium hexaferrites synthesis, obtained by the citrate gel combustion method, and their electromagnetics properties. Y-type barium hexaferrites:epoxy composites were evaluated for their RAM performance. The hexaferrites characterization was carried out by different techniques, such as X-Ray Fluorescence and Diffraction (XRF and DRX respectively), Vibrated Sample Magnetometry (VSM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The efficiency of these materials as RAM was evaluated by the use of a waveguide for the frequency range 8.2 – 12.4 GHz (X-band). The simultaneous incorporation of two ions resulted in compositions which presented the best RAM performance, with microwave absorptions greater than 99%.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO 1

1.1 - Objetivo 4

1.2– Justificativa e viabilidade 5

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

2.1 - Materiais absorvedores de radar (RAM) 11

2.1.1 - Tipos de RAM 13

2.1.1.1 - Absorvedores dielétricos 13

2.1.1.2 - Absorvedores condutivos 13

2.1.1.3 - Absorvedores magnéticos 14

2.1.2 - Propriedades dos RAM 15

2.2 – Magnetismo 18

2.2.1 - Origem 18

2.2.2 - Tipos 19

2.2.2.1 - Paramagnetismo 20

2.2.2.2 - Ferromagnetismo 20

2.2.2.3 - Antiferromagnetismo 21

2.2.2.4 - Ferrimagnetismo 21

2.2.2.5 - Diamagnetismo 21

2.2.3 - Domínios magnéticos 22

2.2.4 - Propriedades fundamentais 23

2.2.4.2 - Curva de histerese 23

2.2.4.3 - Anisotropia magnética 24

2.3 – Hexaferritas de bário 25

2.3.1 - Tipo Y 33

2.3.1.1 - Estrutura cristalina 38

2.4 - Métodos de obtenção de ferritas 40

2.4.1 - Sol-gel 42

2.4.1.1 - Método da combustão do gel de citrato 43

2.5 - Epoxi como matriz elastomérica 44

2.6 - Absorção de microondas 48

2.6.1 - Guia de ondas 50

2.6.2 - Sistema de medidas 53

2.6.3 - Espessura das amostras 56

3 - MATERIAIS E MÉTODOS 60

3.1 - Materiais 60

3.2 - MÉTODO DE OBTENÇÃO DA Y-HEXAFERRITA 63
3.3 - Método de preparação dos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário 67
3.4 – Técnicas de caracterização 68
3.4.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 68
3.4.2 - Fluorescência de raios-X (FRX) 69
3.4.3 - Difração de raios-X (DRX) 70
3.4.4 - Determinação da superfície específica (BET) 73
3.4.5 - Análises térmicas 75
3.4.5.1 - Análise termogravimétrica (TGA) 75
3.4.5.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 75
3.4.6 – Picnometria de hélio 76
3.4.7 – Magnetometria de amostra vibrante 76
3.4.8 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 78
3.4.9 - Ressonância ferromagnética (FMR) 78
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 81
4.1 - PÓS DAS Y-HEXAFERRITAS DE BÁRIO 81
4.1.2 – Análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial de varredura 81
4.1.3 – Difração de raios-X 91
4.1.3.1 – Efeito da temperatura de calcinação na obtenção de Cu_2Y-hexaferrita de bário 95
4.1.3.2 – Tamanho médio de cristalito 96
4.1.4 – Fluorescência de raios-X 97
4.1.5 – Microscopia eletrônica de varredura 101
4.1.5.1 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDX) 104
4.1.6 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 107
4.1.7 – Massa específica dos pós 110
4.1.8 – Superfície específica (BET) 111
4.1.9 – Caracterização magnética pelo VSM 112
4.1.10 - Ressonância ferromagnética 116
4.2 - COMPÓSITOS DE Y-HEXAFERRITA DE BÁRIO E RESINA EPOXI 118
4.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura 120
4.2.2 - Permissividade complexa na banda X 122
4.2.3 - Permeabilidade complexa na banda X 125
4.2.4 - Fator de dissipação dielétrica (tan δ_ε) 130
4.2.5 - Fator de dissipação magnética (tan δ_μ) 131
4.2.6 - Energia absorvida 132

4.2.7 - Medidas de refletividade para os compósitos de Y-hexaferritas de bário:epoxi 134
4.2.8 - Estudo da confiabilidade do método empregado 153
5 - CONCLUSÕES 160
6 - SUGESTÕES 163
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 165
ANEXO A 176

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Corveta Israelense *stealth* da classe Eilat com superestrutura recoberta com RAM 9

Figura 2 - Avião F-117 revestido com RAM 9

Figura 3 – Antena-radar revestida com RAM 10

Figura 4 - Câmara anecóica empregada em medidas de absorção em radiofreqüência 10

Figura 5 - Gráfico do coeficiente de reflexão *versus* freqüência de um absorvedor do tipo WF 12

Figura 6 - Gráfico do coeficiente de reflexão *versus* freqüência de um absorvedor do tipo NF 12

Figura 7 - Metal revestido com o material absorvedor 17

Figura 8 - Principais tipos de magnetismo 20

Figura 9 - Domínios ferromagnéticos de uma granada 22

Figura 10 - Curva de histerese para um material ferromagnético 24

Figura 11 - Diagrama da composição de ferritas hexagonais onde $B=BaFe_2O_4$, $M=BaFe_{12}O_{19}$, $S=BaFe_2O_4$, $T=BaFe_4O_7$, $W=BaMe_2Fe_{16}O_{27}$, $X= Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$, $Y= Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ e $Z=Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ 29

Figura 12 - O grupo (TS) na estrutura da Y-hexaferrita de bário 39

Figura 13 – Esquema ilustrativo da estrutura cristalina da Co_2Y-hexaferrita de bário ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) 40

Figura 14 - Grupos epoxis com 2, 3 e 4 átomos de carbono e oxigênio como heteroátomo. 45

Figura 15 – Estrutura química da resina epoxídica a base do DGEBA 46

Figura 16 - Tipos de guia de ondas utilizados 50

Figura 17 - Modos de propagação de acordo com a magnitude do campo elétrico (E). 52

Figura 18 - Montagem utilizada nas medidas de refletividade por guia de ondas, sendo: 1 – acoplador da porta 1; 2 – porta amostra; 3 – trecho de guia de ondas da porta 2 54

Figura 19 - Porta amostra: (a) Dimensões do porta amostra em milímetros, (b) Foto do porta amostra com corpo de prova [74] sendo: 1 – acoplador da porta 1; 2 – porta amostra; 3 – trecho de guia de ondas da porta 2 e 4 – corpo de prova. 56

Figura 20 – Dimensões do corpo de prova para medidas de permissividade e permeabilidade complexas de acordo com a quantidade da fase da onda eletromagnética 57
Figura 21- Diagrama esquemático da obtenção das Y-hexaferritas de bário 64
Figura 22 – Aparelhagem utilizada para obtenção do complexo organo-metálico 65
Figura 23 - Complexo organo-metálico 66
Figura 24 – Produto da combustão do complexo organo-metálico (cinza) 67
Figura 25 - Compósitos poliméricos de Y-hexaferritas de bário para medidas em guia de ondas 68
Figura 26 - Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante (VSM) 77
Figura 27 – Curva de ressonância ferromagnética 79
Figura 28 - Curvas de TGA e DSC para o gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário, após secagem 82
Figura 29 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da Cu_2Y-hexaferrita de bário 83
Figura 30 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da Co_2Y-hexaferrita de bário 84
Figura 31 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da ZnCuY-hexaferrita de bário 85
Figura 32 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da ZnCoY-hexaferrita de bário 86
Figura 33 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da CuCoY-hexaferrita de bário 87
Figura 34 - Curvas das análises termogravimétricas sendo: (a) Pó obtido após a etapa de combustão; (b) Após a etapa de tratamento térmico e (c) Zn_2Y-hexaferrita de bário 89
Figura 35 - Curvas de TGA das cinzas obtidas após combustão e submetidas a tratamento térmico de 450 ^{o}C por 1 hora com rampa de aquecimento de 1 ^{o}C/min 90
Figura 36 - Difratograma de raios-X da Zn_2Y-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^{o}C por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário) 92
Figura 37 - Difratograma de raios-X da Cu_2Y-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^{o}C por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário) 92

Figura 38 - Difratograma de raios-X da Co_2Y-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^oC por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário) 93
Figura 39 - Difratograma de raios-X da ZnCuY-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^oC por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário) 93
Figura 40 - Difratograma de raios-X da ZnCoY-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^oC por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário) 94
Figura 41 - Difratograma de raios-X da CuCoY-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^oC por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário) 94
Figura 42: Difratogramas para as Cu_2Y-hexaferritas de bário obtidas em diferentes temperaturas (Y, Y-hexaferrita de bário; M, M-hexaferrita de bário; S, Ferrita espinélio) 95
Figura 43 - Fotomicrografia da Zn_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X 101
Figura 44 - Fotomicrografia da Cu_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X 101
Figura 45 - Fotomicrografia da Co_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X 102
Figura 46 - Fotomicrografia da ZnCuY-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X 102
Figura 47 - Fotomicrografia da ZnCo-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X 102
Figura 48 - Fotomicrografia da CuCoY-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X 102
Figura 49 - Fotomicrografia da Zn_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 10000 X 103
Figura 50 - Fotomicrografia da Cu_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 10000 X 103
Figura 51 - Espectro de EDX da Zn_2Y-hexaferrita de bário 104
Figura 52 - Espectro de EDX da Cu_2Y-hexaferrita de bário 105
Figura 53 - Espectro de EDX da Co_2Y-hexaferrita de bário 105
Figura 54 - Espectro de EDX da ZnCuY-hexaferrita de bário 106
Figura 55 - Espectro de EDX da ZnCoY-hexaferrita de bário 106
Figura 56 - Espectro de EDX da CuCoY-hexaferrita de bário 107
Figura 57 - Espectros de infravermelho: (a) gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário; (b) pó obtido após a etapa de tratamento térmico e (c) Zn_2Y-hexaferrita de bário 108
Figura 58 - Curvas de FTIR para os pós das Y-hexaferritas de bário 109
Figura 59: (a) Curvas de histerese magnética das Y-hexaferritas de bário; (b) Ampliação das regiões de M_s; (c) Ampliação das regiões de H_c e M_r. 112
Figura 60: Influência da concentração de Cu^{2+} na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) na $Ba_2Zn_{2(1-x)}Cu_{2x}Fe_{12}O_{22}$. 113

Figura 61: Influência da concentração de Co^{2+} na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) na $Ba_2Zn_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$. $Ba_2Zn_{2(1-x)}Cu_{2x}Fe_{12}O_{22}$ 114
Figura 62: Influência da concentração de Co^{2+} na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) na $Ba_2Cu_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$ 114
Figura 63 – Perfil das curvas de ressonância magnética das Zn_2, Cu_2 e Co_2Y-hexaferrita de bário 116
Figura 64 – Perfil das curvas de ressonância magnética das ZnCu, ZnCo e CuCoY-hexaferrita de bário 116
Figura 65 - Fotomicrografia para o compósito Zn_2Y-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X 120
Figura 66 - Fotomicrografia para o compósito Cu_2Y-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X 120
Figura 67 - Fotomicrografia para o compósito Co_2Y-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X 120
Figura 68 - Fotomicrografia para o compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X 120
Figura 69 - Fotomicrografia para o compósito ZnCoY-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X 121
Figura 70 - Fotomicrografia para o compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X 121
Figura 71 - Permissividade real e imaginária da Zn_2Y-hexaferrita de bário 122
Figura 72 - Permissividade real e imaginária da Cu_2Y-hexaferrita de bário 122
Figura 73 - Permissividade real e imaginária da Co_2Y-hexaferrita de bário 123
Figura 74 - Permissividade real e imaginária da ZnCuY-hexaferrita de bário 123
Figura 75 - Permissividade real e imaginária da ZnCoY-hexaferrita de bário 124
Figura 76 - Permissividade real e imaginária da CuCoY-hexaferrita de bário 124
Figura 77 - Permeabilidade real e imaginária da Zn_2Y-hexaferrita de bário 126
Figura 78 - Permeabilidade real e imaginária da Cu_2Y-hexaferrita de bário 126
Figura 79 - Permeabilidade real e imaginária da Co_2Y-hexaferrita de bário 127
Figura 80 - Permeabilidade real e imaginária da ZnCuY-hexaferrita de bário 127
Figura 81 - Permeabilidade real e imaginária da ZnCoY-hexaferrita de bário 128
Figura 82 - Permeabilidade real e imaginária da CuCoY-hexaferrita de bário 128

Figura 83: Curvas do fator de dissipação dielétrica em função da freqüência 130
Figura 84 - Curvas do fator de dissipação magnética em função da freqüência 131
Figura 85 - Energia absorvida pelos compósitos de Y-hexaferrita de bário:epoxi 133
Figura 86 - Curvas de refletividade da Zn_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm 134
Figura 87 - Curvas de refletividade da Cu_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm 137
Figura 88 - Curvas de refletividade da Co_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm 140
Figura 89 - Curvas de refletividade da ZnCuY-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm 143
Figura 90 - Curvas de Refletividade da ZnCoY-hexaferrita de bário obtidas na banda com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm 146
Figura 91 - Curvas de Refletividade do compósito de CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm 149
Figura 92 - Curvas da refletividade *versus* freqüência considerando-se os melhores valores de atenuação da onda eletromagnética 152
Figura 93 – Configuração de medida de refletividade com placa metálica: (a) vista ampliada do porta-amostra com corpo-de-prova e 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 ondas da porta 2 e (5) corpo-de prova dentro do porta-amostra 154
Figura 94 - Curvas de refletividade do compósito Zn_2Y-hexaferrita de bário:epóxi, com espessura de 3,49mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas 155

Figura 95 - Curvas de refletividade do compósito Cu_2Y-hexaferrita de bário:epóxi, com espessura de 4,00mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas. 155
Figura 96 - Curvas de refletividade do compósito Co_2Y-hexaferrita de bário:epóxi, com espessura de 3,30mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas 156
Figura 97 - Curvas de refletividade do compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,70mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas 156
Figura 98 - Curvas de refletividade do compósito ZnCoY-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,50mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas 157
Figura 99 - Curva de refletividade do compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epóx, com espessura de 4,30mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas 157
Figura 100 - Curva de refletividade do compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi, com espessura de 3,50mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas 158
Figura A . 1 175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações técnicas da resina epoxi e agente de cura utilizados 61

Tabela 2 – Temperaturas e calores de combustão dos géis precursores das Y-hexaferritas de bário 91

Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito dos pós das Y-hexaferritas de bário 97

Tabela 4 - Composição estequiométrica para a Zn_2Y-hexaferrita de bário 98

Tabela 5 - Composição estequiométrica para a Cu_2Y-hexaferrita de bário 98

Tabela 6 - Composição estequiométrica para a Co_2Y-hexaferrita de bário 99

Tabela 7 - Composição estequiométrica para a ZnCuY-hexaferrita de bário 99

Tabela 8 - Composição estequiométrica para a ZnCoY-hexaferrita de bário 100

Tabela 9 - Composição estequiométrica para a CuCoY-hexaferrita de bário 100

Tabela 10 – Massa específica dos pós das Y-hexaferritas de bário pela picnometria de hélio 110

Tabela 11 – Superfície específica dos pós das Y-hexaferritas de bário pela técnica de BET 111

Tabela 12 – Valores de pico do campo magnético aplicado e larguras de linha de ressonância das Y-hexaferritas de bário 117

Tabela 13 - Valores limites e ideais das espessuras dos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário 119

1– INTRODUÇÃO

O emprego de materiais absorvedores de microonda, em particular os materiais absorvedores de radar (RAM - *Radar Absorbing Material*) tornou-se um dos campos mais fascinantes da engenharia de materiais embora ainda represente um grande desafio [1].

Um RAM é constituído por compostos, com elevada perda de energia, que absorvem a radiação incidente em freqüências sintonizadas e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor, inibindo a energia necessária para o sinal de eco de detecção por radar [1].

Absorvedores radar são materiais cujas propriedades elétricas e magnéticas foram alteradas de forma a permitir absorção de microondas em freqüências discretas ou em amplo espectro de freqüência.

A crescente necessidade de RAM surgiu por dois motivos:

a) O grande número de sistemas eletrônicos incorporados a veículos (aeronaves, navios, tanques e etc.) que resultou em um correspondente aumento de interferências eletromagnéticas. Alguns desses problemas incluem imagens falsas, aumento de desordem em radares e queda de desempenho por causa do acoplamento entre os diferentes sistemas, que podem causar danos de navegação e inabilidade ocasional para o uso de equipamento radar. Materiais absorvedores de microondas podem ser utilizados, com bastante eficácia, para eliminação ou minimização desses problemas.

No meio civil, os RAM podem ser efetivamente usados para eliminar ruídos que prejudicam a recepção de sinais de telecomunicação em edifícios de grandes cidades, através do revestimento de suas paredes externas, assim como em fornos de microondas

e na telefonia celular. Outra aplicação na área médica consiste em utilização dos RAM em marca passos.

b) No âmbito da defesa, os materiais absorvedores de radar vêm sendo também empregados para redução da seção reta radar (RCS - *Radar Cross Section*) de plataformas navais. A medida da seção reta radar, também conhecida como assinatura radar, define o tamanho e a configuração de um alvo para a tela de um radar. Esta medida varia com a direção segundo a qual o feixe radar "ilumina" o alvo, podendo ser muito diferente da área física do mesmo [2].

Os RAM executam um papel chave na tecnologia de invisibilidade ao radar (*stealth technology*) e o seu emprego é um dos principais fatores na redução da RCS.

Os RAM são produzidos alterando-se as propriedades magnéticas e dielétricas de materiais já existentes. Materiais comuns, usados em absorvedores, como espumas, plásticos e elastômeros, não possuem propriedades magnéticas desta forma, os valores de permeabilidade são iguais a 1. A incorporação de uma ferrita como aditivo magnético à matriz polimérica tem constituído tema de estudo de renomados centros de pesquisa, a nível nacional e internacional.

As ferritas são utilizadas em aplicações de microondas porque elas interagem com a componente magnética da radiação eletromagnética para produzir perdas e mudanças de fase, que podem variar com o campo magnético externo e com a freqüência [3]. Por apresentarem uma elevada perda magnética, elas constituem materiais largamente utilizados na tecnologia *stealth*, em EMI (*Electromagnetic* Interference) e em sistemas de vigilância e continuam atraindo a atenção dos pesquisadores envolvidos com esta área. As ferritas não devem ser substituídas por outro material magnético, pois apresentam como vantagens o fato de serem relativamente baratas, quimicamente estáveis e com uma enorme gama de aplicações tecnológicas como por exemplo em núcleo de transformadores, filtros de elevada

qualidade, circuitos de elevada (VHF) e super elevada freqüência (UHF) e dispositivos de operação. As propriedades físicas das ferritas são controladas por suas condições de obtenção: composição química, temperatura e tempo de calcinação, tipo e quantidade de substituições [4]. As ferritas, embora não sejam materiais condutores, têm sido geralmente aplicadas na obtenção de compósitos. Podem também ser obtidas sob a forma de pigmentos para formulações de tintas [5], que devem ser aplicadas por pistola, pincel ou rolo, necessitando de uma agitação constante, uma vez que as partículas de ferrita são densas e, desta forma, tendem a sedimentar [1].

Embora as ferritas sejam materiais de alta densidade, uma vantagem consiste na sua habilidade em fornecer uma boa performance de absorção eletromagnética, utilizando-se uma pequena espessura do material. O emprego de hexaferrita de bário dopada é outro exemplo que pode ser citado para a obtenção de RAM [6, 7]. As hexaferritas são classificadas em cinco tipos principais em função de suas fórmulas químicas e estruturas cristalinas, a saber: tipo-M ($BaFe_{12}O_{19}$), tipo-W ($BaMe_2F_{16}O_{27}$), tipo-Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$), tipo-Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$), e tipo-X ($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$) onde Me representa um cátion divalente da primeira série de transição, a citar Zn, Cu, Co, Mg, Mn [8].

Dentre as ferritas utilizadas como RAM, a hexaferrita de bário do tipo M merece um papel de destaque, pois vem sendo estudada em larga escala, enquanto as demais hexaferritas dos tipos U, X, W e Y têm sido muito pouco estudadas.

As ferritas hexagonais do tipo-Y são excelentes materiais para aplicações na área de microondas, tendo sido, inicialmente descobertas por Jonker in 1956 [4]. Devido à sua anisotropia magnetocristalina planar e alto valor de permeabilidade inicial, este material tem como principal aplicação os dispositivos de microondas [9].

1.1 – Objetivo

Esta Tese teve como principais objetivos o estudo da síntese de hexaferritas de bário do tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$), pelo método de combustão do gel de citrato, utilizando-se temperaturas inferiores àquelas necessárias no método cerâmico convencional de misturas de óxidos, além do estudo de suas propriedades eletromagnéticas. Foram obtidas diferentes composições estequiométricas em função do substituinte empregado Me=Zn, Cu e Co, que foram utilizados de forma individual e simultânea pela combinação de dois desses substituintes. As condições de síntese foram otimizadas de forma a produzir partículas com elevada pureza. Os materiais obtidos foram devidamente caracterizados por diversas técnicas instrumentais, permitindo-se inferir a influência destes íons substituintes nas características dos materiais. Os pós obtidos em tamanhos nanométricos foram posteriormente, incorporados à matriz de resina epóxi, resultando na obtenção de compósitos poliméricos para avaliação do desempenho como RAM, através de medidas de refletividade. Como caráter inovador, além da de obtenção de Y-hexaferritas de bário pelo método de combustão do gel de citrato, que por sua vez foi otimizado pela utilização do evaporador rotatório que agilizou o processo de obtenção do gel de citrato seco em comparação com o método de combustão do gel de citrato tradicional, tem-se o estudo das propriedades eletromagnéticas, principalmente no que diz respeito a permeabilidade magnética, permissividade elétrica, dissipações magnéticas e dielétricas, energia absorvida e

refletividade dos compósitos poliméricos para a faixa de freqüência de 8,2 a 12,4 GHz (banda X), avaliando-se, desta forma, a possibilidade da utilização, destes compósitos, como absorvedores de microondas.

1.2 – Justificativa e viabilidade

O desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia tem provido oportunidades para a obtenção de materiais com propriedades únicas. Materiais em tamanhos nanométricos têm causado impacto relevante em diversas áreas, sendo úteis tanto para aplicações civis quanto militares.

Conforme descrito no item 1, o aumento da interferência eletromagnética e conseqüentemente o controle dos níveis de radiação eletromagnética espúria por parte dos governos mundiais em adição do emprego estratégico destes materiais para redução de RCS, têm aumentado em muito o interesse pela obtenção de materiais absorvedores de microondas por vários centros de pesquisas nacionais e internacionais.

Esta Tese torna-se viável, devido a enorme lacuna de conhecimento no que diz respeito ao estudo das Y-hexaferritas de bário e de sua utilização na formação de compósitos absorvedores de microondas. Além do grande interesse da Marinha do Brasil na utilização destes tipos de compósitos em plataformas navais, em adição ao relevante impacto dos nanocompósitos na indústria de cerâmicas magnéticas.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os primeiros absorvedores de microondas datam antes da segunda grande guerra mundial. Desde então, Estados Unidos, Alemanha e Grã-Bretanha têm trabalhado exaustivamente nessa área. O principal trabalho feito pelos alemães foi o de reduzir a seção reta radar (RCS) de periscópios de submarinos. Dois tipos de materiais foram desenvolvidos para esta finalidade. O primeiro, um material ressonante, composto por folhas de borracha carregadas com material magnético, projetado para ser ressonante na freqüência de 3 GHz. O segundo projetado por J. Jauman era um material do tipo banda larga, isto é, com absorção em uma faixa mais ampla de freqüência, com espessura de aproximadamente 3 polegadas, sendo composto por folhas resistivas e espaçadores de plástico de baixo valor dielétrico. Esse tipo de absorvedor, conhecido como absorvedor de Jauman, ainda é utilizado. A condutividade elétrica de folhas resistivas cresce exponencialmente com o número de folhas utilizadas, sendo este número determinante na largura da banda de absorção. Esse tipo de absorvedor geralmente opera na faixa de freqüência de 2 a 18 GHz.

Os esforços dos Estados Unidos também resultaram na produção de novos absorvedores de microondas. O primeiro chamado pano de HARP foi desenvolvido no laboratório de radiação do MIT (*Massachusetts Institute of Technology*). O material foi patenteado por Otto Halpern e nomeado Tinta Anti-Radiação Halpern (HARP). Sua patente abordou a produção de absorvedores ressonantes através de alinhamento de flocos condutores de alumínio, ou materiais ferromagnéticos em uma matriz polimérica não condutiva (elastômero ou plástico). Esta mistura resultante foi pulverizada em finas camadas, com as sucessivas camadas alinhadas a 90 graus umas das outras, para minimizar a anisotropia. O fato dos absorvedores estarem envolvidos em plásticos ou em matrizes elastoméricas os tornava resistentes a intempéries possibilitando seu uso em navios ou em

aviões. Entretanto, esses materiais, funcionavam em uma faixa de freqüência muito estreita sendo melhor utilizados na blindagem contra a interferência eletromagnética (EMI), do que na redução de RCS. Um outro produto também desenvolvido nesta época foi o absorvedor de tela Salisbury, que também opera com base no princípio de 1/4 de onda ressonante. É colocada uma folha fina, resistiva de 377 ohms/polegada quadrada separada de 1/4 do comprimento de onda de uma superfície plana condutiva. O primeiro absorvedor Salisbury patenteado consistia de uma face dianteira de lona grafitada, onde um espaçador de madeira fornecia a distância de 1/4 de onda da base metálica. Atualmente, este absorvedor de microondas utiliza uma folha frontal de fibra de vidro impregnada com grafite, um leve espaçador de espuma e um revestimento condutor protetor [10].

Em 1947, o laboratório de pesquisas Plessey, em Caswell, Inglaterra, formou uma equipe sob a orientação de Harold Stubbs, para fazer experiências inovadoras. Este trabalho foi patrocinado pelo Estabelecimento Britânico de Pesquisas de Sinal e Radar em Malvern. O primeiro produto bem sucedido foi um material ressonante. A matriz polimérica utilizada foi a borracha natural (NR). Adicionou-se negro de fumo para obter a perda dielétrica apropriada. Este material, DX1, foi usado no radar do bombardeiro Vulcam para impedir danos ao radar, causados por reflexões provenientes do anteparo. Nos anos 50, a Marinha Britânica contratou o Laboratório Plessey para desenvolver absorvedores magnéticos ressonantes para uso em navios, projetados para a redução de falsos ecos e desordens produzidas por reflexões de energia eletromagnética provenientes da superestrutura de navios devido ao funcionamento dos próprios radares. A interferência eletromagnética causou perigos navegacionais e inabilidade de uso do equipamento radar. Os materiais utilizados como base foram as borrachas de cloropreno (CR) e natural (NR). A estas borrachas foram incorporadas ferritas e ferrocarbonila, para produzir uma linha de RAM que operasse na faixa de freqüência de 1 a 8 GHz. Quando fixados à superestrutura

metálica, estes materiais reduziam reflexões em 10 a 30 dB. Devido ao sucesso destes materiais, foram confeccionados RAM padrões para estoque da Marinha Britânica, até hoje utilizados em quase todos os navios de sua frota. Posteriormente, o Laboratório Plessey desenvolveu esta tecnologia para área de reduções de RCS. Porém, neste caso, tornou-se necessário o uso de materiais do tipo banda larga. Desta forma, para esta aplicação, foi desenvolvida uma série de absorvedores ressonantes multicamadas. Estes absorvedores, também compostos por elastômeros, puderam ser usados no exterior de quaisquer embarcações. Nos anos 50, também houve o desenvolvimento na área de materiais anecóicos de banda larga, que adotaram a forma piramidal e proporcionaram uma mudança gradual no valor da impedância. Essa pesquisa foi realizada para reduzir a freqüência de operação desses materiais e aperfeiçoar a geometria piramidal.

O grande interesse da força aérea americana pela redução da seção reta radar, começou nos anos 60. A Base Aérea de Wright-Patterson patrocinou um número de programas de pesquisa e desenvolvimento de materiais absorvedores de radar. O trabalho foi realizado para materiais que operam em alta temperatura, tais como materiais estruturais, objetivando a melhoria de desempenho. Muitos destes trabalhos foram conduzidos por companhias aeroespaciais, a maioria de natureza classificada como sigilosa. Nos anos 70, os interesses foram renovados quando a administração Carter anunciou que os Estados Unidos estavam desenvolvendo um bombardeiro com tecnologia de invisibilidade ao radar (*stealth technology*) que poderia ultrapassar as defesas Soviéticas sem ser detectado. Desde então, todas as áreas militares mostraram interesse em redução RCS pelo uso de materiais absorvedores radar e de estruturas absorvedoras radar (RAS) [10].

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 encontram-se ilustrados alguns exemplos de utilização de materiais absorvedores de microondas.

Figura 1 – Corveta Israelense *stealth* da classe Eilat com superestrutura recoberta com RAM

Figura 2 - Avião F-117 revestido com RAM

Torna-se importante ressaltar que além do recobrimento absorvedor, as embarcações militares mais modernas são construídas com formas geométricas específicas, que reduzem a probabilidade do feixe radar ser refletido na direção da antena, que o emitiu [11].

Figura 3 – Antena-radar revestida com RAM

Partes estratégicas de radares e das superestruturas de algumas plataformas navais são revestidas com material absorvedor de microondas para minimizar o efeito de reflexões múltiplas, que dificultam seus funcionamentos.

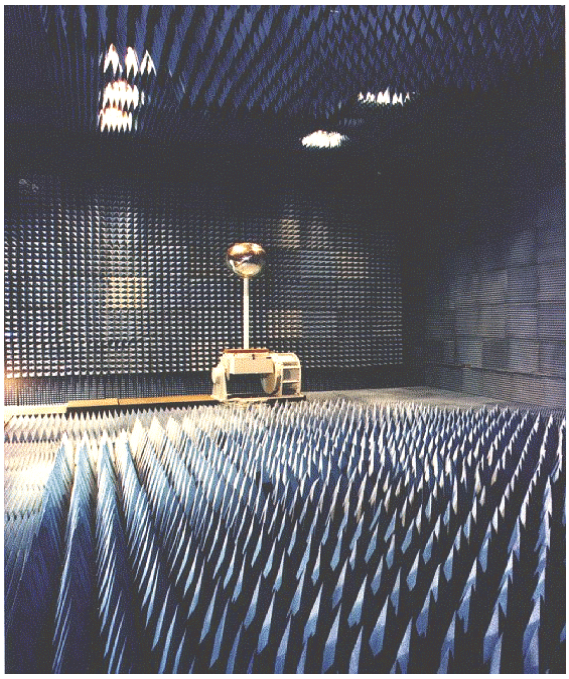


Figura 4 - Câmara anecóica empregada em medidas de absorção em radio freqüência

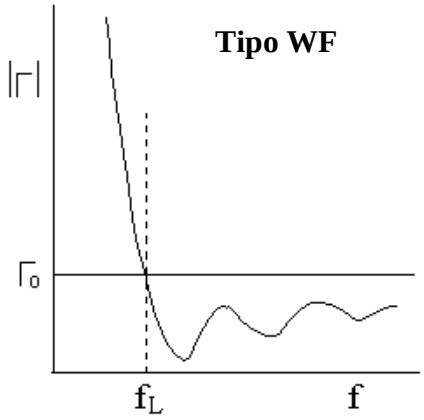
A câmara anecóica, dispositivo utilizado para medidas de absorção em radio freqüência (RF), utiliza espumas piramidais de poliuretano impregnadas com negro de fumo para minimizar as reflexões em seu interior.

2.1 - Materiais absorvedores de radar (RAM)

Um RAM ideal deve apresentar como características principais a durabilidade, baixa densidade, baixo custo, a abrangência de uma ampla faixa de freqüência e ser de fácil aplicação, possibilitando a obtenção de camadas finas, quando aplicado sob a forma de tinta.

De uma maneira simplificada, os RAM's podem ser agrupados em duas classes, de acordo com a abrangência espectral [12]:

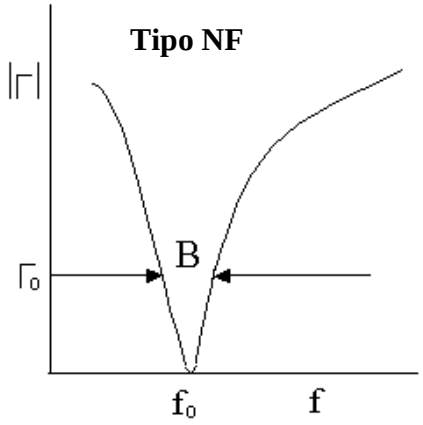
a - Absorvedores de amplo espectro ou banda larga ("broadband"): Estes materiais apresentam como característica o fato de tornarem-se ineficientes fora da faixa de freqüência, para a qual estes foram designados, decorrente de mudanças em suas propriedades. Estes também podem ser chamados de absorvedores tipo WF (*Wide Frequency*). Na Figura 5 [10], é ilustrado o gráfico do coeficiente de reflexão *versus* freqüência para um absorvedor do tipo WF.



Onde:
Γ = Coeficiente de reflexão
Γo = Coeficiente de reflexão limite
f = freqüência
f_L = freqüência limite

Figura 5 - Gráfico do coeficiente de reflexão *versus* freqüência de um absorvedor do tipo WF.

b - Absorvedores ressonantes de banda estreita ("resonant"): O absorvedor ressonante apresenta, de forma satisfatória, as condições de redução da reflexão para uma ou mais freqüências específicas. Estes também podem ser chamados de absorvedor tipo NF (*Narrow Frequency*). A Figura 6 [10] ilustra o gráfico do coeficiente de reflexão *versus* freqüência de um absorvedor do tipo NF.



fo = freqüência de ressonância

Figura 6 - Gráfico do coeficiente de reflexão *versus* freqüência de um absorvedor do tipo NF.

2.1.1 - Tipos de RAM

2.1.1.1 - Absorvedores dielétricos

Os absorvedores dielétricos fazem uso de materiais com diferentes valores de resistividade. O absorvedor *Salisbury* utiliza uma folha resistiva separada da base metálica por um espaçador de baixa constante dielétrica como, por exemplo, espuma ou colméia (*honeycomb*). Por utilizar uma folha resistiva, este material opera apenas em uma faixa de freqüência discreta (absorvedor do tipo NF). Já o absorvedor de Jauman, por fazer uso de múltiplas camadas, com valores decrescentes de resistividade, opera em uma ampla faixa de freqüência (absorvedor tipo WF) [10].

2.1.1.2 - Absorvedores condutivos

O absorvedor condutivo caracteriza-se por apresentar perda por condução e é do tipo NF.

Um dos tipos mais comuns de absorvedores condutivos é o absorvedor à base de negro de fumo (forma de carbono amorfo que tem uma área superficial extremamente alta em relação ao volume). A sua espessura pode ser controlada pelo tipo de borracha e pela quantidade de carga condutiva, mas, de um modo geral, a largura da banda de absorção é estreita. Este absorvedor é útil para a banda Ku (12 - 16 GHz) sendo suas características aperfeiçoadas pelo aumento do número de camadas, em detrimento do aumento de espessura [10].

Um outro tipo de absorvedor condutivo recentemente utilizado é à base de polímeros condutores. Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP - *intrinsically conducting polymers*) têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores desde a sua descoberta nos anos 70, tanto pela importância científica no entendimento desse novo fenômeno, como pelo seu potencial em diversas aplicações tecnológicas. Estes materiais podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, ótico e/ou mecânico semelhante ao de metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica é responsável pelo enquadramento destes materiais na categoria dos referidos "metais sintéticos" ou "metais orgânicos" [13].

Polímeros que possuem ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia principal, apresentam elétrons **p**, que se deslocam ao longo da mesma, sendo conhecidos como polímeros conjugados [13]. Os elétrons **p** podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico, sem que ocorra a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula [14]. Estes materiais podem ser facilmente oxidados ou reduzidos através do emprego de agentes de transferência de cargas (dopantes), resultando na obtenção de polímeros condutores [15].

A polianilina e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção, nos últimos anos, pela sua estabilidade química nas condições ambientais, fácil obtenção e baixo custo de produção [15]. Estes polímeros têm sido investigados quanto ao emprego como absorvedores de microondas na faixa de freqüência de 2 a 18 GHz [16].

2.1.1.3 - **Absorvedores magnéticos**:

Os absorvedores magnéticos baseiam-se na interação do material absorvedor

com o campo magnético da onda eletromagnética incidente, ocorrendo, desta forma, a transformação de parte da energia eletromagnética incidente em calor (perda magnética), por intermédio de mecanismos internos ao material absorvedor, embora ocorram também, perdas dielétricas em menores proporções. Usualmente, eles são preparados utilizando-se ferritas e ferrocarbonila como cargas magnéticas veiculadas à matriz polimérica, quer em forma de placas, quer em forma de tintas para aplicação em superestruturas navais. Sua principal aplicação é na redução de falsos ecos produzidos por reflexões radar dos próprios mastros e por partes de superestruturas de embarcações navais e também para a redução da RCS. Estes materiais geralmente operam na faixa de freqüência de 1 a 18 GHz. Apesar de serem materiais relativamente pesados, têm como virtude a obtenção de eficientes RAM com baixa espessura. Este tipo de absorvedor também pode ser confeccionado na forma de multicamadas, utilizando-se diferentes camadas destes 2 tipos de cargas magnéticas.

2.1.2 - Propriedades dos RAM

Com o objetivo de avaliar o desempenho de um material absorvedor, com espessura conhecida, sobre uma estrutura metálica, em termos de sua refletividade, os 4 termos referentes à permeabilidade complexa (μ^*, Equação 1) e à permissividade complexa do material (ε^*, Equação 3) devem ser conhecidos. Estes parâmetros determinam a absorção e o espalhamento da energia eletromagnética [17].

A permeabilidade magnética, é a facilidade com que um material permite estabelecer, através dele, um fluxo magnético.

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

onde

μ' → parte real da permeabilidade complexa, que indica a energia absorvida,

μ'' → parte imaginária da permeabilidade complexa, que indica a energia dissipada.

A tan δ_μ é uma medida da energia dissipada, sendo definida pela Equação 2:

$$\tan \delta_\mu = \mu''/\mu' \quad (2)$$

A permeabilidade complexa é uma propriedade de suma importância para os materiais magnéticos. Para as ferritas é dependente da freqüência.

A permissividade complexa é definida pela Equação 3:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon'' \quad (3)$$

onde:

ε' → parte real da permissividade complexa,

ε'' → parte imaginária da permissividade complexa.

A tan δ_ε é uma medida da perda dielétrica, sendo definida pela Equação 4:

$$\tan \delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (4)$$

A permissividade complexa de um determinado material está relacionada às suas propriedades dielétricas e condutivas. A resistividade de um material decresce para as altas freqüências, por causa do efeito de capacitância nos contornos de grãos.

Um material absorvedor ideal deve apresentar-se sob a forma de uma fina camada (Figura 7), com valores numericamente iguais de μ^*, ε^* e com elevados fatores de dissipação magnética e dielétrica, expressos pela tan δ_μ (Equação 2) e tan δ_ε (Equação 4), em uma ampla faixa de freqüência [12].

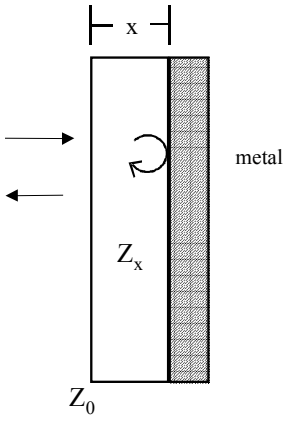


Figura 7 - Metal revestido com o material absorvedor

A radiação eletromagnética que penetra num material absorvedor pode ser parcialmente absorvida ou refletida por ele. A absorção depende da espessura do material absorvedor, bem como, de suas propriedades, sendo que a espessura e o mecanismo de absorção independem entre si. Em ferritas, por exemplo, esse comportamento depende de alguns parâmetros como a sua composição química, estrutura cristalina, presença de fases secundárias, tamanho de grãos e anisotropia cristalina.

A absorção de microondas ocorre parcialmente através das correntes de Foucault (*eddy currents*) e da transferência de energia dos campos magnéticos

alternados para os elétrons de precessão em movimento no absorvedor. Os elétrons em precessão dissipam a energia em forma de calor.

2.2 – Magnetismo

O magnetismo pode ser definido como o fenômeno físico que consiste nas forças de atração e repulsão exercidas por certos materiais, como, por exemplo, o ferro, cobalto e o níquel, devido à presença de cargas elétricas em movimento. No entanto, os princípios e mecanismos básicos que explicam tal fenômeno são muito complexos, dificultando um total esclarecimento [18].

Para que seja possível a compreensão das propriedades dos pós cerâmicos magnéticos (pós de ferritas), que compõem os absorvedores magnéticos, é fundamental a revisão de alguns conceitos sobre magnetismo.

2.2.1 - Origem

O elétron, em todos os elementos, tem um movimento de rotação em torno do próprio eixo e ao mesmo tempo revolve em torno do núcleo atômico. Porém, o spin do elétron não é explicado por essa figura simplória, mas sim, através da mecânica quântica. Nos elementos comuns ferromagnéticos (tais como o ferro, níquel, e cobalto), o movimento orbital dos elétrons não contribui substancialmente para o magnetismo observado. Os efeitos magnéticos observados são atribuídos ao elétron. Desta forma, os átomos dessas substâncias agem como minúsculos magnetos. Uma concepção importante no magnetismo é considerar um átomo como sendo um anel de arame infinitesimal que transporta corrente. Esse movimento gera um campo magnético que é

chamado de dipolo magnético. Essa concepção possibilita a visualização do comportamento magnético dos átomos de uma maneira simples [19].

O momento magnético nuclear representa tipicamente 10^{-3} do momento magnético do elétron e desta forma, deve ser desprezado. Uma boa aproximação pode ser feita descrevendo-se o momento magnético de um sólido, em termos de sua estrutura eletrônica [20].

Uma concepção chave para a descrição dos elétrons em um átomo baseia-se na natureza ondulatória, introduzida por Broglie em 1925, constituindo a base de toda a mecânica quântica.

2.2.2 - Tipos

Em geral, existem cinco tipos diferentes de magnetismo. A Figura 8 ilustra alguns destes tipos.

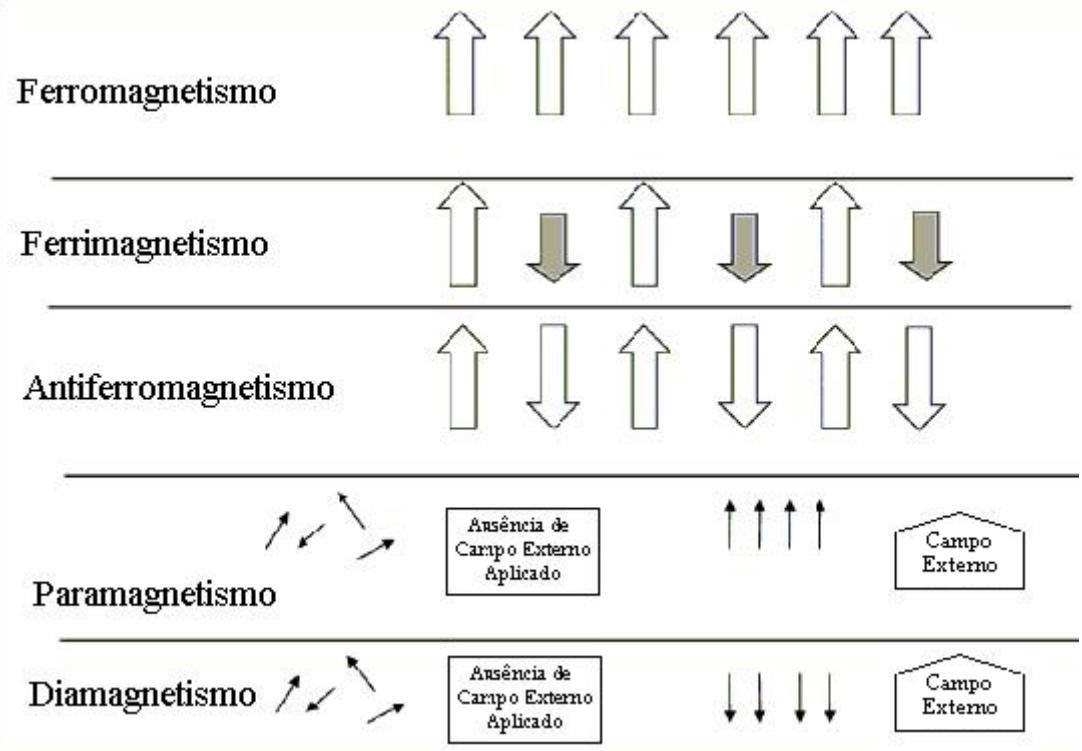


Figura 8 - Principais tipos de magnetismo

2.2.2.1 - Paramagnetismo

No paramagnetismo ideal não existem interações ou acoplamentos entre os dipolos atômicos e os momentos magnéticos são livres e independentes uns dos outros. É geralmente impossível magnetizar completamente este tipo de material, pois a energia devida à agitação térmica dos átomos é tão grande que não se pode suprir uma energia de um campo magnético suficiente para neutralizá-la [19,21].

2.2.2.2 - Ferromagnetismo

O ferromagnetismo ocorre quando a energia de interação entre os dipolos magnéticos é positiva e os momentos magnéticos possuem mesma direção e sentido. É

relativamente fácil a magnetização destes materiais, pois esta interação ajuda enormemente o processo de magnetização. A energia associada a essas interações é de natureza eletrostática, sendo chamada de energia de supertroca. Esta energia está sempre presente quando existe o ferromagnetismo [19, 21].

2.2.2.3 - Antiferromagnetismo

O Antiferromagnetismo ocorre quando a energia de interação é negativa e os momentos magnéticos em sentidos opostos são iguais em módulo. Estes materiais são de difícil magnetização e têm baixa permeabilidade magnética [19].

2.2.2.4 - Ferrimagnetismo

Este tipo ocorre quando as interações são negativas, mas os momentos magnéticos, em sentidos opostos, não possuem valores iguais em módulo. Esses materiais são facilmente magnetizados e têm muitas das características dos materiais ferromagnéticos [19].

2.2.2.5 - Diamagnetismo

Diamagnetismo é o efeito de indução eletromagnética, que ocorre quando o campo magnético aplicado age no movimento orbital dos elétrons em torno do átomo. O efeito magnético dos materiais diamagnéticos é muito pequeno sendo o mesmo, oposto ao campo aplicado [19].

2.2.3 - Domínios Magnéticos

Os materiais ferromagnéticos são compostos que apresentam algumas pequenas regiões onde ocorre o alinhamento dos dipolos magnéticos em uma mesma direção, limitadas por um volume finito do material. Estes domínios são separados dos domínios adjacentes por uma camada de transição chamada de parede de domínio magnético. Materiais que são facilmente magnetizados e desmagnetizados são chamados de materiais magnéticos moles. Materiais que são de difícil magnetização são denominados de materiais magnéticos duros e são utilizados como magnetos permanentes. Os domínios magnéticos destes materiais são muito pequenos e não são observados em detalhes por um microscópio comum [19].

A Figura 9 apresenta os domínios magnéticos de uma granada evidenciados por intermédio da Microscopia de Força Magnética.

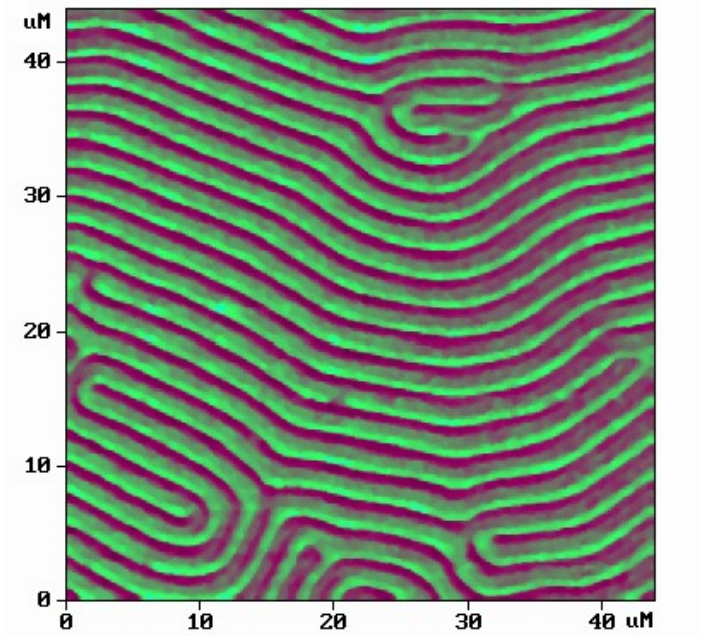


Figura 9 - Domínios ferromagnéticos de uma granada

2.2.4 - Propriedades fundamentais

2.2.4.1 - Curva de histerese

Quando um campo magnético é aplicado a um material ferromagnético, suas paredes de domínio se movimentam, aumentando a região de momentos magnéticos na mesma direção do campo aplicado e causando uma diminuição de sua energia interna. Para baixos valores de campo, este processo é reversível. Entretanto, para valores elevados, o processo torna-se irreversível, quando o campo é removido, o sistema não retorna a sua configuração inicial. Este fenômeno é chamado de histerese.

Por intermédio da obtenção da curva de histerese, podem ser definidos vários parâmetros utilizados no magnetismo, a saber:

M_s = Magnetização de saturação

M_r = Magnetização remanente

H_c = Campo coercitivo

H_s = Campo de saturação

É relevante lembrar que histerese magnética não ocorre em materiais paramagnéticos, sendo apenas observada nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

A Figura 10 ilustra a curva de histerese para um material ferromagnético.

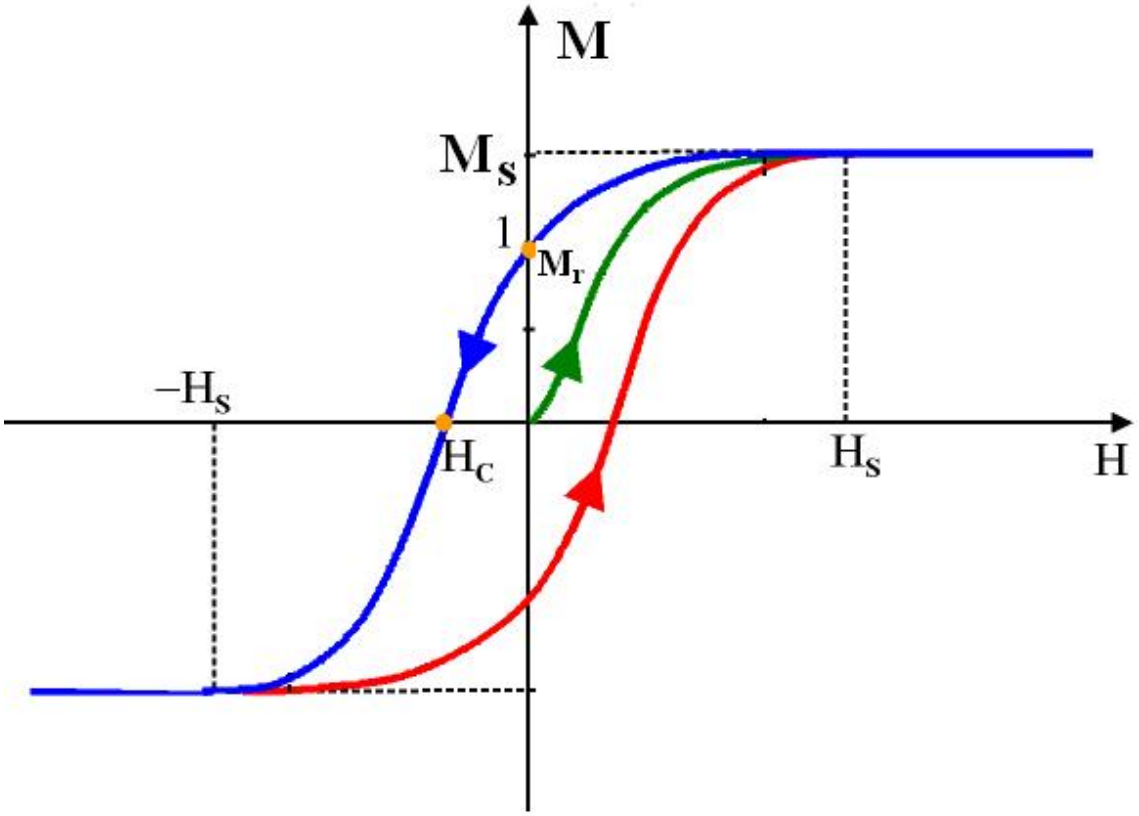


Figura 10 - Curva de histerese para um material ferromagnético

O deslocamento dos domínios em um material ferromagnético não é completamente reversível e uma parte da magnetização permanece, mesmo quando H se reduz a zero (M_r) conforme ilustra a Figura 10 [19, 22].

2.2.4.2 - Anisotropia Magnética

As propriedades magnéticas de um determinado material exibem dependência direcional. Nos materiais cristalinos, o momento magnético tende a alinhar-se mais rapidamente ao longo de certos eixos cristalográficos, chamados de direções de fácil magnetização ou direções de mínima energia anisotrópica. Se o vetor magnetização for

removido da direção de mais fácil magnetização para uma mais difícil, a energia deve ser suprida por um campo magnético externo. A medida desta energia é expressa pela constante anisotrópica. Adicionalmente à anisotropia cristalina intrínseca do material, existem outros tipos de anisotropia: de forma, de tensão, induzida pelo reordenamento magnético e pela deformação plástica [23].

2.3 – Hexaferritas de bário

A história do magnetismo é tão antiga quanto a do homem. O termo magneto, de origem grega, indicava um depósito de magnetita (Fe_3O_4) encontrado no distrito de Magnésia, na Tessália.

A descoberta da bússola foi um marco na história do magnetismo, somente no século XIII, a bússola, conhecida pelos chineses, pelo menos, desde o século XI. Foi introduzida no Ocidente.

Curiosamente, o personagem responsável pela fundação do magnetismo como ciência, não foi um físico conhecido, mas, o médico particular da rainha Elizabeth I, Willian Gilbert. Em 1600, publicou a obra "*De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*" [24 , 25].

Um significativo desenvolvimento do magnetismo foi observado em 1825, quando Hans Cristian Oersted relatou que campos magnéticos poderiam ser produzidos por correntes elétricas [26, 27]. Tal descoberta abriu caminhos para as primeiras aplicações do magnetismo, onde descobertas, modelos e teorias foram desenvolvidos. Uma grande variedade de materiais magnéticos e suas propriedades tiveram sua origem, principalmente, em três elementos que são ferromagnéticos à temperatura ambiente: o ferro, cobalto e níquel [24, 28].

As cerâmicas ferrimagnéticas, ou seja, as ferritas, consistem de um grupo de materiais magnéticos cujo interesse em sua pesquisa tem se intensificado nos últimos 50 anos desde a sua descoberta, induzindo ao estabelecimento de muitas teorias e modelos adicionais, que complementam os já obtidos nas pesquisas de materiais metálicos [24,27].

As ferritas são materiais complexos, uma vez que combinam duas áreas de grande complexidade: a microestrutura cerâmica e o fenômeno de magnetismo. As microestruturas cerâmicas, resultantes de processos físico-químicos, tais como, a sinterização no estado sólido, são afetadas por um grande número de variáveis interativas e a essência da natureza mecânica-quântica de suas propriedades magnéticas torna díficil uma compreensão imediata [24].

A ciência de materiais representa uma interface entre a física e a química, tornando-se uma poderosa ferramenta para o entendimento científico, culminando com a produção, teste e aplicação destes materiais [24].

A importância industrial das ferritas deve-se à diversidade de aplicações. De 1990 a 2005 esteve previsto um aumento anual de 5 a 15 % na produção de ferritas moles e duras em relação aos 1,7 bilhões de dólares referentes a 1989. Através dos anos a demanda tem aumentado grandemente, evidenciando uma tendência da China tornar-se até 2010 a maior consumidora mundial de ferritas, assumindo a posição atualmente ocupada pelos japoneses.

Várias características de desempenho das ferritas são necessárias para as diversas aplicações, sendo as mais requisitadas: alta permeabilidade, elevada saturação magnética, alta temperatura de Curie (temperatura crítica abaixo da qual os momentos magnéticos encontram-se alinhados) e baixa perda por histerese. As vantagens das ferritas usadas em sistemas eletrônicos consistem da elevada resistividade em relação aos metais, estabilidade química e baixo custo [29].

As ferritas são materiais que absorvem a radiação eletromagnética na faixa de freqüência de 100 MHz a 100 GHz, convertendo-a em energia térmica [30]. Ishino e col. [30] descobriram que o efeito da absorção de microondas depende tanto da freqüência quanto do tamanho da partícula. Desta forma, um pó contendo menor tamanho de partículas pode absorver a radiação de microondas, de forma mais eficiente [30].

O termo ferrita é empregado, de maneira genérica, para a classe de componentes óxidos magnéticos, contendo o óxido férrico (Fe_2O_3) como o principal constituinte, em combinação com um óxido metálico bivalente [31].

Mais especificamente, existem diferentes classes de estrutura cristalina para as ferritas, a saber: de espinélio, granada e a hexagonal [28].

As ferritas do tipo espinélio consistem de um grande grupo de óxidos, que apresentam a estrutura do espinélio natural, $MgAl_2O_4$. Muitas das principais ferritas do tipo espinélio são sintéticas, porém um dos mais importantes e, provavelmente, o material magnético mais antigo, com inúmeras aplicações, a magnetita, consiste de um óxido natural. A grande abundância destes materiais pode ser atribuída à estabilidade de sua forma cristalina [31, 32].

Diversas combinações de diferentes cátions podem formar a estrutura espinélica, sendo quase suficiente a combinação de 3 cátions com uma carga total de 8 para que ocorra o balanço entre as cargas dos ânions. Os respectivos sítios ocupados por cátions são, contudo, influenciados por diversos fatores, incluindo, dentre outros, os efeitos de ligação covalente [28].

As ferritas do tipo granada (*garnet*) apresentam como estrutura cristalina aquela do *mineral garnet*, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$, onde o silício (Si) e manganês (Mn) podem ser substituídos pelo ítrio (Y) e alumínio (Al) por um mecanismo duplo de substituição, para obter-se $Y_3Al_5O_{12}$ [31], conforme abaixo ilustrado [33]:

$$Mn_3Al_2Si_3O_{12} + 3Y^{3+} + 3Al^{3+} = Y_3Al_5O_{12} + 3Mn^{2+} + 3Si^{4+} \quad (5)$$

As ferritas do tipo granada apresentam o Fe^{3+} no lugar do Al^{3+}. A fórmula genérica destes materiais consiste de $R_3Fe_5O_{12}$, onde R é um cátion trivalente de terras raras ou de ítrio. A estrutura cristalina apresenta simetria cúbica e relativa complexidade [33].

As ferritas hexagonais constituem uma ampla classe de óxidos ferrimagnéticos, onde o principal componente é o óxido férrico, em combinação com um óxido bivalente (BaO, SrO ou PbO) e um óxido bivalente de um metal de transição.

Estes materiais foram inicialmente sintetizados pelos laboratórios da Philips na Holanda, com exceção de plumbita ($Pb(Fe,Mn)_{12}O_{19}$), cuja fórmula aproximada consiste de $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$, que constitui o único composto natural com morfologia semelhante à da hexaferrita de bário do tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$) [32].

As hexaferritas de bário com composição $BaFe_{12}O_{19}$ são os materiais magnéticos mais largamente utilizados na manufatura de ímãs permanentes, sendo de importância vital para a indústria como componentes de uma variedade de dispositivos utilizados em gravação magnética, eletrônicos para geração e distribuição de energia elétrica, dentre outras aplicações. Tal diversidade pode ser atribuída ao baixo custo, alta anisotropia, elevado campo coercitivo (2-6 kOe), alta magnetização de saturação (72 emu/g), além da excelente estabilidade química e resistência à corrosão [33]. Adicionalmente à sua comercialização, estes materiais demonstram potencialidade em aplicações na área de gravação magnética avançada, tal como em vídeos de alta definição e em discos flexíveis, devido à alta densidade de gravação [28, 32].

As propriedades magnéticas de ferritas encontram-se diretamente relacionadas às configurações dos íons e as suas interações. Contudo, o estudo de sua estrutura

cristalina é de suma importância para o entendimento do comportamento destes materiais. Desta forma, as propriedades magnéticas das hexaferritas de bário são determinadas por sua estrutura cristalográfica. Adelskold demonstrou que estes materiais possuem uma estrutura hexagonal [32 - 34].

A composição química das principais ferritas de bário hexagonais encontra-se ilustrada na Figura 11, que apresenta parte do triângulo de composição MeO-Fe_2O_3-BaO, onde Me representa um metal divalente [12].

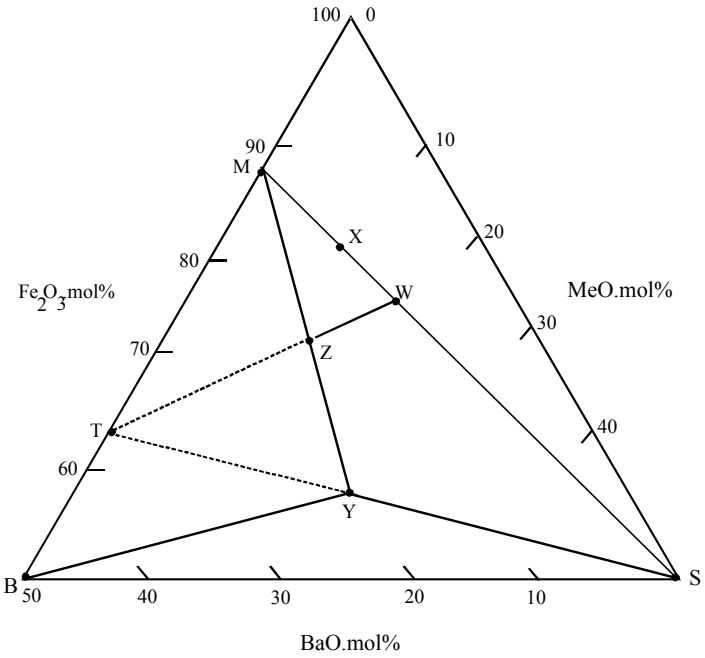


Figura 11 - Diagrama da composição de ferritas hexagonais onde B=$BaFe_2O_4$, M=$BaFe_{12}O_{19}$, S=$BaFe_2O_4$, T=$BaFe_4O_7$, W=$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$, X= $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$, Y= $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ e Z=$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$

O emprego de hexaferritas como absorvedores de microondas tem sido citado, embora a literatura específica seja escassa [35, 36].

O fenômeno de absorção de microondas em ferritas pode ser explicado com base

no movimento de precessão dos elétrons (semelhante ao movimento de um pião), quando um campo magnético alternante é aplicado a estes materiais. A magnetização das ferritas é um fenômeno causado pelo momento do spin dos elétrons dos íons magnéticos, e como qualquer corpo que gira em torno do seu próprio eixo, o elétron comporta-se como um giroscópio, de modo que, quando um elétron é imerso em um campo magnético, seu momento magnético tende a se alinhar segundo a direção do campo aplicado, assim sendo, o elétron entra em um movimento de precessão, segundo a teoria do giromagnetismo [28].

A magnetização do íon (M) corresponde à soma dos momentos magnéticos individuais de cada elétron. Deste modo, o momento magnético total (magnetização) irá precessionar em torno do eixo de equilíbrio com a mesma freqüência do campo. Dá-se então, uma transferência de energia entre o campo magnético alternante e os elétrons que precessionam e a energia radiante é transformada em energia calorífica quando ocorre a absorção de microondas. A ressonância ferrimagnética, que corresponde à absorção de um fóton de energia, ocorrerá quando a freqüência do campo alternado aplicado transversalmente for igual à freqüência de precessão [28].

A aplicação de um campo magnético (H) ocasiona um aumento da magnetização (M) na direção do campo aplicado. Se H for aumentando gradativamente, a magnetização alcançará a saturação em um dado valor conhecido como magnetização de saturação (Ms), que representa a condição em que todos os dipolos magnéticos encontram-se alinhados na direção de H [37]. Desta forma, M_s depende da magnitude dos momentos magnéticos atômicos (m) e do número de átomos por unidade de volume (n), segundo a Equação 6 [38]:

$$Ms = nm \qquad (6)$$

A hexaferrita de bário pertence a uma classe de materiais ferrimagnéticos cujas propriedades magnéticas são basicamente as mesmas apresentadas pelos materiais ferromagnéticos [36-38].

Os materiais ferro e ferrimagnéticos diferem-se principalmente no que diz respeito à facilidade com que estes podem ser magnetizados. Se um pequeno campo magnético (Oe) for suficiente para produzir uma saturação da magnetização, o material é identificado como magneticamente mole. Para o caso da magnetização de saturação (Ms) ocorrer mediante a aplicação de um campo elevado, tal material é considerado como duro [38].

Os materiais ferromagnéticos, em temperaturas inferiores à temperatura crítica (temperatura de Curie, T_c), os momentos magnéticos dentro dos domínios encontram-se alinhados paralelamente. Exemplos de elementos ferromagnéticos consistem dos três ferromagnetos: ferro (T_c = 770 °C), níquel (T_c = 358 °C) e cobalto (T_c= 1131 °C), enquanto alguns metais de terras raras também exibem o ferromagnetismo, tais como o gadolínio (T_c = 293 K), disprósio (T_c = 85 K), térbio (T_c = 219 K), hôlmio (T_c = 19 K), érbio (T_c = 19,5 K) e túlio (T_c = 32 K) [37].

Em um material ferrimagnético, o vetor de magnetização apresenta direções preferenciais e um campo finito torna-se necessário para alterar tais direções. Este comportamento é descrito pelo campo anisotrópico. Desta forma, segundo a teoria de Néel [39], este material é formado por duas redes cristalinas interpenetrantes, cada uma com seus momentos alinhados em paralelo, porém, as interações entre as duas redes cristalinas secundárias apresentam-se direcionadas de forma oposta. De forma análoga aos materiais ferromagnéticos, as ferritas também exibem o fenômeno de saturação do momento magnético e de histerese. Em uma dada temperatura crítica (Tc), a

magnetização espontânea desaparece e estas tornam-se paramagnéticas. Uma diferença reside no fato de que ferromagnetos são, normalmente, metálicos enquanto as ferritas são não-metais.

No que tange às características da histeresimetria magnética as ferritas podem ser classificadas em moles ou duras. Os materiais magnéticos moles devem apresentar alta pemeabilidade inicial (μ_i) e baixa coercividade, desta forma sendo facilmente magnetizados e desmagnetizados [40-42]. Torna-se relevante mencionar que baixa coercividade corresponde ao fácil movimento das paredes de domínio, à medida que o campo magnético varia em magnitude e/ou sentido. Conforme já mencionado, a região do espaço na qual os momentos de dipolos magnéticos estão alinhados é denominada domínio [43].

A magnetização (M) pode ser reduzida a zero através da aplicação de um campo magnético oposto. A força deste campo denomina-se coercividade, que depende das condições de obtenção da amostra. A força coercitiva representa o campo necessário para reduzir a magnetização a zero a partir de um nível arbitrário, enquanto a coercividade representa o campo magnético necessário para reduzir a magnetização a zero a partir da saturação. Com base nestas definições, a coercividade representa o valor limite superior para os valores de forças coercitivas [44].

Stuijts [45] demonstrou que a hexaferrita de bário do tipo M é magneticamente anisotrópica e que a substituição de alguns íons na estrutura cristalina pode alterar a constante de anisotropia deste material.

A fórmula básica de uma ferrita hexagonal do tipo M é $MeFe_{12}O_{19}$, onde Me é um metal divalente, a citar como exemplos Ba, Sr ou Pb.

As hexaferritas do tipo W ($MaMe_2Fe_{16}O_{27}$, onde Me é um cátion divalente de um metal de transição, tal como Co, Cu, Ni, Zn, etc.) apresentam propriedades

giromagnéticas satisfatórias; as hexaferritas do tipo Z ($Ma_3Me_2Fe_{24}O_{41}$) e Y ($Ma_2Me_2Fe_{12}O_{22}$) são materiais magnéticos moles com ampla aplicação em VHF e UHF.

2.3.1 - Tipo Y

Hexaferritas de bário do tipo Y são materiais magnéticos moles com excelentes propriedades magnéticas, tais como a anisotropia magnética planar resultando em uma freqüência de corte (*cutoff frequency*) muito superior às do tipo espinélio, propiciando inúmeras aplicações em VHF e UHF. Atualmente, o crescente desenvolvimento de informação e de comunicação tecnológica induz à grande demanda por componentes eletrônicos à base de hexaferritas moles: MLCIs e MLCBs (*multilayer chip inductors* e *multilayer chip beads*, respectivamente) [46].

Alguns trabalhos relevantes encontrados na literatura referentes ao estudo de Y-hexaferritas de bário são apresentados:

Bai e colaboradores [4] investigaram as propriedades magnéticas em VHF da Y-hexaferrita de bário contendo os elementos Co, Zn e Cu para aplicação em chips com o objetivo de otimizar sua operação nesta faixa de freqüência. Esse material foi sintetizado pelo método tradicional de mistura de óxidos. Observou-se que $BaFe_2O_4$ é a principal impureza dessas hexaferritas quando sintetizadas em temperaturas muito baixas e o seu desaparecimento com a elevação da mesma. Os resultados experimentais apontaram que a substituição do Co pelo Zn elevou a anisotropia magnética do material. A substituição pelo Zn também reduziu o movimento das paredes de domínio magnético e deslocou o pico de ressonância para valores de freqüência mais elevados. A substituição pelo Cu reduziu o valor da permeabilidade desta hexaferrita e também proporcionou a redução de sua temperatura de sinterização.

Haijun e colaboradores [47] estudaram as propriedades magnéticas da Y-hexaferrita de bário ($Ba_2Zn_zCo_{2-z}Fe_{12}O_{22}$), obtida pelo processamento cerâmico convencional. Como, via de regra, as ferritas do tipo espinélio, só podem ser utilizadas em freqüências inferiores a 300 MHz, optou-se pelo estudo da Y-hexaferrita de bário, que é uma ferrita com característica mole, porém que apresentou boas propriedades magnéticas em freqüências elevadas (VHF e UHF). Desta forma, este material pode ser utilizado em núcleos de indutores e em dispositivos de comunicações em VHF. Os resultados experimentais mostraram que a constante dielétrica e a perda dielétrica diminuem com o aumento da freqüência. À medida que se eleva a concentração de cátions Zn^{2+} ocorre uma queda no valor da permissividade. A concentração de cátions Zn^{2+} afetou fortemente a freqüência de ressonância natural da hexaferrita, deslocando-a para valores menores (489 MHz), em relação aos anteriormente observados em 6 GHz, com aumento da concentração de cátions Zn^{2+} (de 0 até 2).

Bai e colaboradores [46] estudaram o comportamento magnético das Y-hexaferritas de bário, contendo cobalto, zinco e cobre, com a variação da freqüência. As amostras foram preparadas pelo método cerâmico convencional. Os resultados experimentais mostraram que a composição e o processamento determinaram o mecanismo de magnetização deste material em VHF e UHF. O processo de magnetização foi realizado pelos mecanismos de movimento de parede de domínio e rotação de magnetização. Com o aumento da concentração de Co ocorreu um conseqüente aumento da anisotropia magnética direcionando o pico de ressonância para maiores valores de freqüência e o desaparecimento da ressonância de parede do domínio magnético.

Chang e colaboradores [9] estudaram a presença de fases e propriedades magnéticas da Y-hexaferrita de bário dopada com cobalto e titânio ($Ba_2Zn_2(Ti,Co)_yFe_{12-2y}O_{22}$) e cromo ($Ba_2Zn_2Cr_xFe_{12-x}O_{22}$). As hexaferritas foram sintetizadas pelo método de mistura de óxidos. Na hexaferrita dopada com Co e Ti ocorreu o aparecimento de uma segunda fase do tipo espinélio $(Zn_{1-\eta}Co_\eta)(Fe_{2-\delta}Co_\delta)O_4$, para valores de y maiores ou iguais a 0,6. Foram também observados dois picos de ressonância pela técnica de ESR ("Electron Scattering Ressonance") com um campo de 1020 e 2430 Oe, respectivamente, em uma freqüência de 9,684 GHz. A largura do pico aumentou com a adição dos dopantes. Na hexaferrita dopada com cromo foram identificadas duas fases do tipo espinélio $(Zn(Fe_{2-\varepsilon}Cr_\varepsilon)O_4$ e ortorrômbica $BaCr_2O_4$, para uma concentração de cromo superior a 0,2. A quantidade de cromo utilizada não teve influência no campo ressonante do único pico das curvas obtidas pela técnica de ESR.

Lee & Kwon [48] prepararam partículas de $Ba_2Co_{2(1-x)}Zn_{2x}Fe_{12}O_{22}$ pelo método de coprecipitação para aplicação em dispositivos de microondas. Foram estudados os valores de magnetização de saturação (σs, 0K) e Temperatura crítica (Tc). σs, 0K e Tc mudam linearmente com o aumento da concentração de zinco. $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ apresentou os valores mais elevados de Tc (595 K) e os mais baixos valores de σs, 0K (32,1 emu/g), enquanto que a $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ apresentou valores mais baixos de Tc (373 K) e mais elevados de σs, 0K (73,6 emu/g). Na temperatura ambiente, porém, o valor máximo de σs surge em torno de x=0,75 sendo este de 34,9 emu/g. A presença de zinco diminuiu a interação de supertroca sem modificar a direção dos spins dos outros cátions, para todas as composições estudadas.

Abo El Ata & Attia [49] prepararam uma série de Y-hexaferritas policristalinas com composição $Ba_2Ni_{2-x}Zn_xFe_{12}O_{22}$ (onde $0,0 \leq x \leq 2,0$) pelo método cerâmico tradicional com o objetivo de estudar o efeito da freqüência e das diferentes composições nas propriedades elétricas. Descobriram que a condutividade em corrente alternada (ca) é influenciada pela dispersão em freqüências elevadas. Essa dispersão foi atribuída ao surgimento da polarização interfacial a partir da estrutura não homogênea do material. A constante dielétrica apresentou um caráter anormal sendo elevada em baixas freqüências e se reduziu rapidamente com a elevação da freqüência. Observaram também picos de relaxação dielétrica nas curvas de tangente de perda dielétrica (tan δ_ε).

Bai e colaboradores [50] estudaram as propriedades elétricas da Y-hexaferrita de bário não estequiométrica ($Ba_2Zn_{0,6}Co_{0,6}Cu_{0,8}Fe_{12-x}O_{22-1,5x}$ onde $0,0 \leq x \leq 2,0$) preparada pelo método da reação no estado sólido (mistura de óxidos). Os resultados experimentais apontaram que para a deficiência catiônica igual ou inferior a 1,0, a formação da fase tipo-Y não foi prejudicada, contribuindo sim com o processo de sinterização. As amostras que apresentaram deficiência catiônica densificaram-se em temperaturas menores. Também ocorreu uma tendência à formação de grãos maiores em temperaturas menores. A deficiência de Fe^{2+} teve como resultado a elevação da resistência intergranular. As amostras bem sinterizadas e com deficiência catiônica apresentaram baixa permissividade e alta resistividade em corrente contínua (cc). As Y-hexaferritas de bário exibiram excelentes propriedades magnéticas em UHF. Uma deficiência catiônica apropriada pode resultar em uma melhoria das propriedades dielétricas.

Pramanik e colaboradores [51] estudaram a obtenção da Y-hexaferrita de bário com composição $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ pelo método sol-gel. Concluíram que é possível a obtenção desta hexaferrita na temperatura de 900 ^oC com tempo de calcinação de 2 a 6 h porém, por intermédio da análise de difração de raios-X, foi observada a presença de outras fases. Acima de 1000 ^oC o difratograma apresentou somente picos da Y-hexaferrita de bário. Também foram observadas as propriedades magnéticas da $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ com a temperatura obtendo valores de magnetização de saturação entre 30,9 a 47,6 emu/g e valores de campo coercitivo de 0,13 a 1,6 kOe.

Li e colaboradores [52] sintetizaram as Y-hexaferritas de bário com composição $Ba_2Cu_xCo_{2-x}Fe_{12}O_{22}$ com x=0,1, pelo método cerâmico convencional. Estudaram o efeito da variação de tamanho de partícula e concentração nas propriedades absorvedoras de microondas dos compósitos elastoméricos das com estas ferritas. Os parâmetros de espalhamento foram medidos usando cabos coaxiais, os corpos de prova possuíam formato toroidal. Foram observadas perdas por reflexão de –38 dB em 11,8 GHz para amostra com x = 0, concentração de 75% p/p e tamanho médio de partícula de 1 μm. Foi observado também que a adição de Cu deslocou o pico de absorção para freqüências maiores.

Segundo a escassa literatura existente, a síntese de Y-hexaferritas de bário é, principalmente, realizada pelo processamento cerâmico convencional e não por métodos químicos. Bai e colaboradores [4] chegaram a citar a importância da utilização da Y-hexaferrita para absorção de microondas em freqüências acima de 10 GHz. Haijun e colaboradores [8] apresentaram um pequeno estudo sobre a refletividade até 6 GHz da Zn_2Y-hexaferrita substituída por Co no qual eles mostraram um único gráfico de

refletividade. Neste trabalho a Y-hexaferrita foi veiculada em parafina. Li e colaboradores [52], no final de 2006, apresentaram um estudo da absorção de microondas na banda X de compósitos poliméricos de níquel com hexaferritas tipos Y e Z, obtidas pelo método cerâmico convencional, obtendo bons resultados em função da adição de níquel metálico. Observaram o efeito da variação do tamanho de partícula e da concentração das Y-hexaferritas de bário ($Ba_2CuxCo_{2-x}Fe_{12}O_{22}$ sendo x=0,1) nas propriedades de absorção de microondas utilizando a técnica de reflexão e transmissão por cabos coaxiais. Apesar da descoberta da Y-hexaferrita de bário (1956 por Jonker) não ser recente, poucos foram os trabalhos publicados sobre este material. Observa-se que a maioria de artigos foi recentemente publicada (2003 e 2007) principalmente devido ao crescente avanço tecnológico onde os dispositivos de microondas atuam cada vez mais em freqüências mais elevadas. A Y-hexaferrita de bário possui a importante característica de ser um material magnético mole que pode atuar em freqüências elevadas.

2.3.1.1 - Estrutura cristalina

A Y-hexaferrita de bário ($Me_2Ba_2Fe_{12}O_{22}$) possui um bloco T com quatro camadas de oxigênio com a fórmula $Ba_2Fe_8O_{14}$ e um bloco S com $Me_2Fe_4O_8$. A célula unitária é composta por três desses blocos TS ((TS)3) [20].

As hexaferritas do tipo Y apresentam um sistema cristalográfico trigonal cujo grupo espacial é R3m e os parâmetros de célula, expressos nos eixos hexagonais, são: a ≅5,9 Å, c ≅ 43,5 Å; nessa célula existem seis unidades de fórmula. A estrutura contém 18 camadas de oxigênio e pode ser considerada como um empilhamento de blocos T e espinélios S ao longo do eixo hexagonal c, de acordo com a seqüência

(TS)''|(TS)(TS)'(TS)''|(TS). onde as haspas significam uma rotação de 120^{o} em torno desse eixo [53]. A Figura 12 [53] ilustra o grupo (TS) da hexaferrita tipo-Y.

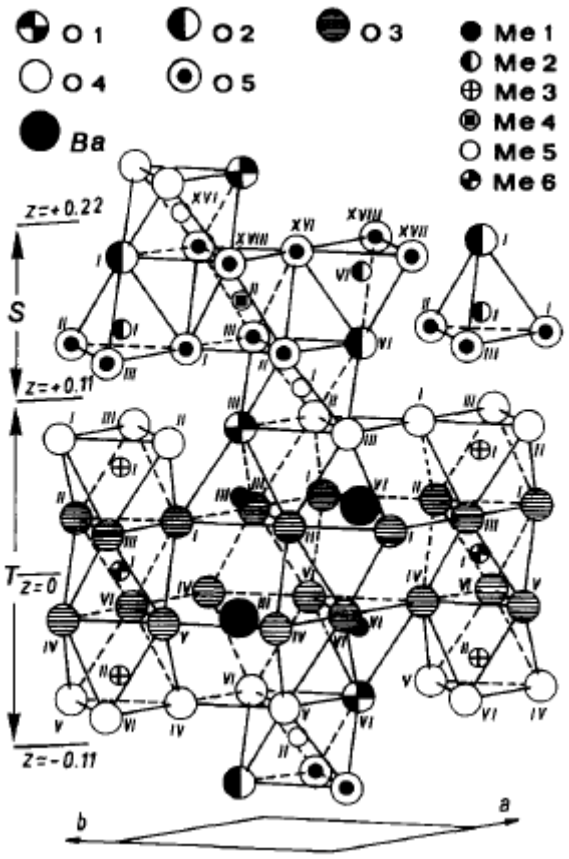


Figura 12 - O grupo (TS) na estrutura da hexaferrita de bário tipo-Y.

A Figura 13 [54] apresenta a estrutura da Co_2Y-hexaferrita ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$).

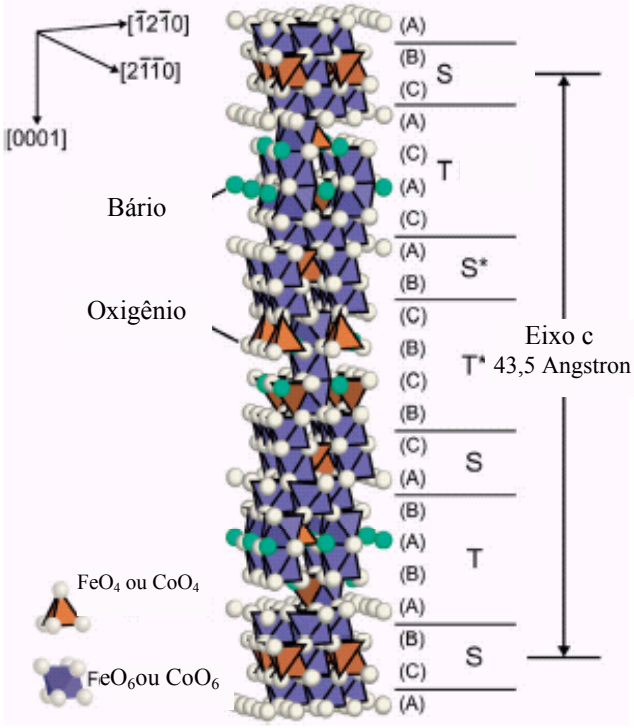


Figura 13 – Esquema ilustrativo da estrutura cristalina da Co_2Y-hexaferrita de bário ($Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$) .

A estrutura cristalina da Co_2Y-hexaferrita de bário é composta por blocos S (CoFe2O4 – estrutura espinélio) e T (BaFe4O7) alternados. Os blocos S possuem estrutura cúbica de face centrada (cfc, ABCABC) e os blocos T possuem estrutura hexagonal de empacotamento compacto (hc, ABAB). Desta forma, a estrutura magnetopumblita tipo Y pode ser descrita como ABCBCBCAB [54].

2.4 - Métodos de obtenção de ferritas

Um dos métodos mais simples e mais utilizados para obtenção de ferritas é o método cerâmico usualmente chamado de mistura de óxidos. O pó é preparado a partir dos óxidos ou carbonatos dos óxidos de interesse pela mistura/moagem dos mesmos, geralmente empregando-se um meio líquido formando-se uma suspensão do material, com o intuito de promover uma melhor mistura. O pó, depois de seco, é calcinado na

temperatura de formação da fase cristalina da ferrita. Embora este seja o método mais utilizado de obtenção de ferritas devido ao seu baixo custo e simplicidade de execução, ele possui algumas importantes limitações como por exemplo: existe um limite no tamanho de partículas devido a utilização da moagem mecânica. Geralmente são empregados moinhos de bolas e à medida que estas esferas vão cominuindo o material também se aquece e são introduzidas quantidades significativas de impurezas indesejáveis. Sem contar com a utilização de elevadas temperaturas para a obtenção da fase cristalina desejada. Além disso, a distribuição de tamanhos de partículas se torna extremamente ampla. Para tentar superar as deficiências deste método têm sido utilizados diversos métodos químicos principalmente em escala laboratorial. A característica em comum é que a mistura dos componentes ocorre em escala atômica ou molecular. Em um dos grupos destas técnicas, é formada uma solução com os cátions da ferrita desejada em proporções estequiométricas, ou seja, uma precipitação controlada (**coprecipitação**) dá origem a uma mistura contendo pequenas partículas dos cátions, de interesse, na forma de hidróxidos, por exemplo. O tamanho das partículas pode ser controlado, de forma acurada, por intermédio do pH da solução. Em um outro grupo, a precipitação ocorre pela remoção do solvente por evaporação (**spray-drying**) ou solidificação (**freeze-drying**), ou pela adição de um solvente (**sol-gel**). No caso de um precursor molecular, a técnica é baseada na preparação de um composto orgânico contendo os cátions de interesse nas devidas proporções estequiométricas (**precursor orgânico**). Em todos estes casos, as partículas de ferritas são obtidas pelo aquecimento do precipitado.

Um problema comum a todos estes métodos é a tendência das partículas aglomerarem durante a precipitação ou remoção do solvente [20].

O método de preparação da Y-hexaferrita nesta tese tem como base a metodologia sol-gel.

2.4.1 - Sol-gel

O método sol-gel possibilita a síntese de cerâmicas e materiais vítreos por intermédio da formação de um sol, gerado por uma solução de precursores, que sofre condensação, transformando-se em gel com posterior retirada do solvente.

A produção do sol pode ter início por intermédio de precursores orgânicos ou inorgânicos, e todo o processo é conduzido à temperatura ambiente. A peculiaridade desse método é que o estado sólido pode ser alcançado em baixas temperaturas tendo sido iniciado por uma solução. Esse fato expande enormemente a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais otimizando, até mesmo, suas propriedades.

Um sol é definido como uma suspensão coloidal em um líquido de partículas sólidas, cuja dimensão se encontra na faixa de 1 – 1000 nm. Sendo assim, a interação entre as partículas é predominantemente através de forças de Van der Waals e cargas superficiais. Um gel pode ser definido como uma estrutura sólida contínua que contém uma fase líquida contínua. Também pode ser descrito como uma macromolécula formada por todos os monômeros inicialmente presentes na solução, que também contém parte da própria solução.

O processo sol-gel é caracterizado por diferentes fases:

- hidrólise do precursor
- condensação

- secagem
- calcinação

Todas essas fases têm uma enorme influência nas propriedades do produto obtido e o grande número de variáveis envolvidas torna o controle do processo como um todo, ainda muito empírico. [55]

2.4.1.1 - Método da combustão do gel de citrato

O método por combustão apresenta algumas vantagens em comparação com outros métodos de obtenção de ferritas, quais sejam: o uso de reagentes comuns, a utilização de equipamentos simples, rapidez de processamento e pós com alto grau de desaglomeração. Este método apresenta como principal vantagem econômica a utilização da energia produzida pela decomposição exotérmica de uma mistura redox de nitratos metálicos com um composto orgânico. Nesta mistura, nitratos e compostos orgânicos comportam-se como oxidantes e combustíveis. A reação ocorre dissolvendo-se os nitratos metálicos e o combustível em uma quantidade mínima de água, em seguida, aquece-se a mistura para evaporação do excesso de água. Com a elevação da temperatura, o líquido viscoso resultante entra em combustão auto-sustentável, produzindo uma cinza volumosa contendo óxidos dos cátions desejados. Durante a combustão, ocorre a formação de uma volumosa estrutura flocular com elevada porosidade associada à decomposição dos nitratos e a oxidação do combustível. Os gases formados são o N_2, H_2O, e CO_2 que favorecem a formação de uma cinza volumosa e porosa semelhante a um biscoito de polvilho, que se desfaz em finas partículas de óxidos, precursores da Y-hexaferrita de bário, sob ação de um débil

esforço mecânico. As propriedades do produto final tais como tamanho de partícula, área superficial, e porosidade dependem do modo como a combustão é conduzida. A formação dos gases favorece a desagregação dos produtos e a dissipação do calor. A exotermicidade da combustão é controlada pela natureza do combustível e pela razão oxidante/combustível. Os combustíveis são compostos orgânicos, muitos deles derivados da hidrazina, com ligações N-N que propiciam uma combustão altamente exotérmica. [56]. O método por combustão do gel de citrato utiliza como combustível o ácido cítrico. A combustão do gel de citrato combina o método de Pechini com uma combustão do gel. Em termos sumários, é baseado no processo de gelificação, onde ocorre o seqüestro dos cátions metálicos para a fase orgânica/combustível e a combustão do gel para obter uma cinza volumosa e friável de óxidos precursores da Y-hexaferrita de bário [57].

Uma vez obtido o pó de hexaferrita é veiculado a uma matriz elastomérica à base de resina epoxi.

2.5 - Epoxi como matriz elastomérica

A resina epoxi (resina oxirânica), comercialmente disponível sob uma enorme gama de variedade, com propriedades diversificadas, é geralmente aplicada com um segundo componente, designado comercialmente como endurecedor e tecnicamente como agente de cura.

A necessidade de desenvolvimento de materiais para revestimento de ambientes altamente corrosivos é o que sustenta o grande crescimento comercial das resinas epoxi. Além disso, a indústria de revestimentos e tintas tem passado por grandes mudanças tecnológicas, devido à grande demanda por produtos de alto desempenho. A procura por materiais com propriedades desejáveis, tais como: aparência, resistência à corrosão e

durabilidade tem sido a força motriz para o desenvolvimento de compósitos à base de resina epoxi.

Resinas epoxi curadas exibem excelente adesão a um grande número de substratos, excelente isolamento elétrico e estabilidade térmica, além da resistência à corrosão, já mencionada.

Em um sentido mais amplo, o termo epoxi refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. Conforme ilustra a Figura 14, o grupo epoxi mais simples é aquele formado por um anel de três elementos conhecido como 1,2-epoxi, enquanto os termos 1,3 e 1,4-epoxi são aplicados aos óxidos de trimetileno (oxetano) e tetrametileno (tetrahidrofurano) [58].

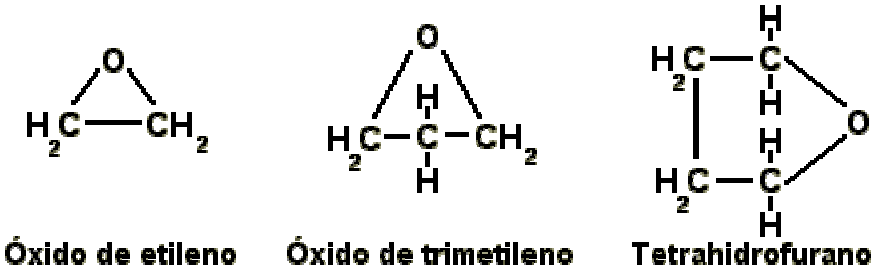


Figura 14: Grupos epoxi com 2, 3 e 4 átomos de carbono e oxigênio como heteroátomo.

Os epoxi podem ser designados como óxidos, como no caso do óxido de etileno (1,2-epoxi, epoxietano ou oxirano) ou óxido de ciclohexano (1,2-óxido de ciclohexano).

Existem atualmente disponíveis no mercado vários tipos de resina epoxídica, porém a mais comum é a derivada da reação entre bisfenol A (4,4´-difenilol-propano) e epicloridrina, comumente chamada de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA-

DIGlycidil Ether of Bisphenol A), cuja estrutura é ilustrada na Figura 15. As características dessas resinas são derivadas do bisfenol A (resistência e rigidez), de suas ligações (resistência química) e dos grupos hidroxil e epoxídico (propriedade adesiva e reatividade com uma variedade de agente de cura) [59].

De forma sinóptica, apresentam grande adesividade, resistência à abrasão e baixa contração após cura. Devido ao baixo custo, são amplamente utilizadas na forma líquida, semi-sólida ou sólidas em função do peso molecular.

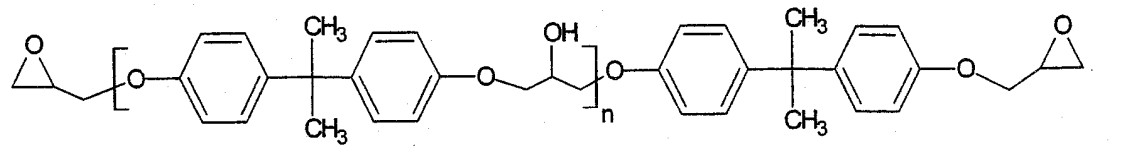


Figura 15 – Estrutura química da resina epoxídica à base do DGEBA

A conversão da resina epoxídica a partir do estado líquido viscoso, em sólidos termorrígidos ocorre a partir de mecanismos de formação de ligações cruzadas (processo de cura).

Dois fenômenos macroscópicos importantes ocorrem durante o processo de cura: a geleificação e vitrificação.

A geleificação está associada à brusca variação da viscosidade, que caracteriza uma tranformação: líquido → sólido gel. Esta transformação ocorre em um momento específico das reações químicas, dependendo da funcionalidade, reatividade e estequiometria dos reagentes. O tempo em que ocorre essa transformação brusca é conhecido como ponto de gel.

A vitrificação pode ocorrer ou não após a geleificação e consiste na transformação sólido gel → sólido vítreo. Nesta etapa do processo de cura ocorre a

densificação macromolecular devido ao aumento do número de ligações cruzadas, levando à formação de um sólido insolúvel e infusível.

A resina epoxídica curada apresenta alta resistência a intempéries, baixo coeficiente de expansão, boa estabilidade térmica, entre outras propriedades. Entretanto, estes polímeros possuem baixa resistência ao impacto e à fratura devido principalmente a sua característica vítrea, que na maioria das vezes é otimizada por um processo de tenacificação.

Os agentes de cura para resina epoxídica podem ser divididos em duas principais classes: alcalinos e ácidos. Os agentes alcalinos incluem as bases de Lewis, aminas e poliaminas alifáticas primárias e secundárias, e outros compostos contendo nitrogênio. Agentes de cura ácidos incluem: ácidos de Lewis, fenóis, ácidos orgânicos, anidrido, ácido carboxílico e tióis.

As poliaminas alifáticas constituem os endurecedores (agentes de cura) mais comuns devido à capacidade de produzir reticulações à temperatura ambiente ou inferior. Dentre elas, as mais populares são a dietileno triamina (DETA-DIEthylene TriAmine); trietileno tetramina (TETA-TriEthylene TetrAmine) e trietileno pentamina (TEPA-TetraEthylene PentAmine). Estas possuem cura rápida a temperatura ambiente, menor custo, baixa viscosidade, são rapidamente miscíveis, não são higroscópicas e proporcionam boas propriedades físicas à resina curada, incluindo excelente resistência química e a solvente. Sua rápida ação a temperatura ambiente é, em alguns casos, um fator limitante, devido ao curto tempo de manuseio (*pot-life*).

As aminas aromáticas são agentes de cura que contribuem para melhorar as propriedades mecânicas e a rigidez das resinas epoxídicas. Os principais tipos são: metafenileno diamina (MPDA-MetaPhenylene DiAmine) e diamino-difenil-sulfona (DADS-DiAmino Diphenyl Sulfone). Estes agentes de cura aumentam a resistência à

alta temperatura e a ataques químicos e aumentam o tempo de manuseio, porém requerem aquecimento para a reação de cura [60].

2.6 - Absorção de microondas

Tem aumentado nos últimos anos, o interesse por medidas acuradas de propriedades elétricas e magnéticas, para diferentes tipos de materiais na freqüência de microondas. A caracterização eletromagnética destes materiais, pelas medidas de absorção da radiação eletromagnética na faixa de microondas requer, em geral, uma aparelhagem sofisticada.

A técnica empregada nas medidas de refletividade (R), com base nos valores de permeabilidade magnética (μ) e permissividade elétrica (ε), baseia-se nas linhas de transmissão, sendo conhecida como método de Transmissão/Reflexão (T/R) [61, 62] e pode ser realizada em espaço aberto (câmara anecóica) [63-65], em guia de ondas [66-68] ou por linhas coaxiais [69, 70].

A câmara anecóica consiste de um local cujas paredes, teto e piso são revestidos com uma espuma, contendo material absorvedor de microondas. Como a maior dificuldade encontrada nas medidas de seção transversal de radar (RCS) é decorrente da necessidade de remoção dos efeitos provenientes de sinais indesejáveis nos resultados obtidos, estas medidas consistem do método mais preciso. Nestas medidas a energia (radiação) incidente pode ser absorvida pelas paredes, teto e piso impedindo a reflexão da mesma por parte destas superfícies, minimizando desta forma, a interferência nos parâmetros monitorados [71, 72].

Este método tem como preceito básico a comparação entre as potências refletidas por uma placa metálica limpa (isenta de material) e outra revestida com o

material cuja absorção deseja-se estudar. O emprego desta técnica de medição exige maiores quantidades de amostra para a realização das análises em relação às demais técnicas [73].

Desta forma, este item constitui a principal ferramenta para a avaliação do desempenho dos materiais absorvedores de microondas. Essa medida indica se o material apresenta pico de absorção na faixa de freqüência estudada.

As medidas dos parâmetros de permeabilidade e permissividade desta Tese foram realizadas na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA). A técnica de medida utilizada é a de linhas de transmissão, conhecida também como Método de Transmissão /Reflexão (T/R), que pode ser conduzida em guia de ondas ou linhas coaxiais. Este método apresenta a vantagem econômica sobre as medidas em espaço aberto por utilizar apenas pequenas quantidades de material na preparação dos corpos de prova.

Os problemas encontrados em medidas por linhas de transmissão são provenientes de erros sistemáticos e imperfeições na conformação de amostras. Este último tem efeitos mais prejudiciais quando adotam-se linhas coaxiais como meio eletromagnético, pois as amostras de geometria cilíndrica demandam um maior apuro nas técnicas de conformação do que as amostras retas.

O método adotado nesta Tese utiliza guias de onda com características não ressonantes, dispersão integral e medição por duas portas. Neste método a amostra retangular é acomodada em uma seção de guia de onda e os parâmetros de espalhamento são medidos em um analisador automático de redes. As equações de espalhamento relatam os parâmetros de dispersão medidos para permissividade e permeabilidade do material de acordo com as equações de Nicolson-Ross, que se encontram no ANEXO A. Este modelo é mais eficiente quando utilizado para

caracterização eletromagnética de materiais magnéticos. As simplificações adotadas por este método consideram que os materiais a serem testados são isotrópicos, homogêneos e encontram-se no estado desmagnetizado caso contrário, deverá ser realizada uma série de medidas para cada amostra e considerado como resultado a média aritmética.

2.6.1 - Guia de ondas

Guia de ondas é o modo mais eficiente para transferir energia eletromagnética em microondas. Ele é construído de material condutivo e pode possuir formas retangulares, circulares, ou elípticas, tal como ilustra a Figura 16. Os guias de ondas consistem basicamente de tubos ocos metálicos com seção reta uniforme.

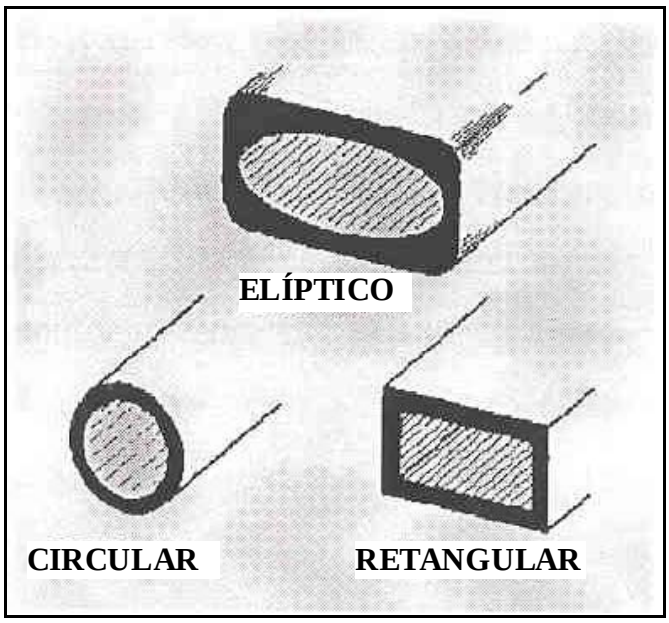


Figura 16 - Tipos de guia de ondas utilizados

A utilização de guia de ondas tem como vantagens:

a - Fácil usinagem da amostra sob teste, quando comparada com a de um cilindro oco

utilizado em medidas feitas em cabo coaxial;

b - A grande área interna do guia de ondas reduz consideravelmente as perdas de potência (RI^2) por aquecimento no cobre;

c - O dielétrico usado no guia de ondas é o ar, que possui uma perda dielétrica muito menor do que aquela de materiais isolantes convencionais.

As desvantagens em sua utilização são:

a - Tem como limitação primária o tamanho físico;

b - Dificuldade de instalação por causa da sua estrutura rígida.

As ondas, no interior de um guia de ondas, podem se propagar de diferentes modos. Entende-se por modos as diferentes configurações de linhas de campo elétrico (E) e magnético (H) e que se propagam no guia de ondas, caso as condições de excitação e/ou a presença de obstáculos sejam favoráveis à sua existência.

Para a propagação transversal elétrica (modos TE), utiliza-se a Equação 7.

$$H_z = H_{mn} \cos (m\pi x/a) \cos (n\pi y/b) e^{j(wt-\beta z)} \quad (7)$$

Para a propagação transversal magnética (modos TM), utiliza-se a Equação 8.

$$E_z = E_{mn} \text{ sen } (m\pi x/a) \text{ sen } (n\pi y/b) e^{j(wt-\beta z)} \quad (8)$$

Onde H_z é o campo magnético na direção z

E_z é o campo elétrico na direção z

w é a freqüência angular

e β o coeficiente de mudança de fase da onda

Os diferentes modos de propagação encontram-se representados na Figura 17.

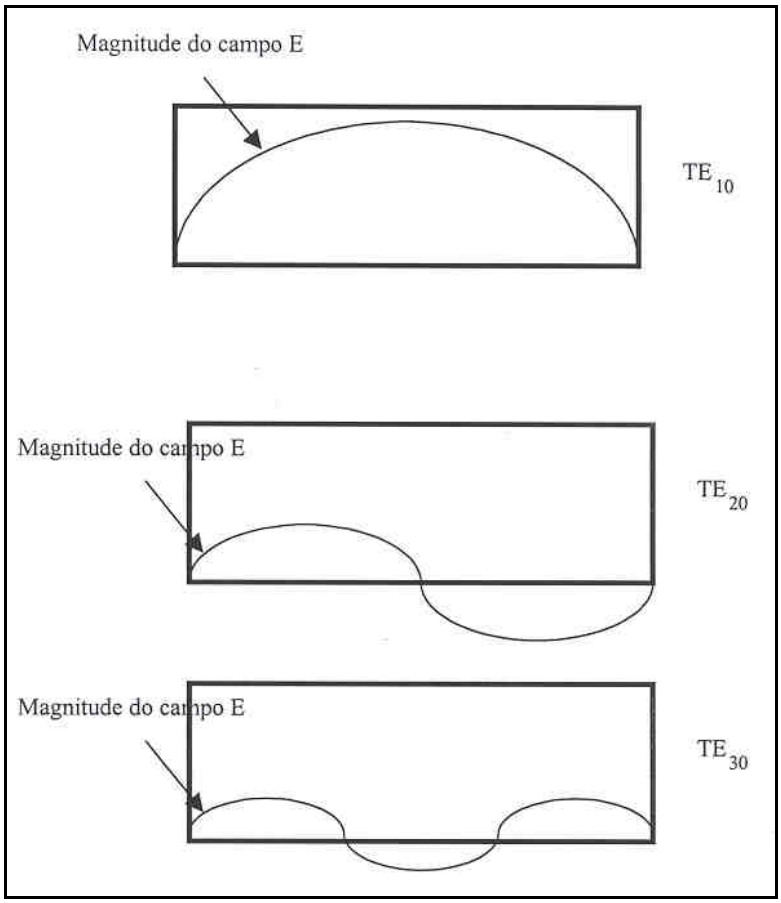


Figura 17 - Modos de propagação de acordo com a magnitude do campo elétrico (E)

As principais formas de gerar diferentes modos de propagação consistem de:

a - Colocação de postes ao longo do guia

b - Mudança no posicionamento da antena

2.6.2 - Sistema de medidas

Um analisador vetorial de redes é usado para medir a magnitude e a fase de resposta das amostras sob teste pela comparação dos sinais incidentes com sinais transmitidos pelas amostras e que refletem a partir de seu "input". O "set-up" para estas medidas é apresentado na Figura 18 [12, 74].

As medidas são feitas por um sistema de analisador de redes tipo 8510 que consiste de um analisador vetorial de redes (“ANA”) tipo 8510C, um "synthesized sweeper" tipo 83621A e um dispositivo para os parâmetros S tipo 8515A. Todos da marca Agilent Technologies. A precisão e reprodutibilidade dos resultados referentes às medidas de S_{11} e S_{21}, podem ser alcançadas através de uma calibração eficiente.

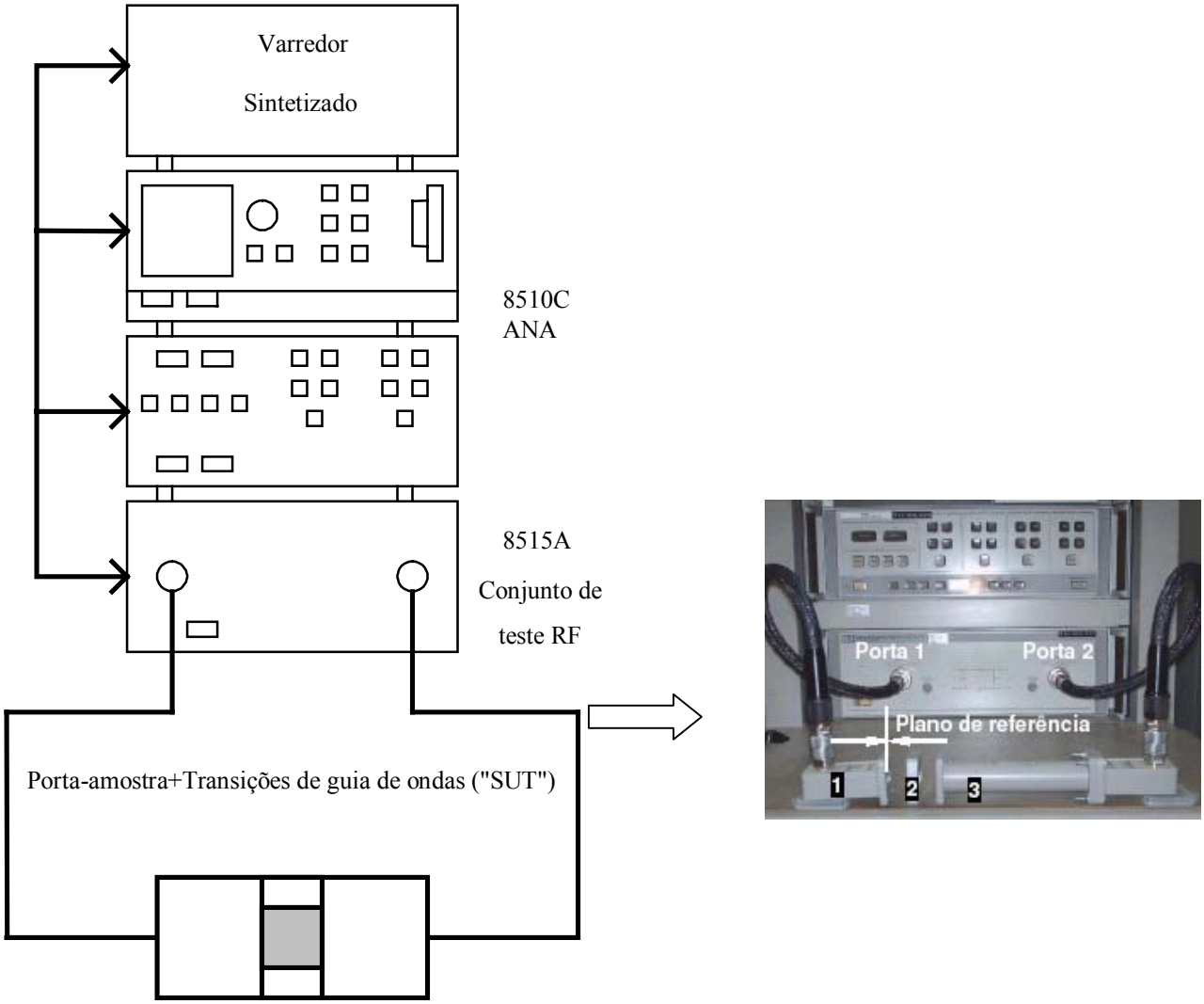


Figura 18 - Montagem utilizada nas medidas de refletividade por guia de ondas, sendo: 1 – acoplador da porta 1, 2 – porta amostra, 3 – trecho de guia de ondas da porta 2

Para a medida da permissividade (ε_r^*) e permeabilidade (μ_r^*) complexas usando o HP 8510, o porta amostras deverá acomodar a amostra bem moldada no seu interior. Os parâmetros ε_r^* e μ_r^* são calculados a partir dos parâmetros de espalhamento da correspondente linha de transmissão. A Figura 19 [12, 74] apresenta as dimensões físicas do porta amostras padronizadas para medidas na faixa de freqüência desejada (banda-X). É importante que a superfície do flange esteja a mais nivelada e lisa possível, para que um bom contato seja obtido. A medida de calibração usa padrões

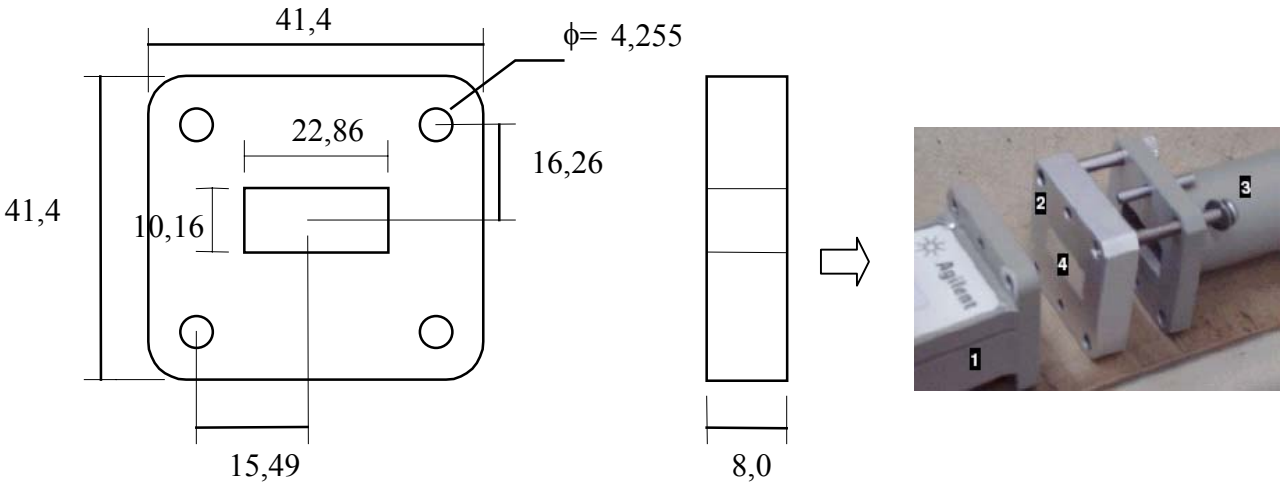
típicos: um $\lambda_{gm}/4$ "off-set" ("line"), um curto circuito ("reflect") e uma medida *thru* (onde λ_{gm} é o comprimento de onda do guia de ondas na freqüência principal geométrica).

As medidas através do ANA consistem basicamente de dois passos: calibração e medidas das amostras.

A calibração consiste em medir a conexão direta entre as portas, o curto circuito e a seção de linha com extensão finita através da instalação do guia de ondas adequado. Padrões como o PTFE (Teflon) e ferrocarbonila, devem ser utilizados uma vez que suas propriedades já são conhecidas.

Após certificar-se de que a superfície da amostra está faceando paralelamente o plano de referência incidente, o programa é conduzido para remover matematicamente as reflexões múltiplas ao longo da linha de transmissão. Feito isto, os dados de parâmetros de espalhamento são gravados em DOS para posterior processamento.

Os dados de parâmetros de espalhamento medidos pelo 8510C são convertidos em propriedades magnéticas e dielétricas e são processados por um microcomputador, realizando as conversões requeridas, listando-se e plotando-se os resultados.



(a) **(b)**

Figura 19 - Porta amostra. (a) Dimensões do porta amostra em milímetros, (b) Foto do porta amostra com corpo de prova sendo: 1 – acoplador da porta 1; 2 – porta amostra; 3 – trecho de guia de ondas da porta 2 e 4 – corpo de prova

O porta amostra retangular apresenta a vantagem de moldar facilmente a amostra.

2.6.3 - Espessura das Amostras

Pelo fato do analisador detectar não somente ondas refletidas da superfície da amostra, mas também ondas transmitidas através do material, existem algumas restrições quanto à espessura das amostras.

A espessura da amostra para as medidas de permeabilidade e permissividade complexas é determinada por intermédio do comprimento de onda (λ) da onda eletromagnética. A Figura 20 (a) mostra um corpo de prova utilizado em guia de ondas retangular, onde ***a*** é a dimensão maior, ***b*** a dimensão menor e ***c*** o sentido de propagação da onda eletromagnética. A dimensão ***c*** do corpo de prova deve ser tal que contenha

no mínimo 20° (λ/18) da fase de um comprimento de onda λ (Figura 20 (b)), mas idealmente 180° (λ/2) da fase de um comprimento de onda λ (Figura 20 (c)) [74].

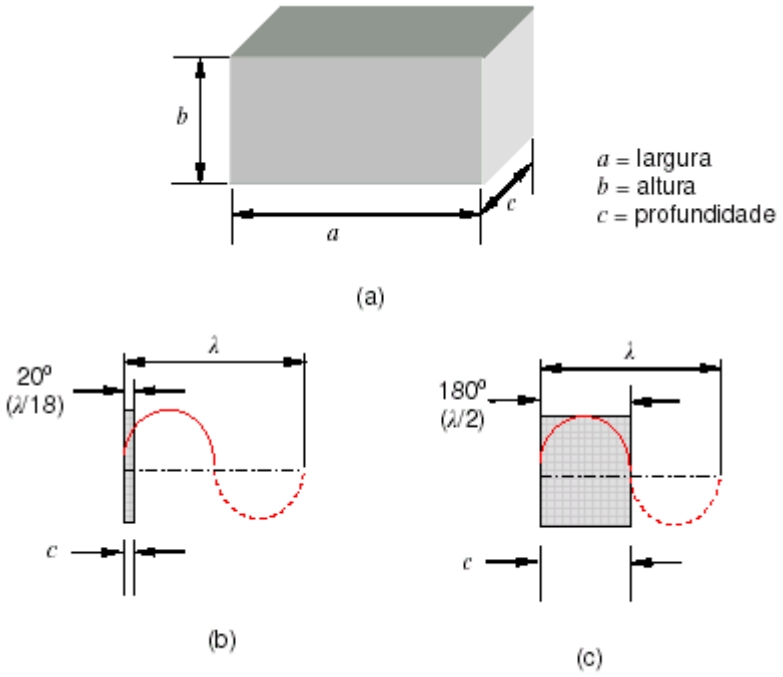


Figura 20 – Dimensões do corpo de prova para medidas de permissividade e permeabilidade complexas de acordo com a intensidade da fase da onda eletromagnética.

A espessura do corpo de prova para conter uma determinada intensidade da fase da onda eletromagnética é determinada pela espessura elétrica. A espessura elétrica é calculada pelo comprimento de onda guiada (λ_g), apresentada na Equação 9 [70].

$$\lambda_g = \frac{\lambda_x}{\sqrt{\varepsilon_r' \mu_r' - \left(\frac{\lambda_x}{\lambda_c}\right)^2}} \qquad (9)$$

onde:

λ_x – Comprimento de onda da freqüência de interesse (m);

λ_c – Comprimento de onda de corte (m);

ε_r' – Componente real da permissividade complexa relativa do meio;

μ_r' – Componente real da permeabilidade complexa relativa do meio.

Para o cálculo do comprimento de onda da freqüência de interesse, utiliza-se a Equação 10.

$$\lambda_x = c/f_x \tag{10}$$

onde:

c = Velocidade da luz no vácuo;

f_x = Freqüência de interesse (Hz).

Para o cálculo do comprimento de onda de corte, utiliza-se a Equação 11.

$$\lambda_c = c/f_c \tag{11}$$

onde:

f_c - freqüência de corte (GHz)

Para o guia de ondas que opera na banda X (8,2 a 12,4 GHz):

f_c = 6,557 GHz

Devem ser obedecidos alguns critérios para confecção dos corpos de prova pertinentes ao modelo Nicolson-Ross:

- As dimensões do corpo de prova devem atender às dimensões internas do porta amostra adotado para as medidas, sendo que as superfícies do corpo de prova devem ser paralelas. Quando o corpo de prova não é perfeitamente acondicionado no porta amostra, podem ocorrer erros nas

medidas dos parâmetros S, devido à propagação da onda eletromagnética pelas imperfeições entre o corpo de prova e as dimensões internas do guia de ondas.

- A espessura máxima do corpo de prova, dimensão c (Figura 23 (a)), é limitada pelo comprimento de onda que causa o cancelamento de fase da onda eletromagnética em $\lambda_g/2$, ou seja, 180^o da fase da onda eletromagnética. As medidas efetuadas com corpos de prova com espessura próxima de $\lambda_g/2$ provocam erros no cálculo dos valores de permissividade e permeabilidade complexa, devido ao cancelamento de fase da onda eletromagnética entre a onda refletida na superfície frontal do corpo de prova e a sua superfície traseira. Este cancelamento provoca uma diminuição nos valores do parâmetro S_{11} ou S_{22} desta forma, são gerados valores não intrínsecos ao material estudado.
- A espessura ótima do corpo de prova é igual a $\lambda_g/4$, correspondente a 90^o de fase do comprimento de onda guiado no interior do corpo de prova [74].

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

As Y-hexaferritas de bário foram obtidas segundo a Equação 12.

$$2Ba(NO_3)_2 + 2Me(NO_3)_2.6H_2O + 12Fe(NO_3)_3.9H_2O + (30/9)C_6H_8O_7 \rightarrow Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22} + (1200/9)H_2O + 44NO + (180/9)CO_2 \quad (12)$$

Foi utilizada a relação molar 1:1 de metais:ácido cítrico [75]. Sendo assim, de acordo com a Equação 12 foram utilizados 16 moles de metais e, conseqüentemente, 16 moles de ácido cítrico.

Os cátions divalentes utilizados foram: $Me^{2+} = Zn^{2+}$, Cu^{2+} e Co^{2+}. Resultaram nas composições estudadas:

- ✓ $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$
- ✓ $Ba_2Cu_2Fe_{12}O_{22}$
- ✓ $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$
- ✓ $Ba_2ZnCuFe_{12}O_{22}$
- ✓ $Ba_2ZnCoFe_{12}O_{22}$
- ✓ $Ba_2CuCoFe_{12}O_{22}$

Os seguintes reagentes (VETEC S.A.) com 99,9% de grau de pureza foram utilizados para a síntese das Y-hexaferritas de bário:

- ✓ $Ba(NO_3)_2$
- ✓ $Fe(NO_3)_3.9H_2O$
- ✓ $Zn(NO_3)_2.6H_2O$

- ✓ $Cu(NO_3)_2.3H_2O$
- ✓ $Co(NO_3)_2.6H_2O$
- ✓ $HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H.H_2O)$
- ✓ NH_4OH

O solvente utilizado no preparo das soluções dos nitratos e de ácido cítrico foi água deionizada.

A resina epoxi utilizada para confecção dos compósitos poliméricos foi a EP 2100 com o agente de cura 46 à base de poliamina alifática da Epoxtec. Para agilizar a cura, esta foi realizada em estufa a 40 °C por 2 horas. As especificações técnicas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações técnicas da resina epoxi e agente de cura utilizados

	Resina epoxi (EP 2100)	**Agente de cura (46)**
Aspecto visual	Levemente amarelado	Líquido incolor
Cor (Gardner)	<2	01 máx
Densidade a 25 °C (g/ml)	1,110	1,005 – 1,015
Viscosidade a 25 °C (cps)	500	60

Além das vidrarias e equipamentos, de uso comum em qualquer laboratório químico, foram utilizados os seguintes equipamentos:

(a) Evaporador rotatório Büchi do Grupo de Materiais/IPqM;

(b) Banho de aquecimento Quimis do Grupo de Materiais/IPqM;

(c) Estufa Fabbe do Grupo de Materiais/IPqM;

(d) Forno Thermolyne 46200 do Grupo de Materiais/IPqM;

(e) Prensa hidráulica DAN-PRESSE, modelo Versa Tester 30 do Grupo de Materiais/IPqM;

(f) Molde, em aço, para confecção dos corpos de prova poliméricos com dimensões de (23 x 11 x 10)mm;

(g) Microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo DSM 940 A do PEMM/COPPE/UFRJ;

(h) Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo 4500 da PAR do Instituto de Física (IF) da UFRGS;

(i) Difratômetro de raios-X da PANalytical com geometria Bragg-Brentano, modelo X´Pert - PRO do Grupo de Materiais/IPqM;

(j) Espectrômetro de fluorescência de raios-X dispersivos em comprimento de onda da Rigaku, modelo RIX 3100 com tubo de ródio (Rh) de 4 kW do Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ;

(k) Picnômetro de hélio Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM);

(l) Analisador termogravimétrico ShimaDzu H-50 do Grupo de Materiais/IPqM;

(m) Calorímetro Diferencial de Varredura Shimadzu DCS 50 do Grupo de Materiais/IPqM;

(n) Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Nicolet modelo Magna IR 760 do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ;

(o) Espectrômetro de ressonância paramagnética nuclear (ESR) Brucker, modelo 300E do Instituto Militar de Engenharia (IME);

(p) Analisador vetorial de rede da Agilent Technologies 8510C;

(q) Cabo Coaxial flexível tipo 85132F, marca Agilent Technologies com conectores de 7mm (APC-7) e 3,5 mm;

(r) Conjunto de Calibração para a banda X tipo WR 90 marca Agilent Technologies, contendo: adaptadores, cargas, trecho de guia de onda, placa metálica, porta-amostra, parafusos-guia e parafusos convencionais;

(s) Computador PC com placa GPIB;

(t) *Software* para cálculo de permissividade e permeabilidade 85071E, da Agilent Technologies.

3.2 - MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS Y-HEXAFERRITAS DE BÁRIO

A Figura 21 apresenta o esquema representativo da obtenção das Y-hexaferritas de bário pelo método da combustão do gel de citrato.

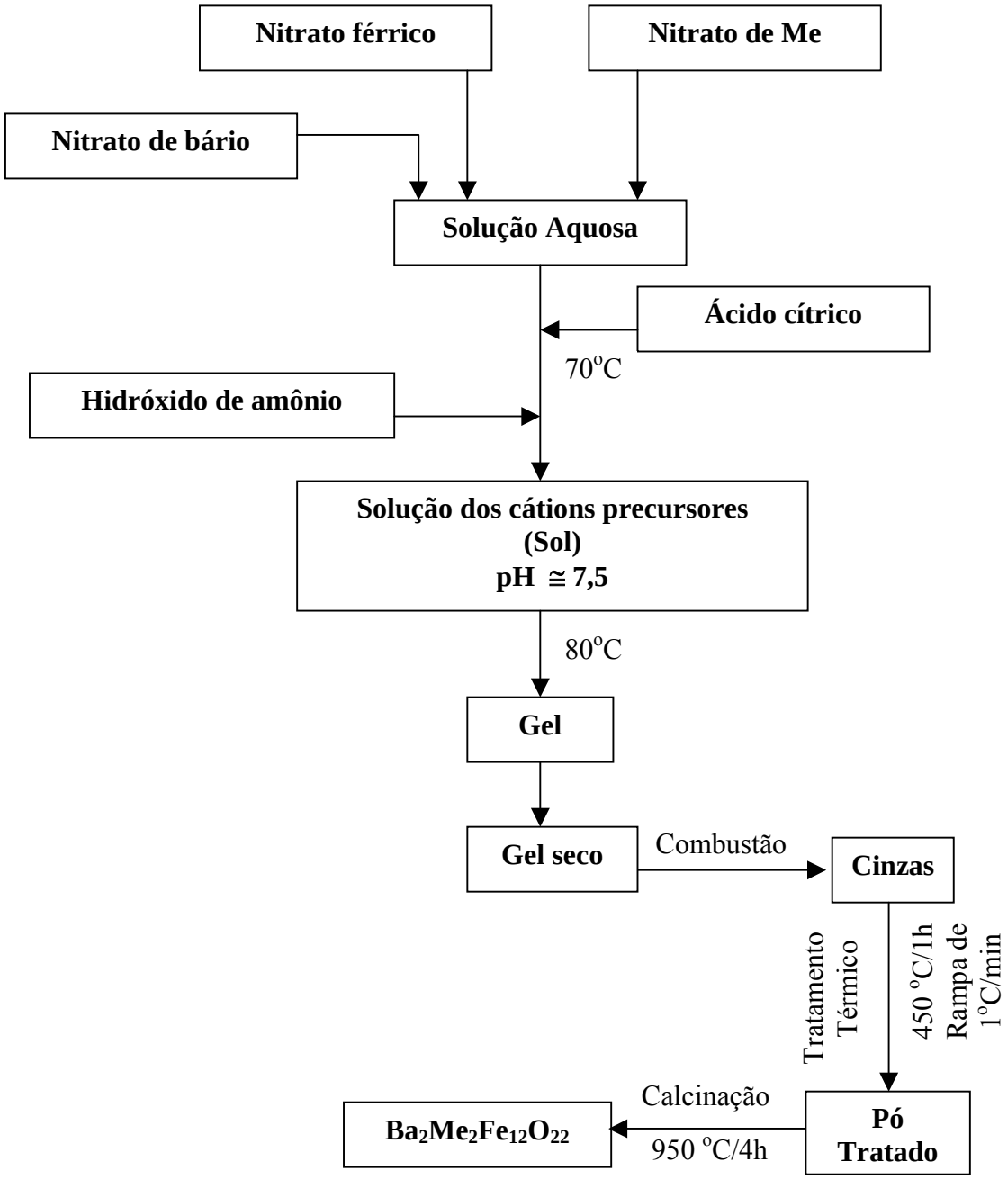


Figura 21- Diagrama esquemático da obtenção das Y-hexaferritas de bário

Os sais dos cátions de interesse foram pesados em balança analítica de acordo com os cálculos estequiométricos para a formação das Y-hexaferritas de bário desejadas. Foram preparadas soluções aquosas desses cátions e estas foram misturadas à solução aquosa de ácido cítrico em balão volumétrico. Conforme mencionado anteriormente, foi utilizada a razão estequiométrica 1:1 entre os cátions de interesse e o ácido cítrico.

O balão volumétrico contendo a solução resultante foi acoplado a um evaporador rotatório e aquecido a aproximadamente 70 ^{o}C por 1 hora, sob intensa agitação magnética, tal como ilustra a Figura 22. Posteriormente, adicionou-se solução de hidróxido de amônio concentrada elevando-se o pH da solução até aproximadamente 7,5, permitindo a completa dissociação do ácido cítrico. Nesta etapa a mistura foi aquecida a 80 ^{o}C, sob vácuo e agitação intensa até a formação de um gel viscoso. Mantendo-se o aquecimento a vácuo, este gel foi rapidamente seco resultando em um complexo organo-metálico sólido (Figura 23).

Figura 22: Aparelhagem utilizada na obtenção do complexo organo-metálico

Figura 23: Complexo organo-metálico

O balão volumétrico contendo o complexo organo-metálico foi levado à estufa, previamente aquecida em torno de 250 ^{o}C, onde ocorreu a reação de auto-combustão. Devido à liberação dos gases, ergueu-se um pó finamente dividido (cinza), como pode ser observado na Figura 24. Posteriormente, o referido pó foi colocado em cadinho de alumina e submetido a tratamento térmico em forno na temperatura de 450 ^{o}C por 1 hora com rampa de aquecimento de 1^{o}C/min para garantir a eliminação de quaisquer resíduos orgânicos. Por fim, o pó resultante foi calcinado para obtenção da Y-hexaferrita de bário.

Figura 24: Produto da combustão do complexo organo-metálico (cinza)

3.3 - Método de preparação dos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário

Os diferentes tipos de Y-hexaferritas de bário foram veiculados a uma matriz epoxídica na proporção 80:20 (Y-hexaferrita de bário:resina epoxi). Alguns autores [76,77] relatam a utilização desta proporção como sendo a ideal, considerando-se o limite máximo de incorporação de partículas sólidas a essa matriz polimérica. Desta forma, a concentração de 400 phr (80% em peso) foi utilizada.

A mistura dos componentes para confecção dos compósitos poliméricos foi efetuada, em vidro de relógio, adicionando-se a resina epoxi e o catalisador à Y-hexaferrita de bário. Esse material foi exaustivamente homogeneizado com espátula e conformado em molde de aço. Sendo posteriormente prensado com uma pressão de 431 kgf/cm^2 e seco em estufa a 40 ^{o}C/2h. Na Figura 25 é possível a visualização de alguns corpos de prova para a caracterização eletromagnética.

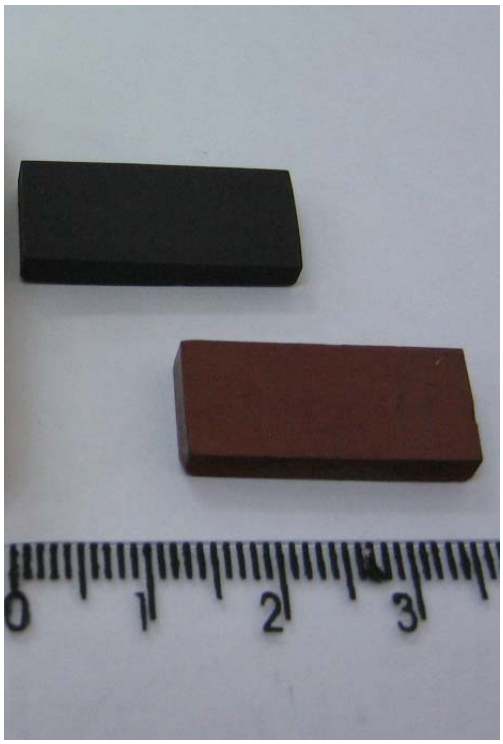


Figura 25: Compósitos poliméricos de Y-hexaferritas de bário para medidas em guia de ondas

3.4 – Técnicas de caracterização

3.4.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a observação da microestrutura das Y-hexaferritas de bário, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite uma boa amostragem acerca da morfologia, tamanho e arranjo das partículas do material em estudo. Os diversos tipos de Y-hexaferritas de bário foram caracterizados por MEV objetivando correlacionar os parâmetros microscópicos com as propriedades magnéticas observadas.

A composição química qualitativa pontual das amostras de Y-hexaferritas de bário foi determinada pela técnica de MEV acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), utilizando o detector de elétrons retro-espalhados (QBSD).

Os compósitos de Y-hexaferrita:resina epoxi também foram analisados por esta técnica a fim de se observar a dispersão das partículas de Y-hexaferrita de bário na matriz epoxídica. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo DSM 940 A, do PEMM/COPPE/UFRJ, operando com tensões aceleradoras de elétrons de 20 a 25 kV, com poder de amplificações de imagens de 200 a 20.000 vezes.

3.4.2 - Fluorescência de raios-X (FRX)

Esta técnica é de grande valia para atestar a presença de elementos químicos qualitativamente e quantitativamente na amostra analisada, podendo-se determinar a estequiometria exata do material, bem como detectar qualquer traço de interferentes na composição.

Durante a análise, a amostra finamente triturada e prensada com um aglomerante polimérico é excitada por raios-X primários, ocorrendo a ionização por arrancamento dos elétrons das camadas próximas do núcleo. O átomo assim excitado é extremamente instável e elétrons das camadas eletrônicas mais externas preenchem os buracos deixados. Neste processo, é emitida uma radiação X, secundária, de energia definida pela diferença energética entre as posições inicial e final do elétron que ocupou a vaga deixada. O espectrômetro identifica as energias emitidas e, portanto, quais os elementos químicos que estão presentes na amostra. Além disto, ele também mede as intensidades

das energias emitidas, que são proporcionais às quantidades dos elementos presentes na amostra [78].

O emprego desta técnica teve como objetivo a determinação das composições percentuais em peso das Y-hexaferritas de bário obtidas e também possibilitou a confirmação da eliminação total do precursor orgânico. Foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X da Rigaku, modelo RIX 3100, com tubo de ródio (Rh) de 4 kW do Núcleo de Catálise da COPPE/UFRJ.

3.4.3 - Difração de raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes é de grande importância para a caracterização de pós, sendo realizada pela técnica de difratometria de raios-X.

O emprego desta técnica foi importante para a caracterização das amostras de Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método do citrato, possibilitando inclusive, a identificação de possíveis fases não reagidas. Pelo emprego desta técnica foi possível estabelecer a temperatura de calcinação, responsável pela formação apenas da fase cristalina de interesse.

Os raios-X, são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100,0 Angstrons, sendo normalmente considerados como uma forma de radiação possuidora de grande poder de penetração [79 - 82].

Um feixe de raios-X incide sobre a amostra ao longo de uma ampla faixa angular (5 a 70°) gerando picos característicos para as distâncias dos arranjos cristalinos do material analisado.

Os padrões de difração de materiais inorgânicos apresentam-se sob a forma cristalina, isto é, com reflexões de Bragg distintas e características e encontram-se

disponíveis em bibliotecas de difratogramas, sob a forma de software [82]. O aparelho utilizado nas medidas de raios-X é o difratômetro, sendo, basicamente, um equipamento onde o feixe de raios-X incide sobre uma amostra e medem-se os ângulos das linhas difratadas. Portanto, em difração de raios-X, cada valor de ângulo em cada pico corresponde a um espaçamento, conhecido como distância interplanar d [81].

Nesta Tese, os difratogramas foram fornecidos por um difratômetro de raios-X da PANalytical com geometria Bragg-Brentano, modelo X´Pert PRO, equipado com espelho do tipo Göbel para feixe paralelo de raios-X e detector de NaI de estado sólido, com voltagem de 35 kV e intensidade de 40 mA. A velocidade do goniômetro (varredura de passo) foi de 0,02°, 2θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e para ângulos de 2θ entre 20 a 70°.

A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de difração PDF 02 (ICDD, 1996) em software Siemens Diffrac Plus.

De forma simplificada, a difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases e caracterização dos produtos obtidos, mediante a determinação das distâncias interplanares e intensidades relativas e comparação dos resultados com fichas padrões JCPDS. Esta técnica possibilitou a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de Y-hexaferritas de bário, analisadas sob a forma de pós compactados no porta amostra.

Por intermédio da difratometria de raios-X, também foi possível a determinação do valor estimativo do tamanho de cristalito das Y-hexaferritas de bário, utilizando-se, para isso, o método de Scherrer. Este método é bastante simples e considera apenas o alargamento devido de pico devido ao tamanho médio do cristalito. Scherrer relaciona o tamanho do cristalito (t_c) com a largura a meia altura do pico (β_c):

$$t_c = \frac{K_s \lambda}{\beta_c \cos \theta_\beta} \tag{13}$$

sendo que t_c é proporcional à distância d_{hkl} e K_s, denominada de constante de Scherrer, depende da forma dos cristalitos e admite valores próximos da unidade e λ é o comprimento de onda da radiação X. A principal inconveniência deste método é atribuir β somente ao tamanho de cristalito, desprezando a contribuição das microdeformações. Para determinação de β com precisão satisfatória, deve-se corrigir o alargamento instrumental. A partir dos valores de β medido dos perfis do padrão e da amostra pode-se calcular o alargamento devido ao tamanho do cristalito. Portanto, para perfis com forma Gaussiana considera-se a relação:

$$\beta_G^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2 \tag{14}$$

ou Lorentziana:

$$\beta_L^2 = (\beta_a - \beta_p)^2 \tag{15}$$

com β_a igual a largura a meia altura da amostra e β_p do padrão. Como na maioria dos casos os perfis apresentam tanto uma componente Gaussiana quanto uma Lorentziana, pode-se considerar a média:

$$\beta_C = ((\beta_a^2 - \beta_p^2)^{1/2} + (\beta_a - \beta_p)^2)/2 \tag{16}$$

Desta forma, nesta Tese, foi utilizado o valor de β_C corrigido da Equação 16 aplicando-o na Equação 13, obtendo-se, assim, o valor do tamanho médio do cristalito [83].

3.4.4 - Determinação da superfície específica (BET)

A técnica mais empregada para medir a área de superfície específica de pós consiste no emprego do método de BET (Braunner, Emmet & Teller). Esse método consiste em obter o volume da monocamada, a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente [84 - 86], onde os vapores e umidade das amostras são eliminados através de um pré-tratamento pela aplicação de calor e evacuação com gás não adsorvente, assegurando-se que toda a superfície onde ocorrerá a adsorção de nitrogênio deverá permanecer completamente seca [86].

As amostras são condicionadas à temperatura do nitrogênio líquido e, então, o gás adsorvente é admitido em doses incrementais para formar uma monocamada molecular a partir da isoterma de adsorção física, experimentalmente determinada desta maneira [87]. Calcula-se o volume da monocamada com o auxílio da equação de BET [19]. Esta equação só deve ser aplicada para isotermas do tipo II e IV [87], assegurando-se que toda a superfície, onde ocorrerá a adsorção de nitrogênio, esteja completamente seca. Com este intuito, torna-se necessário um pré-tratamento da amostra a ser analisada [133]. Nesta Tese, as amostras foram pré-tratadas à 100 °C por 6 horas, sob vácuo inferior à 10^{-2} mm de Hg.

A equação de BET empregada neste estudo foi a seguinte:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o} \qquad (17)$$

onde:

V = volume de nitrogênio adsorvido, determinado experimentalmente através de um detector de condutividade térmica, cm^3/g;

V_m = volume necessário para cobrir a superfície do adsorvente (partículas de Y-hexaferritas de bário) com uma monocamada, cm^3/g;

P_o = pressão de saturação do nitrogênio líquido, mm Hg;

P = pressão atmosférica reduzida, mm Hg;

C = constante.

A curva P/ (V (P_o -P)) *versus* P/ P_o nos fornece uma reta do tipo y= **a**+ **b**x. A região de validade da equação de BET é restrita a uma parte da isoterma, geralmente para valores de P/ P_o entre 0,05 e 0,30. Determinou-se, graficamente, os valores de **a** e **b** e a partir destes, o valor de volume necessário para cobrir a superfície de 1 g de adsorvente com uma monocamada (V_m).

O cálculo da área específica foi feito a partir da Equação 18:

$$S_{sp} = \frac{S_o V_m}{M_a} \qquad (18)$$

onde:

S_o = área recoberta por mol de nitrogênio nas CNTP, m^2/mol;

S_{sp} = área específica, m^2/g;

M_a = volume molar do gás, cm^3/mol.

3.4.5 - Análises térmicas

3.4.5.1 - Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica para a determinação de variações na massa da amostra sob aquecimento, em uma faixa de temperatura ou quando mantida em uma temperatura específica. É possível observar, portanto, a perda de água porventura existente no material, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de gás. O equipamento utilizado foi o Shimadzu H-50 do IPqM, utilizando alumina (Al_2O_3) como padrão , taxa de aquecimento de 10 °C/min ao ar e fluxo de 100 ml/min.

3.4.5.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na calorimetria diferencial de Varredura (DSC) a amostra e a referência (alumina) são aquecidas simultaneamente, procurando-se manter um diferencial de temperatura nulo entre ambas. Assim, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia de um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura.

Esta técnica registra o fluxo de calor em função da temperatura e permite realizar estudos cinéticos bem como a determinação de temperaturas características, tais como: temperatura de fusão cristalina ou de transição vítrea. Outras aplicações consistem na determinação de diagramas de equilíbrio, o calor de reação, o grau de pureza de um elemento, a quantificação de componentes, o estudo de estabilidade térmica ou de reações de oxidação/redução.

Para a realização destas análises foi utilizado o equipamento Shimadzu DSC 50 do IPqM, em atmosfera de N_2 com vazão de 50,00 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4.6 –Picnometria de hélio

As medidas de massa específica das amostras sob a forma de pós foram realizadas pela picnômetro de Hélio da Micromeritics, modelo AccuPyc 1330, pertencente ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

Neste ensaio, os volumes dos corpos de prova foram determinados pelo volume de gás deslocado por adsorção e desorção. O Hélio por ser um gás inerte e de tamanho pequeno é capaz de penetrar até mesmo em poros diminutos.

O preparo da amostra consistiu em pesagem e secagem em estufa a vácuo a 60°C até peso constante.

Os corpos de prova foram previamente pesados e colocados no porta amostra de volume conhecido. Foram selados pra serem submetidos a uma série de inserções de gás Hélio a alta pressão (≅ 134,45 MPa). O gás penetrou nos poros aparentes dos corpos de prova e depois foi expelido. Através do volume de gás liberado, foi possível calcular o volume da amostra. Dividindo-se a massa por esse volume, obtém-se o valor de massa específica.

3.4.7 – Magnetometria de amostra vibrante

As curvas de histerese foram obtidas pelo magnetômetro de amostra vibrante (VSM), que consiste de um equipamento padrão para a caracterização de materiais ferro, ferri e diamagnéticos. Uma representação esquemática de um VSM encontra-se na Figura 26 [12].

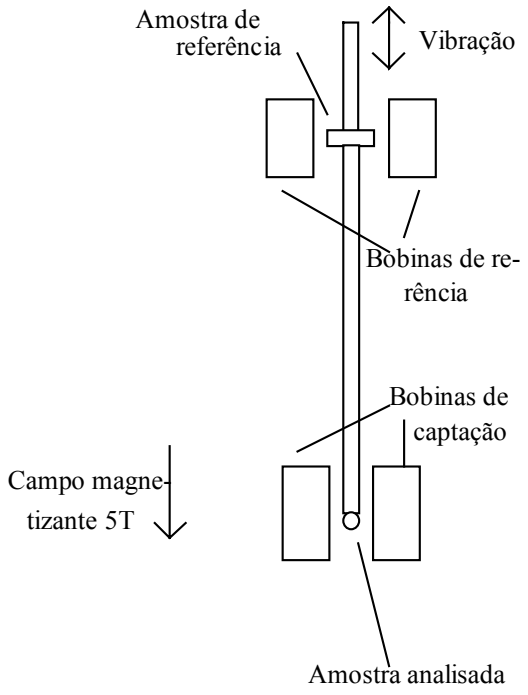


Figura 26: Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

Nesta técnica, a medida é realizada utilizando uma caixa acústica, que faz vibrar a amostra magnetizada paralelamente a um campo magnético homogêneo (freqüência fixa de 67 Hz). Uma vez que a amostra move-se próxima à bobina, o fluxo magnético através do núcleo é alterado e uma voltagem é induzida em uma bobina de captação. Após a calibração, esta voltagem é diretamente proporcional ao momento magnético da amostra em função do campo magnético aplicado, da temperatura e do tempo, com sensibilidade de 10^{-5} emu.

Utilizando-se os ciclos de histerese obtidos torna-se possível a determinação de parâmetros magnéticos, tais como o campo coercitivo (Hc) e a magnetização de saturação (Ms).

3.4.8 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região de infravermelho tem sido muito utilizada na caracterização de produtos sintetizados em laboratórios, por ser uma técnica rápida e de fácil realização, além do fator econômico.

A radiação na região de infravermelho (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de microondas.

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram medidos em um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Nicolet modelo Magna IR 760, pertencente ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ, utilizando-se como referência um filme de poliestireno para a calibração [158]. As amostras dos pós de Y-hexaferrita de bário (aproximadamente 1 mg) foram analisadas sob a forma de pastilhas prensadas com cerca de 100 mg de brometo de potássio (KBr).

Os espectros foram obtidos no modo transmitância (%T).

3.4.9 - Ressonância ferromagnética (FMR)

A ressonância ferromagnética descreve a absorção ressonante da radiação de microondas em um material magnético. A absorção é medida em função de um campo magnético aplicado.[88]. O experimento de Ressonância Ferromagnética (FMR), consiste na saturação da amostra com um forte campo magnético em corrente contínua (cc) aplicando-se perpendicularmente um pequeno campo em corrente alternada (ca) de freqüência constante. O campo em cc é então lentamente variado até encontrar as condições de ressonância, observando-se então, as linhas de absorção ressonante. Este

constitui o melhor ajuste para experimentos de ressonância uma vez que todos os spins estão orientados em uma dada direção na amostra saturada e o campo em ca efetua uma perturbação nos spins, exercendo um torque na componente perpendicular, desviando-os da posição de equilíbrio. Quando a freqüência da radiação está próxima da freqüência do modo uniforme, o campo de radiofreqüência produz o movimento de precessão dos spins e a amostra absorve energia da radiação.[88,89].

A ressonância ferromagnética é caracterizada por dois parâmetros, o campo ressonante, H_{res} e a largura de linha, ΔH, indicados na Figura 27 [90]. Medidas meticulosas de H_{res} em várias freqüências e em diferentes geometrias de amostra podem ser usadas para o cálculo da magnetização (M) e do constante anisotrópica (K) [88].

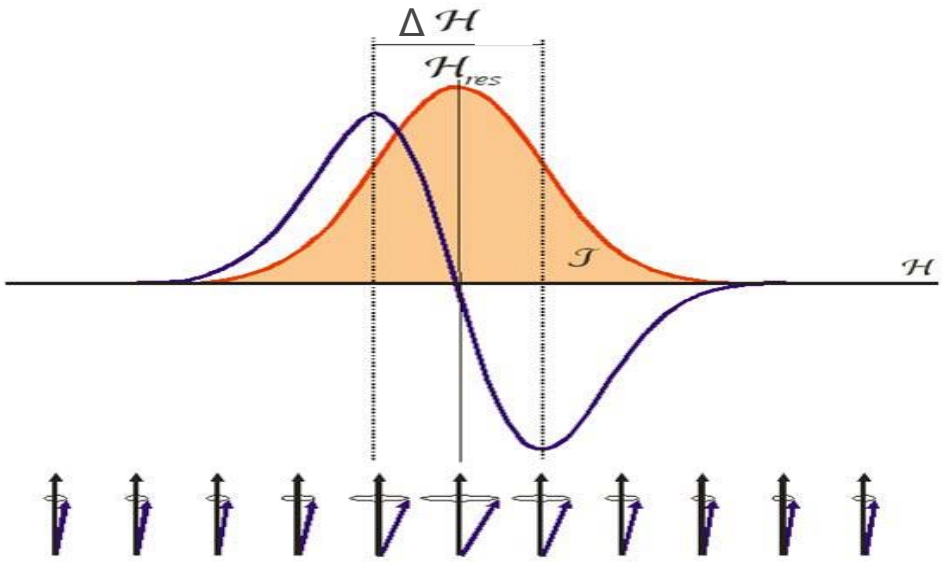


Figura 27 – Curva de ressonância ferromagnética

. A curva hachurada, apresentada na Figura 27, possui como eixo das ordenadas a susceptibilidade magnética imaginária que é diretamente proporcional à potência média absorvida pela amostra por unidade de volume como mostra a Equação 19 [89].

$$P(\omega) = \tfrac{1}{2}\,\omega\,\chi_{xx}''h_x^2 \qquad (19)$$

Onde: ω = Freqüência angular

$P(\omega)$ = Potência média absorvida por unidade de volume

χ_{xx}" = Susceptibilidade magnética imaginária

h_x = Campo aplicado

A curva de ressonância ferromagnética é formada pela derivada da susceptibilidade magnética imaginária com relação ao campo ($d\chi_{xx}$"/dH), eixo das ordenadas e pelo próprio campo, eixo das abscissas .

Nesta Tese, as curvas de ressonância ferromagnética foram obtidas no espectro de ressonância ferromagnética que opera na banda X com freqüência de 9,5 GHz. Uma pequena quantidade de amostra é colocada em um tubo de vidro que é introduzido no interior da cavidade de microondas. A freqüência foi mantida em 9,5 GHz e variou-se o campo magnético externo em cc de 0 até 10 kOe.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados e discutidos em duas etapas. Na primeira etapa ocorreu a caracterização dos pós formados, tal como a identificação de possíveis fases presentes pela técnica de difração de raios-X (DRX), estudo de morfologia pela microscopia eletrônica de varredura (MEV); determinação da área superficial pela técnica de BET, da massa específica pela picnometria de hélio, etc. Na segunda etapa, estes pós foram incorporados à matriz de resina epoxi, resultando na obtenção de compósitos poliméricos para avaliação das propriedades elétricas e magnéticas, com base nos valores de permissividade e permeabilidade complexas, determinados por medidas de refletividade em guia de ondas.

4.1 - PÓS DAS Y-HEXAFERRITAS DE BÁRIO

4.1.2 – Análises termogravimétrica e calorimétrica diferencial de varredura

O comportamento da decomposição térmica do gel de citrato dos pós, após secagem, foi estudado por intermédio das técnicas de análise termogravimétrica (ATG) e pela calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A Figura 28 apresenta o comportamento térmico do gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário.

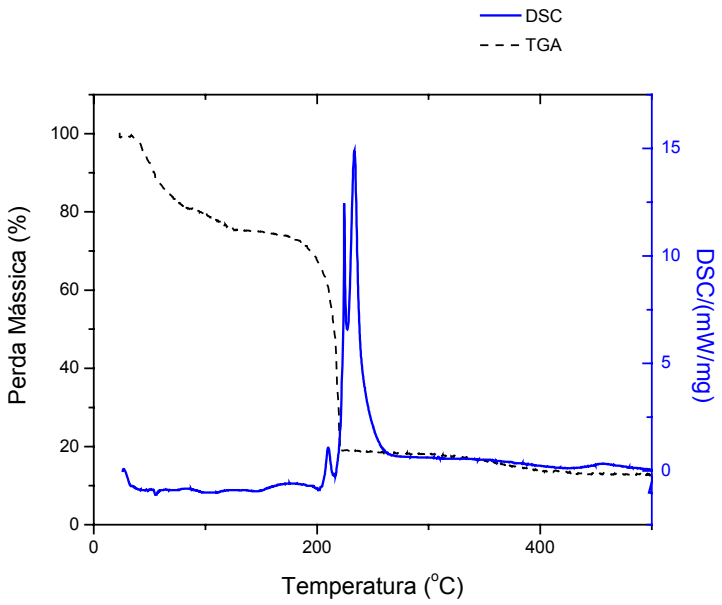


Figura 28 - Curvas de TGA e DSC para o gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário, após secagem.

Observa-se que de 39 °C até 148 °C ocorre perda de massa devido à eliminação de água e de voláteis. A decomposição do ácido cítrico livre pode ser observada no intervalo de 150° C a 190° C. Na faixa de temperatura de 190° C até 240 °C, ocorre acentuada perda de massa, aproximadamente de 68%, devido à decomposição dos citratos metálicos aos óxidos metálicos e a CO_2 mais fragmentos de carbono. Hong et al. [91] afirmam que o pico exotérmico localizado na faixa de temperatura entre 215 °C e 255 °C é devido à reação de oxi-redução entre os fragmentos de carbono, NO_3^- e O_2. Mas, deve incluir também a retardada dissipação devido a oxidação dos metais. Em torno de 300 °C carbono residual é oxidado a CO_2, originando uma perda de massa de 6% [91]. Acima de 440 °C não há perda de massa significativa indicando que todo o material orgânico já foi eliminado.

A Figura 29 apresenta o comportamento térmico da Cu_2Y-hexaferrita de bário.

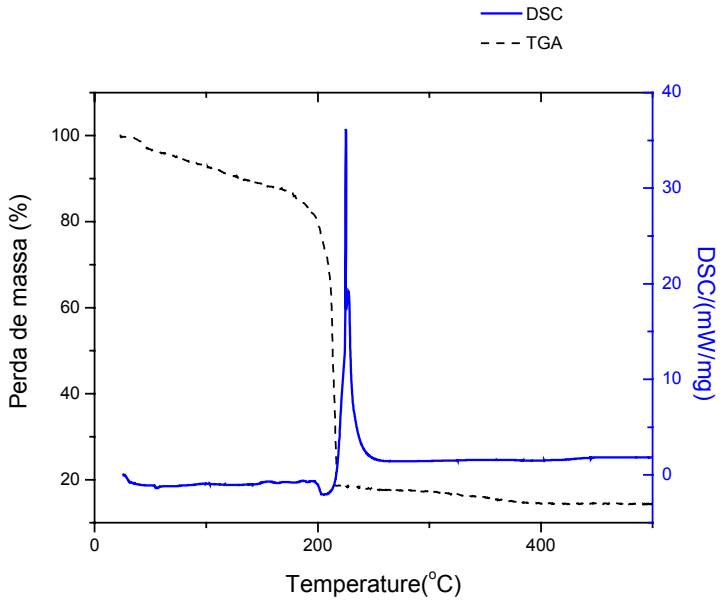


Figura 29 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da Cu_2Y-hexaferrita de bário

É possível observar que a decomposição térmica da Cu_2Y-hexaferrita de bário se desenvolve em quatro etapas distintas. De 45 °C até aproximadamente 170 °C ocorre uma redução de massa de aproximadamente 10 % devido à evaporação de água (45 a 100 °C) e de voláteis (100 a 170 °C). A perda de massa na faixa de (170 a 190 °C) pode ser atribuída ao ácido cítrico livre. Ocorre uma grande perda de massa de aproximadamente 60%, entre 190 °C até 215 °C. Nessa faixa de temperatura, os citratos metálicos são decompostos a óxidos metálicos e a CO_2 mais fragmentos de carbono. Em seguida ocorre a reação de oxi-redução entre os fragmentos de carbono, NO_3^- e O_2 evidenciada pelo pico exotérmico na curva de DSC localizado na faixa de temperatura entre 215°C e 255°C, incluindo a contribuição da oxidação dos metais. Em torno de 300°C inicia-se uma perda de massa de aproximadamente 4% associada à oxidação do carbono residual [91]. Acima de 400° C não é observada perda de massa.

A Figura 30 apresenta o comportamento térmico da Co_2Y-hexaferrita de bário.

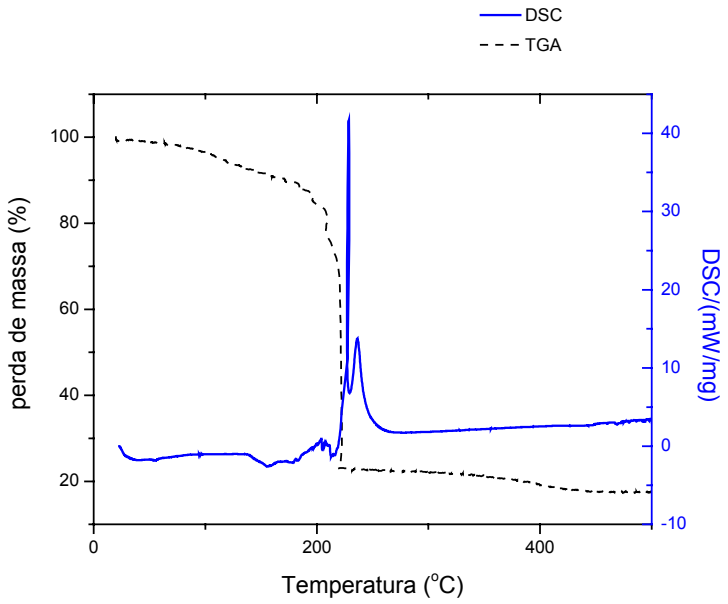


Figura 30 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da Co_2Y-hexaferrita de bário

Observa-se que a decomposição térmica da Co_2Y-hexaferrita de bário se desenvolve em quatro etapas distintas. De 50º C até aproximadamente 180º C ocorre uma redução de massa de aproximadamente 9 % devido à evaporação de água fisicamente absorvida e de material volátil. A decomposição do ácido cítrico livre pode ser observada na faixa de 180 a 200 °C. Pode ser observada uma grande perda de massa, em torno de 67%, entre 200 °C até 220 °C, atribuída à decomposição dos citratos metálicos aos óxidos metálicos e a CO_2 mais fragmentos de carbono. Na seqüência ocorre a reação de oxi-redução entre os fragmentos de carbono, NO_3^- e O_2 evidenciada na curva de DSC pelo pico exotérmico localizado na faixa de temperatura entre 220 ° C e 250 °C, incluindo a contribuição da oxidação dos metais. Em torno de 300º C observa-

se uma perda de massa de aproximadamente 6% associada à oxidação do carbono residual. [91]. Acima de 445^{o} C não ocorre mais perda de massa.

A Figura 31 apresenta o comportamento térmico da ZnCuY-hexaferrita de bário.

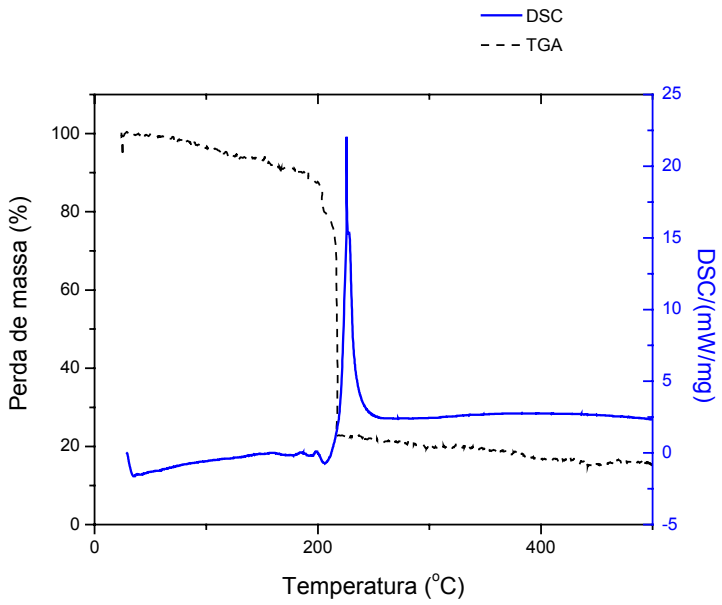


Figura 31 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da ZnCuY-hexaferrita de bário

De forma análoga às ferritas monosubstituídas, a hexaferrita de bário combinada ZnCuY se decompõe térmicamente em quatro etapas distintas. De 50^{o}C até aproximadamente 190^{o} C ocorre uma redução de massa de 9,5% devido à evaporação de água absorvida pelo material e de voláteis. A decomposição do ácido cítrico livre pode ser observada na faixa de 190 a 200 ^{o}C. Posteriormente, ocorre uma grande perda de massa, em torno de 67%, entre 200 ^{o}C até 220 ^{o}C, atribuída à decomposição dos citratos metálicos aos óxidos metálicos e a CO_2 mais fragmentos de carbono. Em seguida ocorre a reação de oxi-redução entre os fragmentos de carbono, NO_3^- e O_2 evidenciada pelo pico exotérmico localizado na faixa de temperatura entre 220 ^{o}C e 250 ^{o}C, incluindo a

contribuição da oxidação dos metais. Em torno de 300 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 6% associada à oxidação do carbono residual [91]. Acima de 445° C não há mais perda de massa.

A Figura 32 apresenta o comportamento térmico da ZnCoY-hexaferrita de bário.

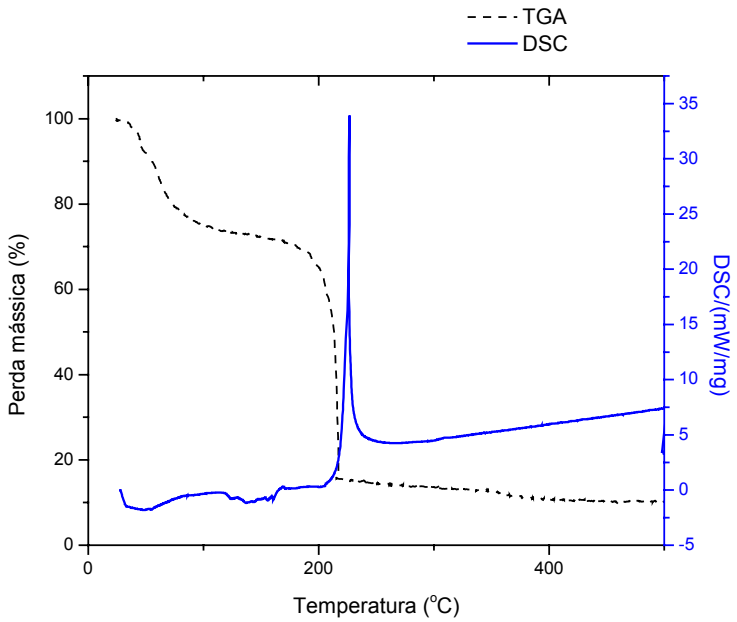


Figura 32 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da ZnCoY-hexaferrita de bário

Observa-se que a decomposição térmica da ZnCoY-hexaferrita de bário se desenvolve em quatro etapas distintas. De 50 °C até 160 °C ocorre uma redução de massa devido à evaporação de água fisicamente absorvida pelo material (50 a 100 °C) e de voláteis (100 a 150 °C). A perda de massa na faixa de 150 a 200 °C é atribuída a decomposição de ácido cítrico livre. Na faixa de temperatura entre 200 °C e 220 °C pode ser observada a decomposição dos citratos metálicos ao óxidos metálicos e a CO_2 mais fragmentos de carbono, com uma perda de massa em torno de 55%. Em seguida, ocorre a reação de oxi-redução entre os fragmentos de carbono, NO_3^- e O_2 evidenciada

pelo pico exotérmico localizado na faixa de temperatura entre 210 °C e 250 °C, incluindo a contribuição da oxidação dos metais. Em torno de 350 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 5% associada à oxidação de carbono residual [91]. Em temperatures superiores a 400 °C não é observada perda de massa.

A Figura 33 apresenta o comportamento térmico da CuCoY-hexaferrita de bário.

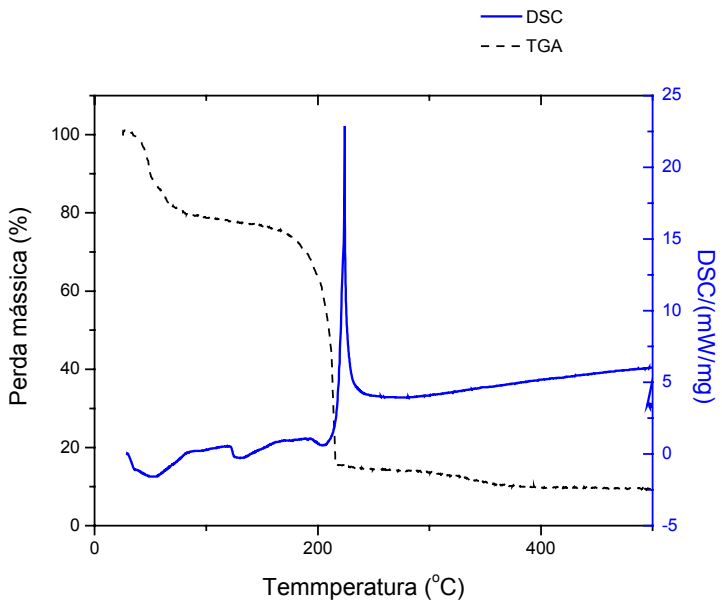


Figura 33 - Curvas de TGA e DSC para o gel seco precursor da CuCoY-hexaferrita de bário

Conforme o termograma apresentado na Figura 33, pode ser observado que a decomposição térmica da CuCoY-hexaferrita de bário se desenvolve em quatro etapas distintas. De 50 °C até 150 °C ocorre uma redução de massa devido à evaporação de água fisicamente absorvida pelo material e de voláteis. Na faixa de 150 a 180 °C a decomposição térmica, de forma análoga às demais Y-hexaferritas de bário é atribuída à decomposição de ácido cítrico. A perda de massa de aproximadamente 62%, entre 180 °C e 220 °C está relacionada com a decomposição dos citratos metálicos aos óxidos

metálicos e a CO2 mais fragmentos de carbono, seguida pela decomposição na faixa entre 210 ^{o}C e 240 ^{o}C atribuída à reação de oxi-redução entre os fragmentos de carbono, NO_3^- e O_2, incluindo a contribuição da oxidação dos metais. Em torno de 350 ^{o}C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 4% associada à oxidação de carbono residual [91]. Acima de 400 ^{o}C não há perda de massa significativa.

Huang et al. [92] sugeriram a realização de um tratamento térmico, descrito no item 3.2, previamente à etapa de calcinação.

Com base nessas análises e na literatura, foi escolhida a temperatura de 450 ^{o}C e o tempo de 1 hora com rampa de subida de 1^{o}C/min para garantir a eliminação de quaisquer resíduos orgânicos. Estas condições foram utilizadas na obtenção de todas as Y-hexaferritas de bário sintetizadas nesta Tese.

A eficiência do tratamento térmico foi evidenciada pela análise termogravimétrica. A Figura 34 mostra o comportamento térmico do pó obtido em seus três estados : (a) após o processo de combustão, (b) submetido a um tratamento térmico posterior à combustão e (c) da fase Zn_2Y-hexaferrita de bário formada (após a combustão + tratamento térmico seguido da etapa de calcinação a 950^{o}C/4 horas).

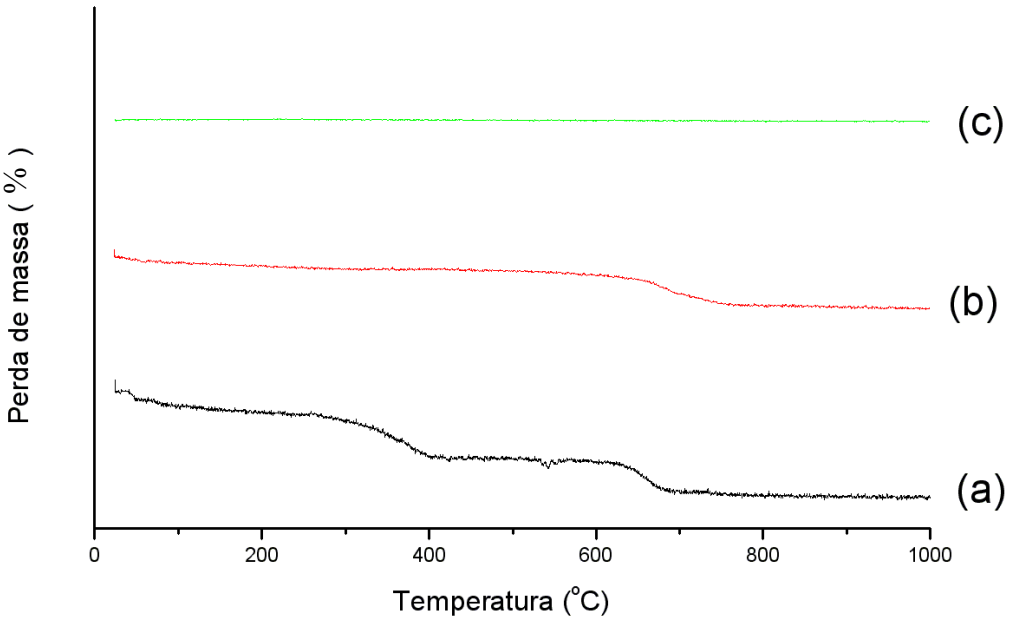


Figura 34 - Curvas das análises termogravimétricas sendo: (a) Pó obtido após a etapa de combustão; (b) Após a etapa de tratamento térmico e (c) Zn_2Y-hexaferrita de bário

Observa-se na curva referente ao pó obtido após a etapa de combustão (a) a eliminação de resíduos orgânicos à temperatura de aproximadamente 350 ^{o}C e o início da formação da Y-hexaferrita de bário em torno de 650 ^{o}C, que é caracterizada pela decomposição do carbonato de bário que em decorrência do aumento da temperatura é convertido, juntamente com o óxido de ferro (alfa), a $BaFe_2O_4$, para o pó obtido após o processo de combustão. A curva (b) evidencia a eficiência do tratamento térmico devido à ausência de perda de massa em torno de 350^{o}C. Observa-se apenas a perda de massa em 650 ^{o}C relacionada ao início da formação da Y-hexaferrita de bário. A curva (c) ilustra a estabilidade da Y-hexaferrita de bário na faixa de temperatura estudada.

A análise termogravimétrica das cinzas oriundas da combustão e submetidas ao tratamento térmico aponta que o processo de formação das demais Y-hexaferritas de

bário também se inicia em torno de 600 ^{o}C, como ilustra a Figura 35. A total eliminação dos resíduos orgânicos também é evidenciada.

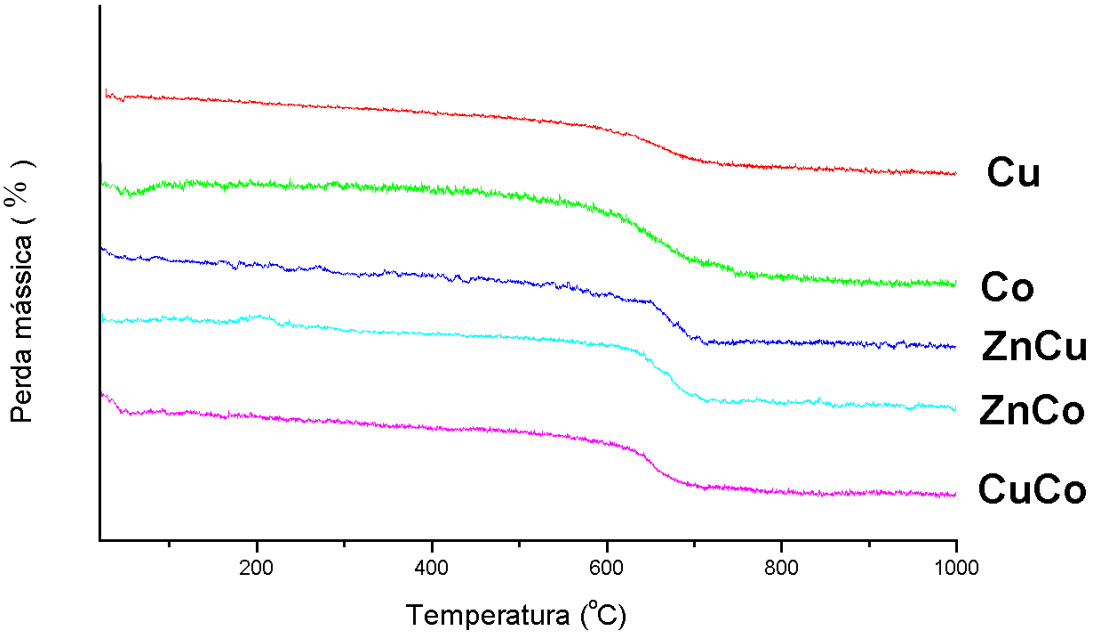


Figura 35 - Curvas de TGA das cinzas obtidas após combustão e submetidas a tratamento térmico de 450 ^{o}C por 1 hora com rampa de aquecimento de 1 ^{o}C/min

Por intermédio da análise calorimétrica diferencial, também foi possível verificar os calores e as temperaturas de combustão dos géis precursores das Y-hexaferritas de bário, tal como apresenta a Tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas e calores de combustão dos géis precursores das Y-hexaferritas de bário

Gel Precursor	Temperatura da Combustão (^oC)	Calor de Combustão (kJ/g)
Zn_2Y-hexaferrita de bário	234	0,54
Cu_2Y-hexaferrita de bário	225	0,47
Co_2Y-hexaferrita de bário	229	0,47
ZnCuY-hexaferrita de bário	226	0,47
ZnCoY-hexaferrita de bário	227	0,32
CuCoY-hexaferrita de bário	224	0,32

O calor liberado na combustão da Zn_2Y-hexaferrita de bário foi superior as demais, apresentando uma temperatura de aproximadamente 234 ^oC. Como já foi descrito no item 3.2, o gel precursor foi colocado em estufa previamente aquecida a 250 ^oC. Observa-se, pela Tabela 2, que esta temperatura é suficiente para que o processo de combustão ocorra com todos os géis precursores das diferentes Y-hexaferritas de bário.

4.1.3 – Difração de raios-X

Os pós das Y-hexaferritas de bário obtidos pelo método da combustão do gel de citrato foram submetidos à análise de difração de raios-X. As Figuras de 36 a 41 apresentam os resultados das análises.

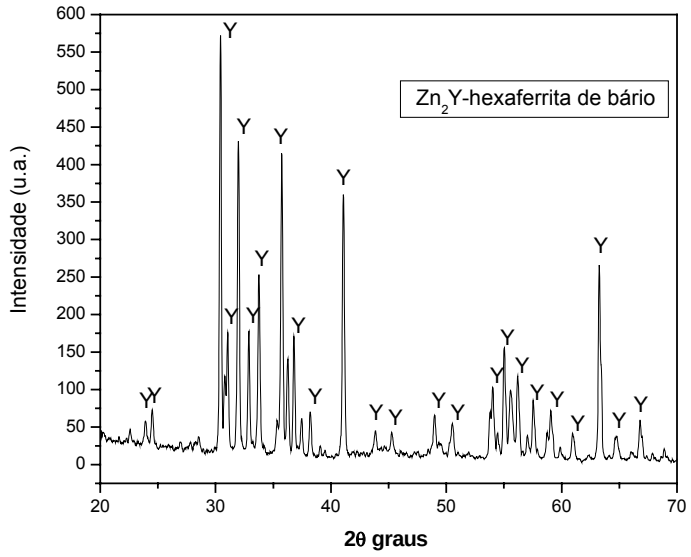


Figura 36 - Difratograma de raios-X da Zn_2Y-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^oC por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário)

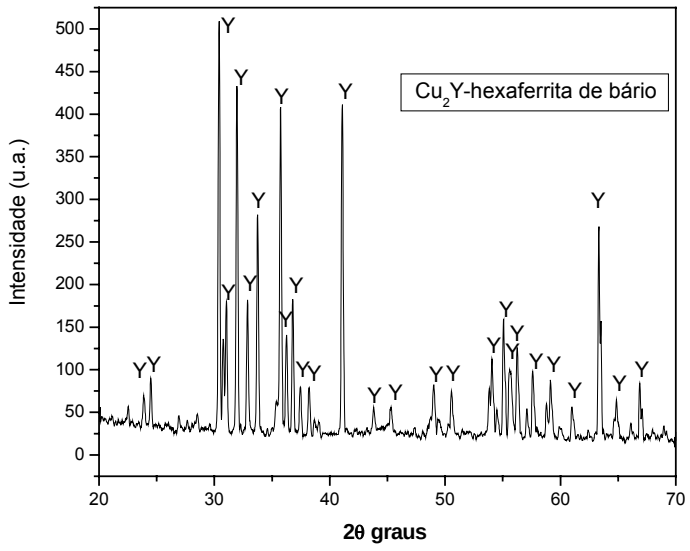


Figura 37 - Difratograma de raios-X da Cu_2Y-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^oC por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário)

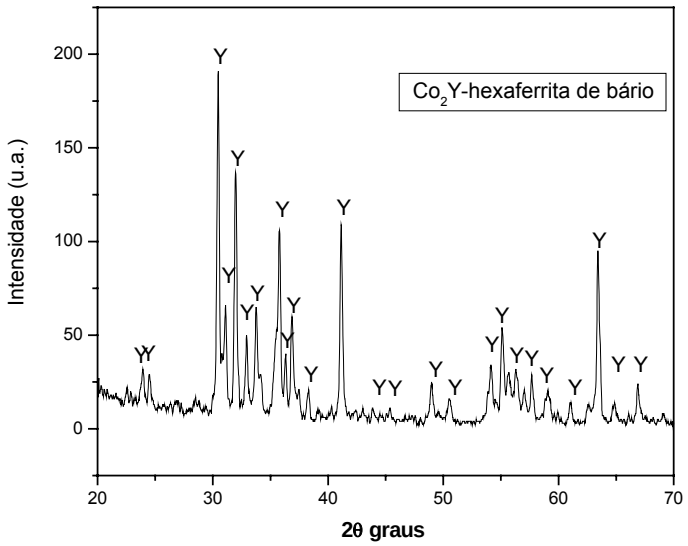


Figura 38 - Difratograma de raios-X da Co_2Y-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^{o}C por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário)

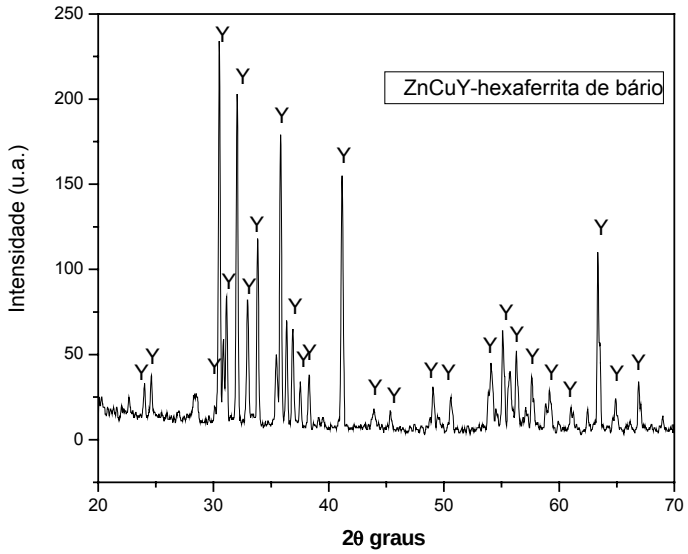


Figura 39 - Difratograma de raios-X da ZnCuY-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^{o}C por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário)

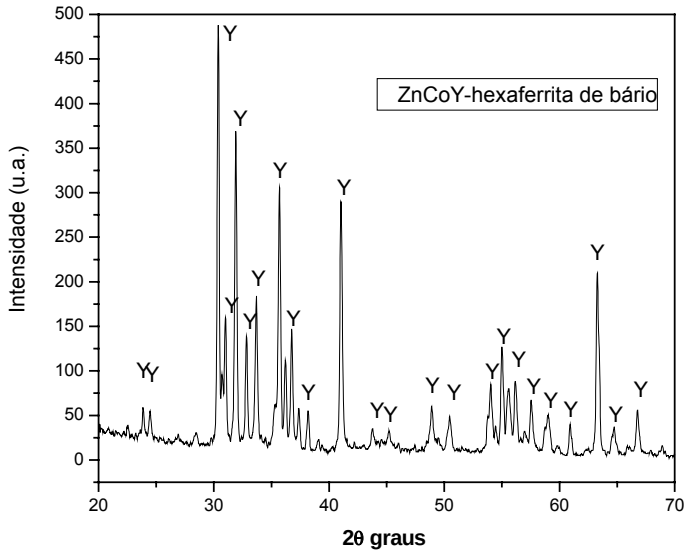


Figura 40 - Difratograma de raios-X da ZnCoY-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^{o}C por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário)

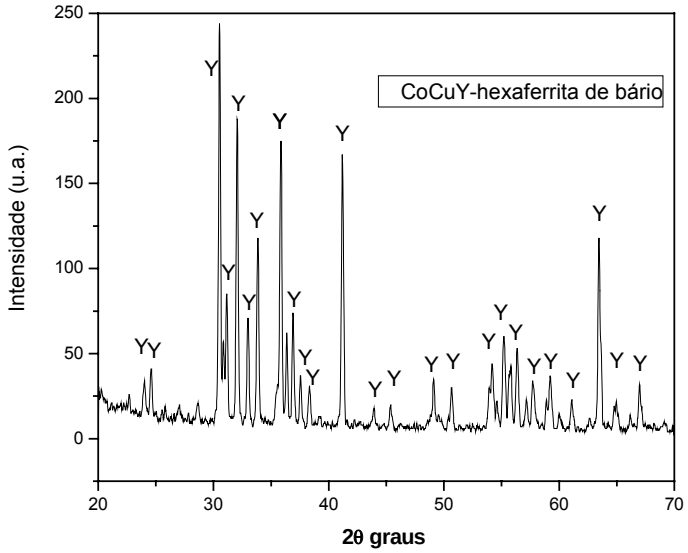


Figura 41 - Difratograma de raios-X da CuCoY-hexaferrita de bário calcinada a 950 ^{o}C por 4 horas (Y, Y-hexaferrita de bário)

Pelos resultados obtidos, observa-se a completa formação das Y-hexaferritas de bário desejadas sem a presença de fases secundárias, o que pode ser comprovado pelas fichas JCPDS 00-025-1193, 00-052-1861, 01-082-0472, 01-082-0361, 00-44-0206, e 01-084-1857, corroborando a estabilidade térmica ilustrada pelas curvas de TGA das cinzas provenientes da combustão e submetidas a tratamento térmico (Figura 35).

4.1.3.1 – Efeito da temperatura de calcinação na obtenção de Cu_2Y-hexaferrita de bário

O efeito da temperatura de calcinação na formação de Cu_2Y-hexaferrita de bário foi avaliado pela técnica de difração de raios-X., tal como ilustra a Figura 42.

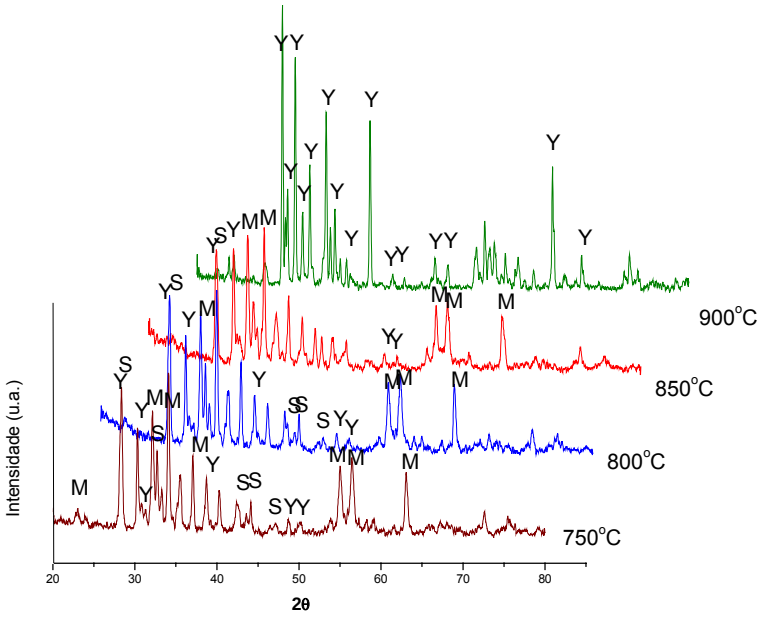


Figura 42: Difratogramas para as Cu_2Y-hexaferritas de bário obtidas em diferentes temperaturas (Y, Y-hexaferrita de bário; M, M-hexaferrita de bário; S, Ferrita espinélio)

É possível observar, por intermédio dos difratogramas das Cu_2Y-hexaferritas de bário obtidas em diferentes temperaturas, que a formação da fase da Y-hexaferrita de

bário origina-se das ferritas tipo espinélio e da hexaferrita tipo M. Bai e colaboradores [93] afirmam que uma das etapas intermediárias da síntese da Y-hexaferrita de bário pode ser descrita da seguinte forma:

$$2BaO + 6Fe_2O_3 + 2CuO \rightarrow BaFe_2O_4 + BaFe_{12}O_{19} + CuFe_2O_4 \rightarrow Ba_2Cu_2Fe_{12}O_{22} \quad (20)$$

Sendo que o óxido de bário origina-se da decomposição do carbonato de bário corroborando os resultados da análise térmica, item 4.1.2 que apontam a decomposição do carbonato de bário em torno de 650 ^oC.

Bai e colaboradores, em outro artigo [94], afirmam que a adição do cátion Cu^{2+} na Y-hexaferrita de bário, reduz sua temperatura de formação, o que pôde ser comprovado, nesta Tese, por intermédio da análise de difração de raios –X. Verificou-se que a formação da Cu_2Y-hexaferrita de bário ocorre a 900 ^oC. Porém, para que fosse possível a comparação das Y-hexaferritas de bário nas mesmas condições de síntese, todas elas foram calcinadas a 950 ^oC/4horas.

4.1.3.2 – Tamanho médio de cristalito

Utilizou-se a equação de Scherrer, descrita no item 3.4.3, para o cálculo do valor estimativo do tamanho de cristalito das Y-hexaferritas de bário. Como padrão de difração foi utilizada uma amostra padrão de silício. Os resultados de tamanho médio de cristalito para o plano (110) dos pós das Y-hexaferritas de bário são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Tamanho médio de cristalito dos pós das Y-hexaferritas de bário.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
Zn_2Y-hexaferrita de bário	140
Cu_2Y-hexaferrita de bário	305
Co_2Y-hexaferrita de bário	70
ZnCuY-hexaferrita de bário	209
ZnCoY-hexaferrita de bário	139
CuCoY-hexaferrita de bário	140

Observa-se que a Cu_2Y-hexaferrita de bário apresenta maior tamanho de cristalito e que a adição do cátion Cu^{2+} nas Zn_2 e Co_2Y-hexaferritas de bário teve como conseqüência a elevação do tamanho de cristalito desses materiais. O item 4.1.3.1 corrobora os resultados de tamanho de cristalito apresentados na Tabela 2 pois, foi comprovado que a adição de Cu^{2+} reduz a temperatura de calcinação das Y-hexaferritasde bário sendo assim, como a temperatura de calcinação utilizada, correspondente a 950^{o}C, é superior à temperatura necessária para obtenção das Y-hexaferritas compostas pelo cátion Cu^{2+}, ocorre um aumento no tamanho de cristalito.

4.1.4 – Fluorescência de raios-X

Os resultados da análise de fluorescência de raios-X, explicitados em porcentagem mássica, são apresentados nas Tabelas de 4 a 9.

Tabela 4 - Composição estequiométrica para a Zn_2Y-hexaferrita de bário

Óxidos	% em peso	
	Teórica	Experimental
ZnO	11,40	11,10 ± 1
BaO	21,48	21,90 ± 2
Fe_2O_3	67,12	67,05 ± 7

Tabela 5 - Composição estequiométrica para a Cu_2Y-hexaferrita de bário

Óxidos	% em peso	
	Teórica	Experimental
CuO	11,17	11,69 ± 1
BaO	21,54	21,47 ± 2
Fe_2O_3	67,29	66,84 ± 7

Tabela 6 - Composição estequiométrica para a Co_2Y-hexaferrita de bário

Óxidos	% em peso	
	Teórico	Experimental
CoO	10,59	10,53 ± 1
BaO	21,68	21,70 ± 2
Fe_2O_3	67,73	67,77 ± 7

Tabela 7 - Composição estequiométrica para a ZnCuY-hexaferrita de bário

Óxidos	% em peso	
	Teórica	Experimental
ZnO	5,71	5,88 ± 0,6
CuO	5,58	5,60 ± 0,6
BaO	21,51	21,62 ± 2
Fe_2O_3	67,20	66,90 ± 7

Tabela 8 - Composição estequiométrica para a ZnCoY-hexaferrita de bário

Óxidos	% em peso	
	Teórica	Experimental
ZnO	5,73	5,60 ± 0,6
CoO	5,27	5,22 ± 0,5
BaO	21,58	21,74 ± 2
Fe_2O_3	67,42	67,44 ± 7

Tabela 9 - Composição estequiométrica para a CuCoY-hexaferrita de bário

Óxidos	% em peso	
	Teórica	Experimental
CoO	5,28	5,34 ± 0,5
CuO	5,61	5,80 ± 0,6
BaO	21,61	21,56 ± 2
Fe_2O_3	67,51	67,30 ± 7

As composições estequiométricas para as Y-hexaferritas de bário foram confirmadas pela técnica de fluorescência de raios-X (Tabelas de 4 a 9). Os resultados

referentes a cada Y-hexaferrita estudada praticamente coincidem com os valores teóricos.

4.1.5 – Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos grãos das Y-hexaferritas de bário foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 43 a 48).

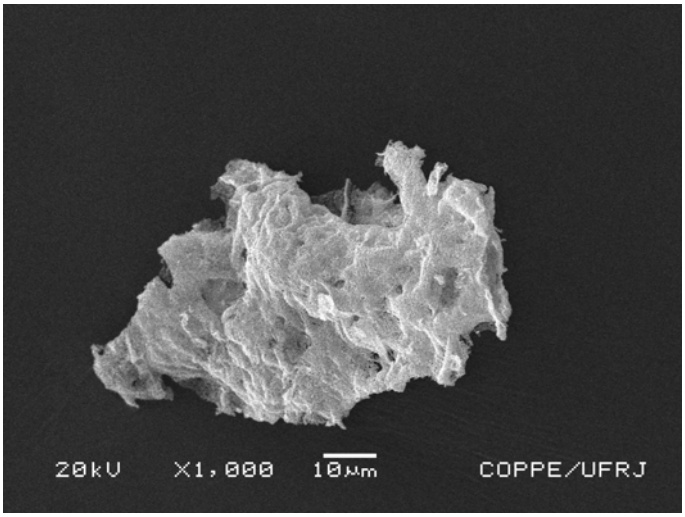


Figura 43 - Fotomicrografia da Zn_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X

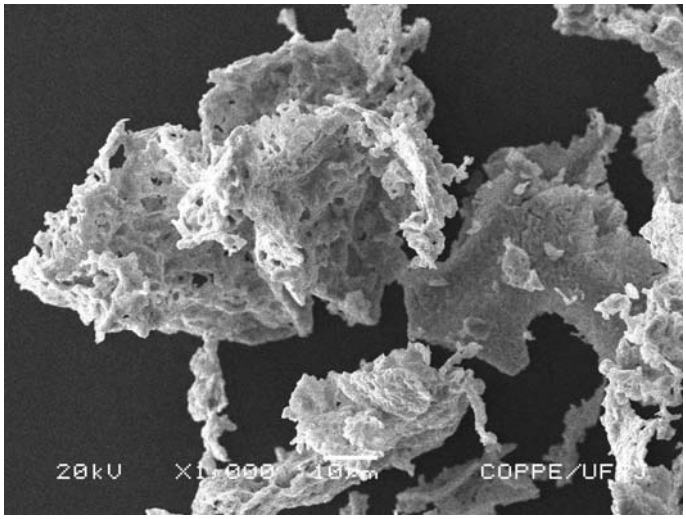


Figura 44 - Fotomicrografia da Cu_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X

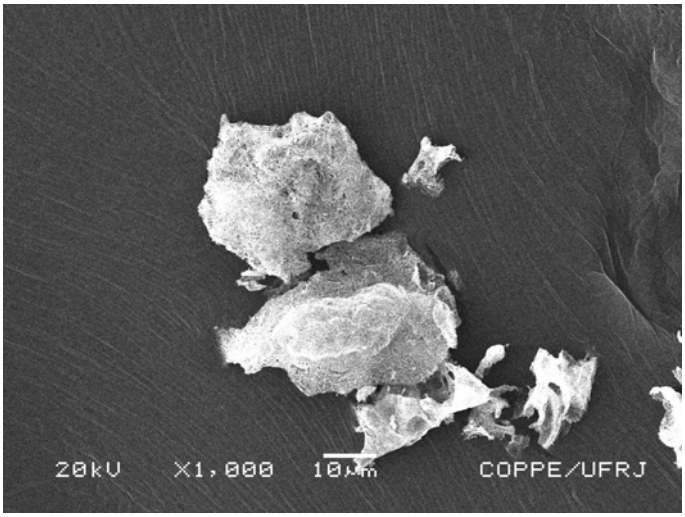


Figura 45 - Fotomicrografia da Co_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X

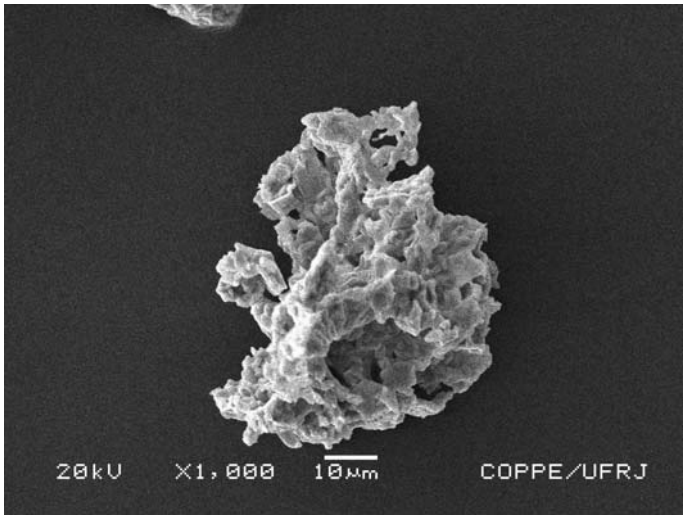


Figura 46 - Fotomicrografia da ZnCuY-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X

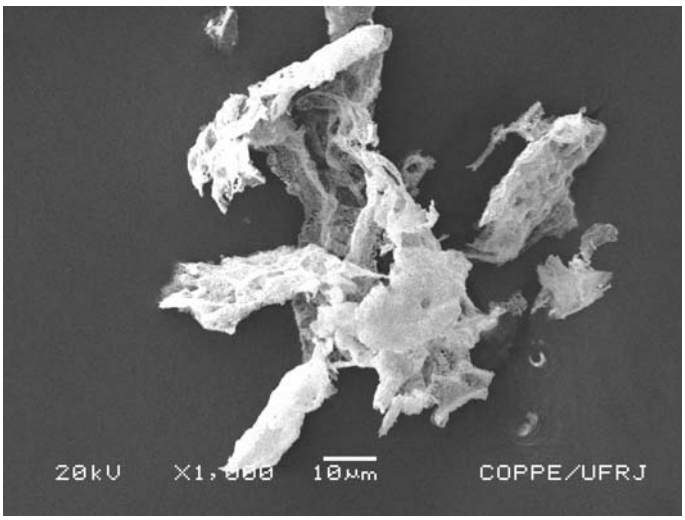


Figura 47 - Fotomicrografia da ZnCo-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X

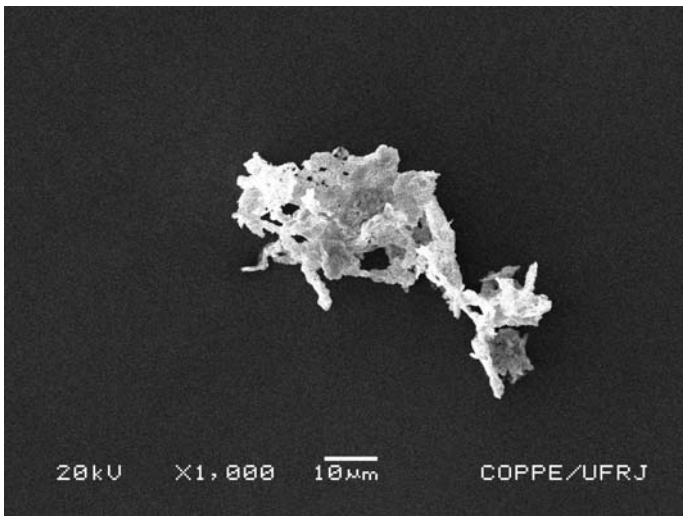


Figura 48 - Fotomicrografia da CuCoY-hexaferrita de bário com ampliação de 1000 X

Pode-se observar que os aglomerados possuem característica semelhante à de flocos porosos. No processo de combustão ocorre grande liberação de gases que facilita a formação de poros. Verificou-se, por intermédio da manipulação dos pós, que estes

são facilmente desaglomerados, apesar da característica magnética da Y-hexaferrita de bário. Deste modo, estas hexaferritas de bário comportam-se como materiais de grande moabilidade, isto é, são altamente friáveis. Observa-se que as Y-hexaferritas de bário compostas pelo cátion Cu^{2+} , de uma forma geral, possuem uma quantidade mais elevada de poros. Verificou-se também, por intermédio da observação dos pós após a etapa de calcinação, que a Cu_2Y-hexaferrita de bário possui um grau de desaglomeração menor que as outras Y-hexaferritas de bário obtidas. Este comportamento é verificado, em menor grau, para as demais Y-hexaferritas de bário com o cátion Cu^{2+}. Autores [3, 94] verificaram que a adição de Cu^{2+} na formação de hexaferritas de bário reduz a temperatura de obtenção da mesma. Com base na literatura e nos resultados obtidos foi feito um estudo detalhado da temperatura de formação da Cu_2Y-hexaferrita de bário, conforme apresentado no item 4.1.3.1.

As Figuras 49 e 50 apresentam as fotomicrografias das Zn_2Y e Cu_2Y-hexaferritas de bário com ampliação de 20000 e 5000 respectivamente.

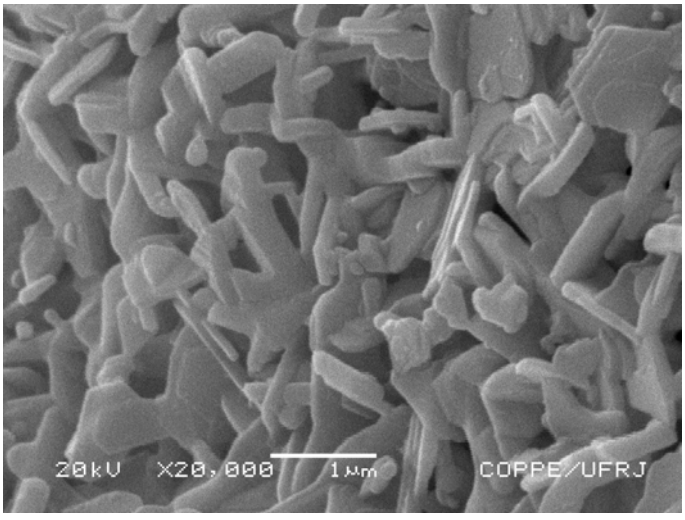


Figura 49 - Fotomicrografia da Zn_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 20000 X

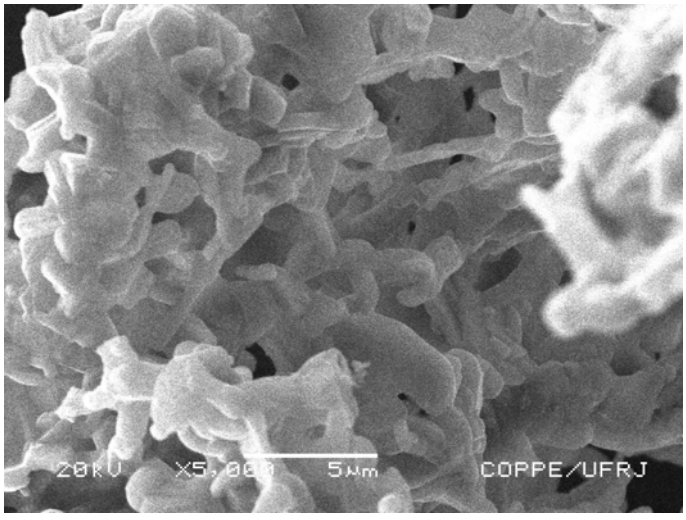


Figura 50 - Fotomicrografia da Cu_2Y-hexaferrita de bário com ampliação de 5000 X

É possível observar que a morfologia das partículas da Zn_2Y e Cu_2Y-hexaferritas de bário contém plaquetas hexagonais modificadas. Verifica-se, na Figura 49, contornos de grão bem definidos porém, na Figura 50, as partículas mostram elevado grau de sinterização.

4.1.5.1 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

As Figuras de 51 a 56 mostram os espectros de EDX obtidos pelas análises de MEV/EDX para as Y-hexaferrita de bário. Esta técnica possibilita a verificação da presença ou não de elementos indesejáveis na composição do material obtido.

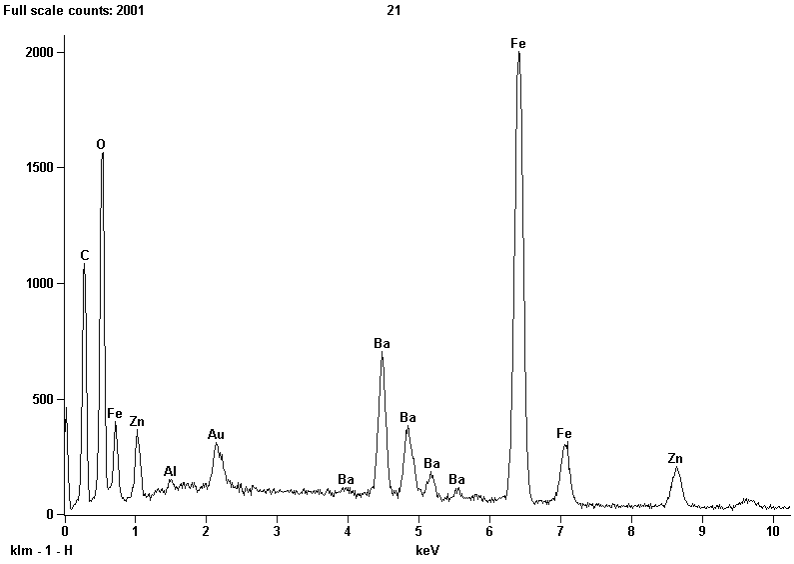


Figura 51 - Espectro de EDX da Zn_2Y-hexaferrita de bário

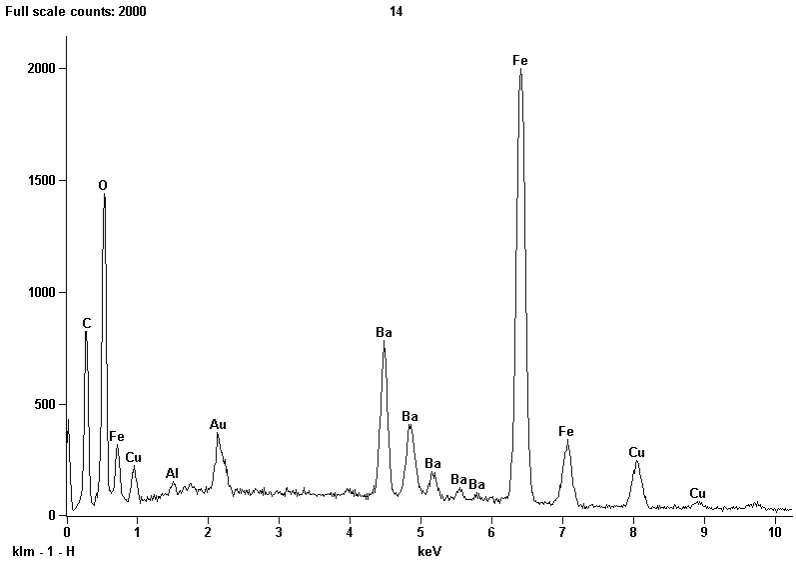


Figura 52 - Espectro de EDX da Cu_2Y-hexaferrita de bário

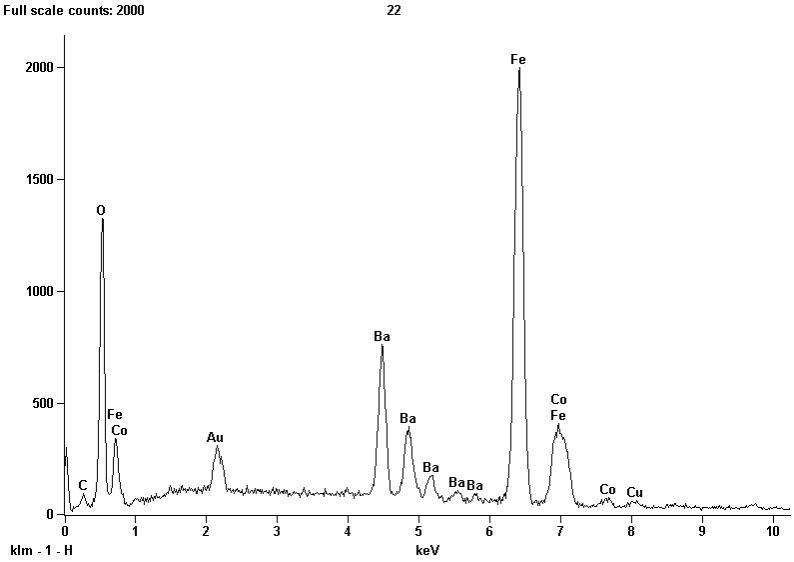


Figura 53 - Espectro de EDX da Co_2Y-hexaferrita de bário

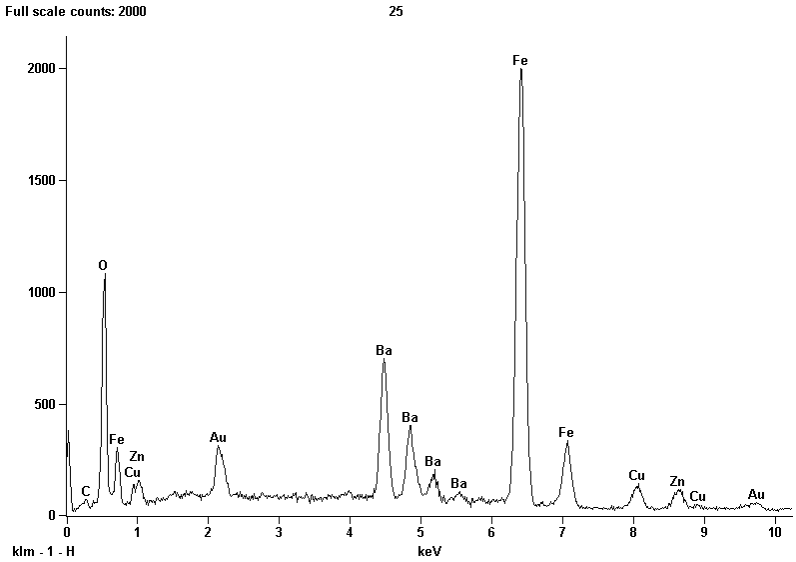


Figura 54 - Espectro de EDX da ZnCuY-hexaferrita de bário

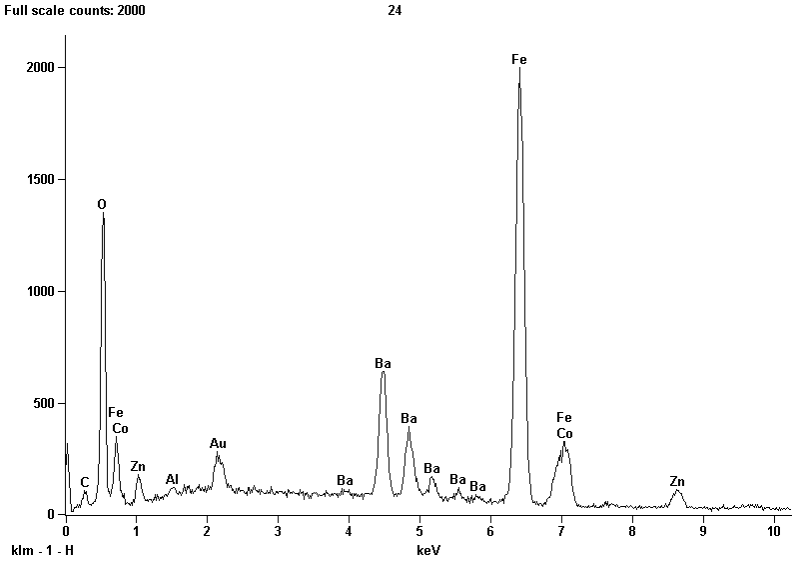


Figura 55 - Espectro de EDX da ZnCoY-hexaferrita de bário

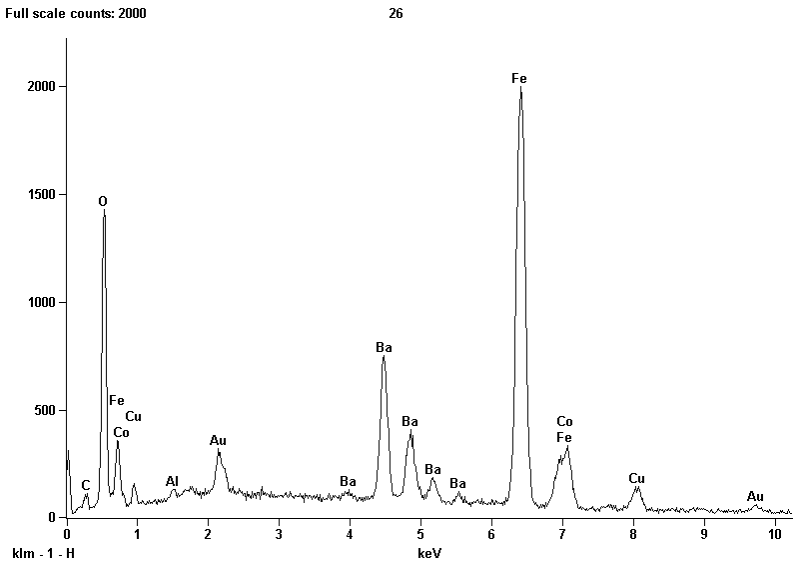


Figura 56 - Espectro de EDX da CuCoY-hexaferrita de bário

Os elementos químicos detectados por esta técnica são pertinentes à composição de cada Y-hexaferrita de bário. Não foi observada a presença de impurezas nos pós obtidos, corroborando os resultados fornecidos pela fluorescência de raios-X (FRX). Verifica-se a presença de carbono atribuída ao emprego da fita adesiva, utilizada como base para a deposição dos pós das Y-hexaferritas de bário e também a presença de ouro devido à metalização da amostra.

4.1.6 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As transformações químicas e estruturais e a presença da fase cristalina desejada nas Y-hexaferritas de bário, durante o processo de combustão, foram observadas através dos espectros de infravermelho do gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário, do pó obtido após a etapa de tratamento térmico e da Zn_2Y-hexaferrita de bário propriamente dita, como mostra a Figura 57.

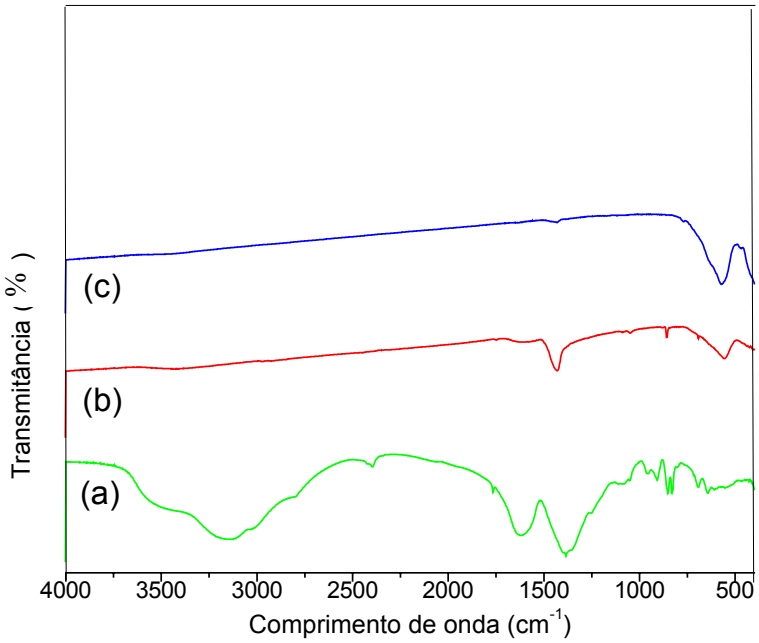


Figura 57 - Espectros no infravermelho: (a) gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário; (b) pó obtido após a etapa de tratamento térmico e (c) Zn_2Y-hexaferrita de bário

O espectro do gel seco (Figura 57a) ilustra a banda de absorção na faixa de 3700 – 2700 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao estiramento vibracional de O-H do ácido cítrico e à presença de água. O estiramento vibracional do $–CO_2$ assimétrico e simétrico encontram-se respectivamente ilustrados pelas bandas de absorção em 1650-1570 cm^{-1} e em, aproximadamente, 1400 cm^{-1}. As bandas de absorção em 1400-1380 e 860-820 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento vibracional de N=O e a deformação vibracional de N-O, ambas do NO_3^-. Desta forma, pode-se constatar a presença de NO_3^-, $-CO_2^-$ e grupos funcionais –COOH no gel precursor da Zn_2Y-hexaferrita de bário. Conforme o esperado, a banda vibracional O-H não está presente no pó após tratamento térmico

(Figura 57b) e nem na Zn_2Y-hexaferrita de bário (Figuras 57c). As bandas vibracionais de absorção do $–CO_2^-$ (1637 e 1400 cm^{-1}) e NO_3^- (1384 cm^{-1}) estão presentes, de forma branda, no pó após tratamento térmico. A presença da banda 860–820 cm^{-1} característica da vibração angular de N-O do NO_3^- não é encontrada no pó após tratamento térmico e nem na Y-hexaferrita de bário. A Figura 57b mostra que o grupamento –COOH reagiu completamente e a maior parte dos grupos funcionais $–CO_2^-$ e NO_3^- sofreram decomposição. A formação da Zn_2Y-hexaferrita de bário (Figura 57c) pode ser confirmada pela presença da banda de absorção a 590 cm^{-1}, característica do estiramento vibracional metal-oxigênio.

A Figura 58 apresenta as curvas de FTIR para os pós de Y-hexaferrita de bário obtidos.

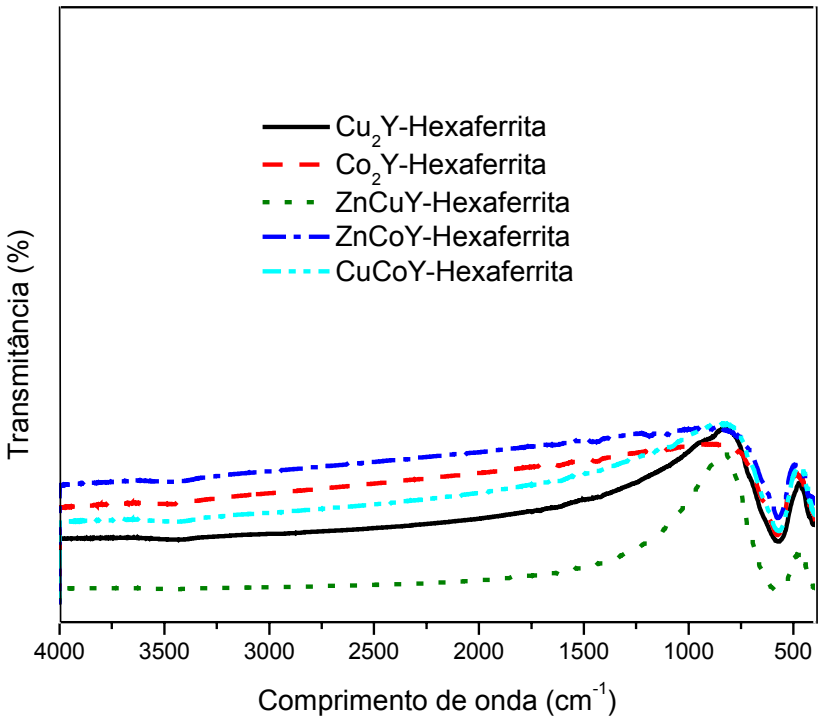


Figura 58 - Curvas de FTIR para os pós das Y-hexaferritas de bário

Para todos os pós é possível confirmar a obtenção das Y-hexaferritas de bário evidenciada pela presença da banda de absorção a 590 cm^{-1}, característica do estiramento vibracional metal-oxigênio.

4.1.7 – Massa específica dos pós

A Tabela 10 apresenta os valores de massa específica dos pós das Y-hexaferritas de bário obtidos pela técnica de picnometria de hélio.

Tabela 10 – Massa específica dos pós das Y-hexaferritas de bário pela picnometria de hélio

Amostra	Massa específica (g/cm^3)	Desvio padrão (g/cm^3)
Zn_2Y-hexaferrita de bário	5,7359	0,1051
Cu_2Y-hexaferrita de bário	5,3985	0,0196
Co_2Y-hexaferrita de bário	5,7150	0,1196
ZnCuY-hexaferrita de bário	5,3606	0,0242
ZnCoY-hexaferrita de bário	5,6524	0,0911
CuCoY-hexaferrita de bário	5,4016	0,0214

Observa-se que os valores de massa específica das Y-hexaferritas de bário apresentaram uma pequena variação (≅ 5,4 a 5,7 g/cm^3). Verifica-se que os valores de massa específica mais baixos são das Y-hexaferritas de bário compostas pelo cátion Cu^{2+}. Isto se deve ao fato desta técnica utilizar como volume dos corpos de prova, o volume de gás hélio deslocado por adsorção e desorção do gás na amostra, que por ser um gás inerte e de tamanho pequeno, é capaz de penetrar nos poros mais diminutos dos corpos de prova. Como foi ilustrado no item 4.1.5, as Y-hexaferritas de bário

compostas pelo cátion Cu^{2+} apresentam uma elevada quantidade de poros, deslocando, desta forma, uma quantidade elevada de gás hélio, gerando assim, baixos valores de massa específica.

4.1.8 - Superfície específica (BET)

A Tabela 11 apresenta os resultados de superfície específica de algumas das composições estudadas.

Tabela 11 – Superfície específica dos pós das Y-hexaferritas de bário pela técnica de BET.

Amostra	Superfície específica (m^2/g)
Zn_2Y-hexaferrita de bário	4,3052
Cu_2Y-hexaferrita de bário	0,0694
ZnCuY-hexaferrita de bário	0,5210
ZnCoY-hexaferrita de bário	3,0310
CuCoY-hexaferrita de bário	0,6171

Os resultados de superfície específica apresentados podem ser atribuídos principalmente à temperatura de obtenção das Y-hexaferritas de bário estudadas. Como foi constatado no item 4.1.3.1, as Y-hexaferritas de bário que apresentam em sua composição o cátion Cu^{2+}, podem ser obtidas em temperatura inferior àquela utilizada (950^{o}C/4horas) portanto, o tamanho de cristalito dessas Y-hexaferritas sofreu uma elevação, elevação esta constatada no item 4.1.3.2. Sendo assim, os valores de superfície específica dessas Y-hexaferritas de bário são menores dos que as compostas pelos cátions Zn^{2+}, Co^{2+} e suas combinações.

4.1.9 – Caracterização magnética pelo VSM

A Figura 59a apresenta as curvas de histerese magnética das Y-hexaferritas de bário obtidas a 950°C por 4 horas, submetidas a campos magnéticos de até 15 kOe, á temperatura ambiente, sendo evidenciadas, as regiões indicadoras dos valores da magnetização de saturação M_s (Figura 59b), do campo coercitivo H_c (Figura 59b) e da magnetização remanente M_r (Figura 59c).

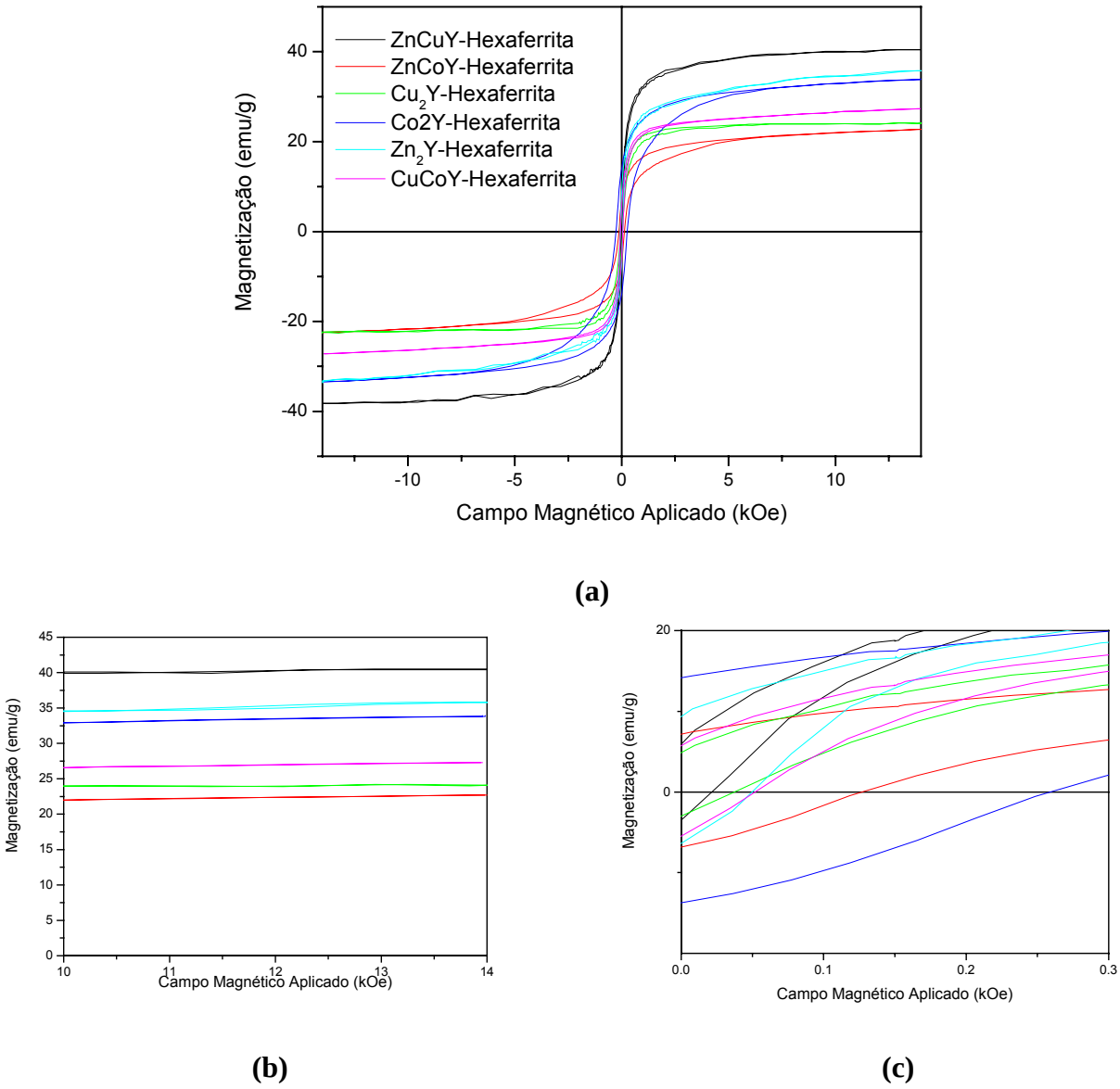


Figura 59: (a) Curvas de histerese magnética das Y-hexaferritas de bário; (b) Ampliação das regiões de M_s; (c) Ampliação das regiões de H_c e M_r

Todas as curvas de histerese apresentadas possuem perfil característico de material magnético mole, isto é, possuem baixos valores de campo coercitivo.

Para melhor compreensão da influência dos cátions substituintes nas propriedades magnéticas das diferentes Y-hexaferritas de bário estudadas, são ilustrados gráficos relacionando-se à composição com valores de M_s, M_r e H_c para as Y-hexaferritas de bário de fórmula geral: $Ba_2Zn_{2(1-x)}Cu_{2x}Fe_{12}O_{22}$ (Figura 60), $Ba_2Zn_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$ (Figura 61) e $Ba_2Cu_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$ (Figura 62), com x variando de 0 até 1,0.

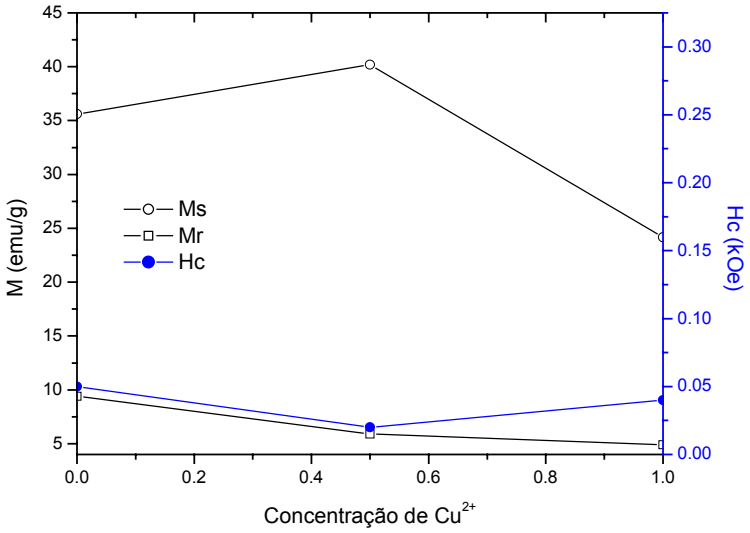


Figura 60: Influência da concentração de Cu^{2+} na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) na $Ba_2Zn_{2(1-x)}Cu_{2x}Fe_{12}O_{22}$

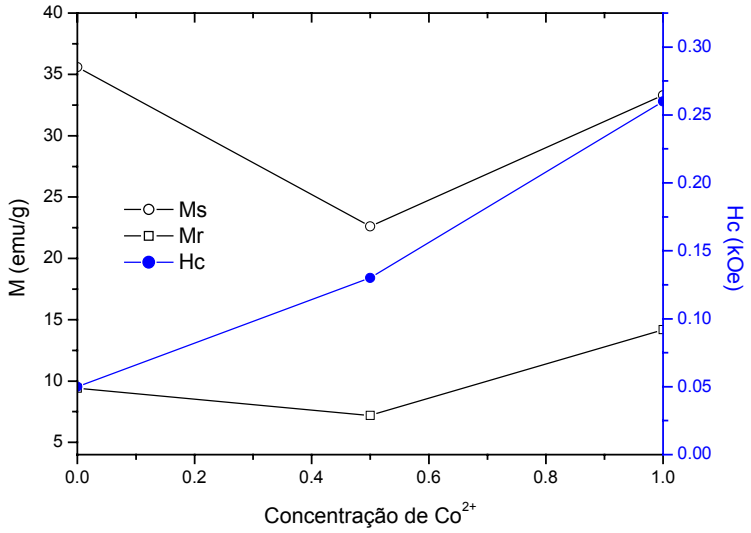


Figura 61: Influência da concentração de Co^{2+} na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) na $Ba_2Zn_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$

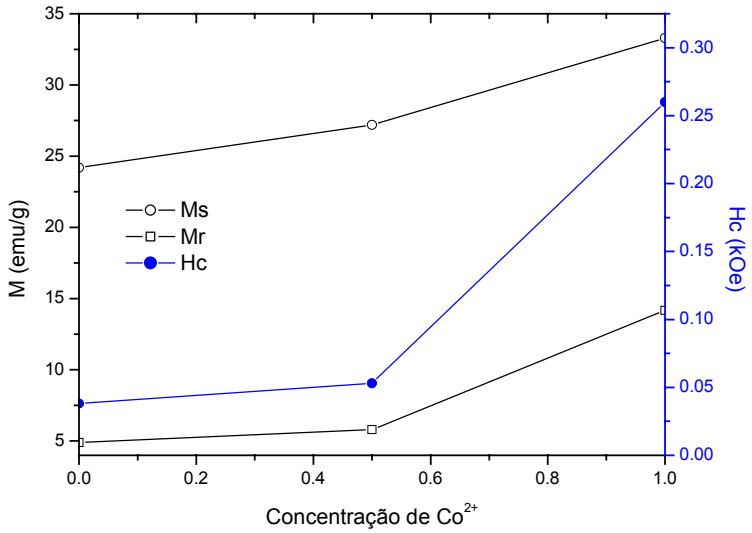


Figura 62: Influência da concentração de Co^{2+} na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) na $Ba_2Cu_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$

Verifica-se, por intermédio da Figura 60, que a magnetização de saturação da $Ba_2Zn_{2(1-x)}Cu_{2x}Fe_{12}O_{22}$ passa de 35,6 a 24,2 emu/g, com o aumento da concentração de Cu^{2+}, passando por um máximo em x = 0,5. De uma forma geral ocorre uma redução, não muito expressiva nos valores de M_r e H_c, com o aumento da concentração de Cu^{2+}.

O cátion Co^{2+} possui uma forte anisotropia planar [94], desta forma, o aumento de sua concentração na $Ba_2Zn_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$ promove uma elevação na anisotropia planar desta ferrita dificultando o movimento das paredes de domínio magnético do material. Como conseqüência, observou-se um aumento nos valores de H_c.

A Figura 62 mostra a influência da concentração do cátion Co^{2+} nas propriedades magnéticas de amostras de $Ba_2Cu_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$. Os cátions Cu^{2+} e Co^{2+} possuem aproximadamente o mesmo raio iônico desta forma, possuem distribuições catiônicas similares. Os dois cátions ocupam parcialmente os sítios A e B sendo que o cátion Co^{2+} possui magnetismo e anisotropia planar mais elevados que o cátion Cu^{2+}. Sendo assim, o aumento da concentração de Co^{2+} promove uma elevação nos valores de M_s, M_r e H_c, sendo esta elevação mais acentuada para $x \geq 0,5$.

As propriedades magnéticas de um material sofrem uma enorme influência pelo tipo de síntese realizado. Yang Bai e colaboradores [94] estudaram as propriedades magnéticas de diversas Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos. Observa-se que os valores de magnetização de saturação das Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método da combustão do gel de citrato atingem, de forma geral, valores superiores aos das Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método de mistura de óxidos. Observa-se também, conforme o esperado, a influência do cátion Co^{2+}, que possui uma forte anisotropia planar, na elevação dos valores de campo coercitivo das Y-hexaferritas de bário obtidas por intermédio dos dois métodos.

4.1.10 - Ressonância ferromagnética

As Figuras 63 e 64 apresentam o perfil das curvas obtidas pelas análises de ressonância ferromagnética das Y-hexaferritas de bário.

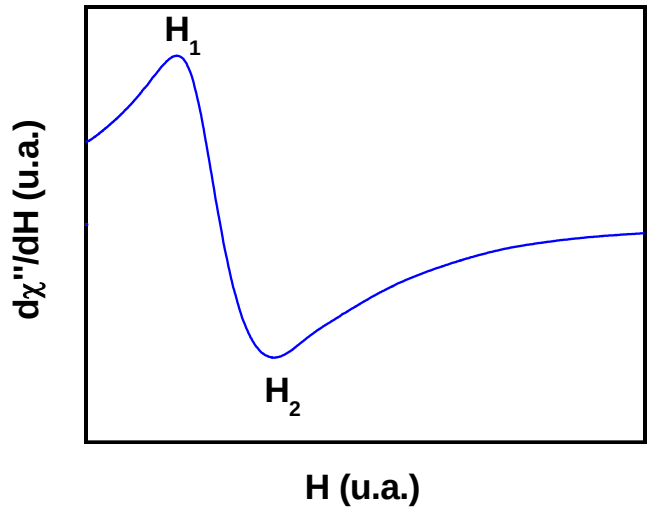


Figura 63 – Perfil das curvas de ressonância ferromagnética das Zn_2, Cu_2 e Co_2Y-hexaferrita de bário

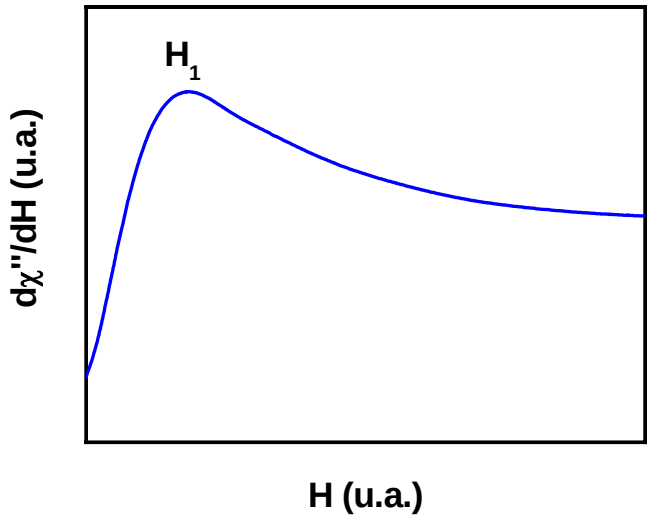


Figura 64 – Perfil das curvas de ressonância ferromagnética das ZnCu, ZnCo e CuCoY-hexaferrita de bário

As análises de FMR das Y-hexaferritas de bário geraram dois tipos distintos de curvas: As curvas de ressonância propriamente ditas, obtidas para as Y-hexaferritas de bário formadas pela introdução de apenas um cátion divalente ($Zn^{2+,}$ Cu^{2+} e Co^{2+}) (perfil ilustrado na Figura 63) e as curvas, de caráter não ressonante, geradas a partir das Y-hexaferritas de bário formadas pela introdução simultânea de dois desses cátions (Zn^{2+} e Cu^{2+}, $Zn^{2+,}$ e Co^{2+}, Cu^{2+} e Co^{2+}) (perfil ilustrado na Figura 64). A introdução simultânea de dois cátions diferentes gera modificações e tensões na rede cristalina, principalmente a introdução de um cátion com caráter magnético como o Co^{2+} com cátions de caráter não magnético e elétrico como Zn^{2+} e Cu^{2+}, respectivamente. Tais modificações exercem grande influência no perfil das curvas de ressonância ferromagnética das ferritas (Figura 64), resultando em perfil diferente do comportamento padrão ilustrado pela Figura 63.

A Tabela 12 mostra os valores de pico do campo magnético aplicado (H_1 e H_2) e as larguras de pico, ΔH para as diferentes Y-hexaferritas de bário estudadas.

Tabela 12 – Valores de pico do campo magnético aplicado e larguras de linha de ressonância das Y-hexaferritas de bário

Amostra	H_1 (Oe)	H_2 (Oe)	ΔH (Oe)
Zn_2Y-hexaferrita de bário	763	1421	658
Cu_2Y-hexaferrita de bário	2293	3933	1640
Co_2Y-hexaferrita de bário	2005	4366	2361
ZnCuY-hexaferrita de bário	704	-	-
ZnCoY-hexaferrita de bário	864	-	-
CuCoY-hexaferrita de bário	914	-	-

Braden [95] evidencia que valores elevados de linha de ressonância apontam para materiais com altas perdas magnéticas. Esta característica é altamente desejável para materiais absorvedores de microondas.

Como foi apresentado no item 3.4.9, χ" é diretamente proporcional à potência média absorvida por unidade de volume. Sendo assim, uma curva de FMR que não apresenta o pico correspondente ao campo H_2, perfil este característico das Y-hexaferritas de bário formadas pela substituição simultânea de dois cátions (Figura 63), constituído pela derivada negativa da susceptibilidade magnética imaginária em relação ao campo externo aplicado (- dχ"/dH), possui seus valores de potência de absorção por unidade de volume praticamente constantes e diferente de zero. Ou seja, estes materiais continuam absorvendo microondas a medida que o campo magnético externo aplicado é elevado. Para que isso aconteça, as perdas magnéticas desses materiais devem ser bem elevadas para a freqüência de 9,5 GHz, freqüência esta de operação da cavidade utilizada no equipamento. Desta forma, pode-se atribuir, para estes materiais, valores de ΔH tendendo ao infinito. De forma contrária, as Y-hexaferritas de bário monosubstituídas apresentaram valores de ΔH mensuráveis sendo que a Zn_2Y-hexaferrita de bário, nas condições estudadas, possuiu a menor largura de linha de ressonância.

4.2 - COMPÓSITOS DE Y-HEXAFERRITA DE BÁRIO E RESINA EPOXI

Para o estudo das características elétricas e magnéticas das Y-hexaferrita de bários foram confeccionados compósitos à base de resina epóxi com concentração

percentual em peso de 80:20 (Y-hexaferrita de bário:resina epoxi). Como, as ferritas obtidas por esta técnica possuem uma área superficial elevada, esta foi a concentração máxima de Y-hexaferrita de bário que pôde ser incorporada à matriz polimérica, pois o objetivo foi acrescentar a maior quantidade possível do material absorvedor de microondas, para alcançar a atenuação máxima das ondas eletromagnéticas. Autores como Gregori, Pinhoe Lima, [12,13,96], obtiveram resultados satisfatórios utilizando esta concentração percentual em peso.

Com o intuito de não haver descontinuidades nas medidas dentro da faixa de freqüência estudada, os corpos de prova foram confeccionados rigorosamente dentro dos limites de espessura e com medidas bem próximas às espessuras ideais. A Tabela 13 apresenta os valores limites e ideais das espessuras para a confecção dos corpos de prova poliméricos das Y-hexaferritas de bário calculados por intermédio das Equações apresentadas no item 2.6.3.

Tabela 13 - Valores limites e ideais das espessuras dos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário

Amostra	Esp. Mínima (mm)	Esp. Máxima (mm)	Esp. Ideal (mm)
Zn_2Y-hexaferrita de bário	1,20	6,50	4,20
Cu_2Y-hexaferrita de bário	0,92	5,10	3,20
Co_2Y-hexaferrita de bário	0,94	5,60	3,40
ZnCuY-hexaferrita de bário	1,20	5,20	3,70
ZnCoY-hexaferrita de bário	1,00	6,30	3,70
CuCoY-hexaferrita de bário	0,87	5,60	3,30

4.2.1 – Microscopia eletrônica de varredura

As superfícies de fratura dos compósitos poliméricos das Y-hexaferrita de bário foram documentadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 65 a 70).

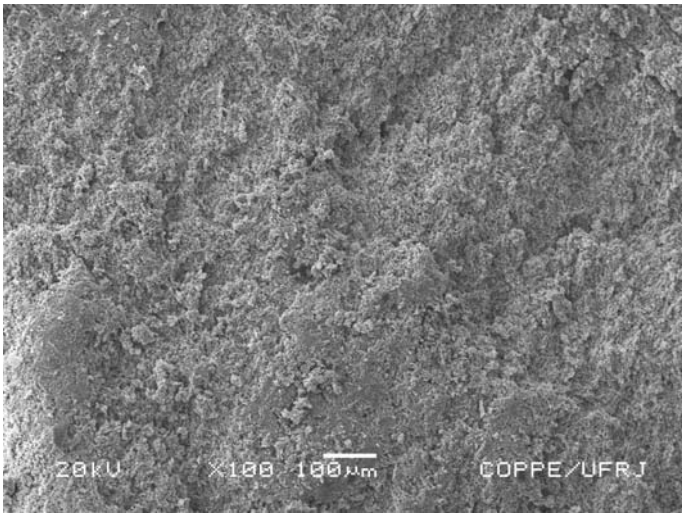


Figura 65 - Fotomicrografia do compósito Zn_2Y-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X

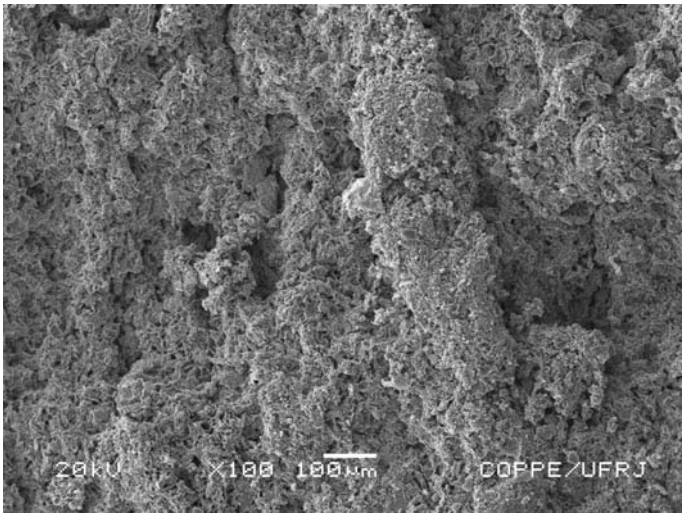


Figura 66 - Fotomicrografia do compósito Cu_2Y-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X

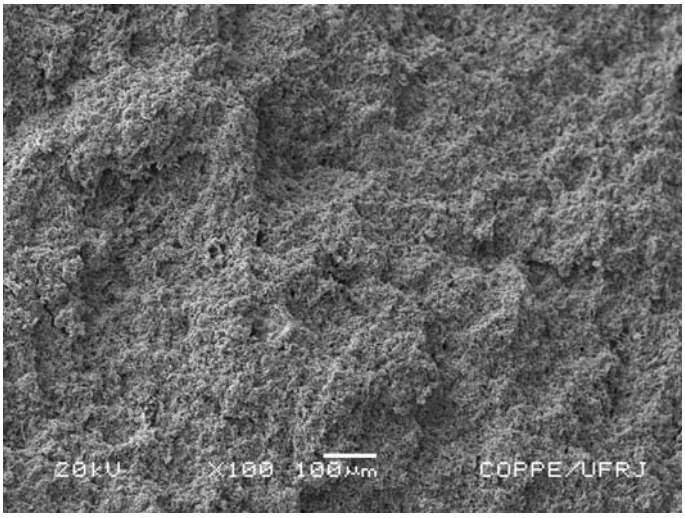


Figura 67 - Fotomicrografia do compósito Co_2Y-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X

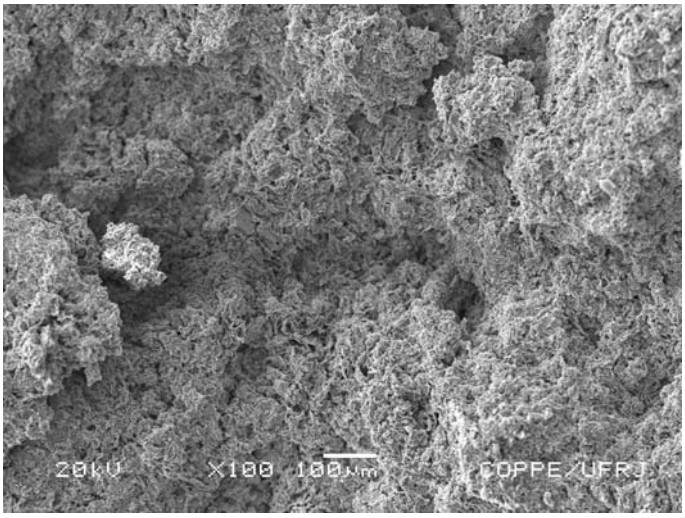


Figura 68 - Fotomicrografia do compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X

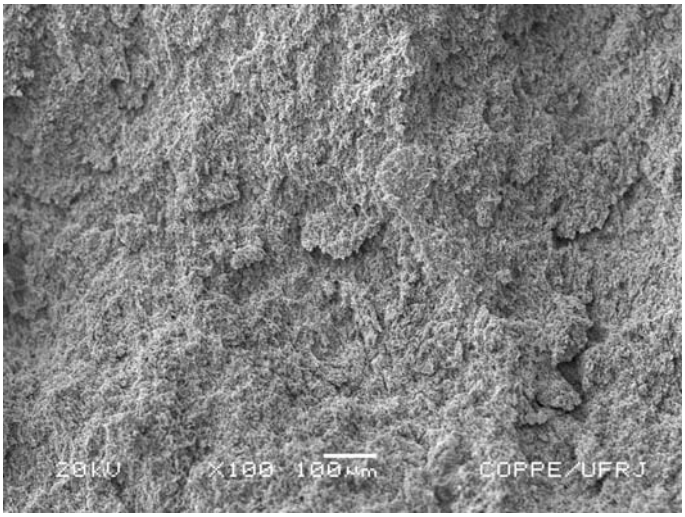


Figura 69 - Fotomicrografia do compósito ZnCoY-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X

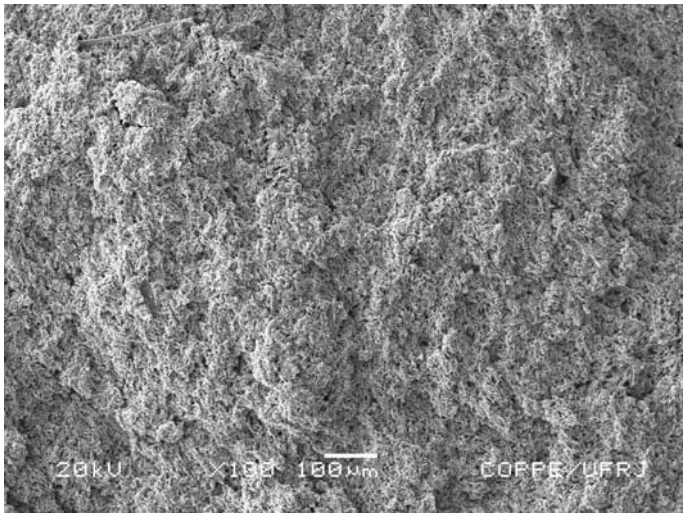


Figura 70 - Fotomicrografia do compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi 80:20 com ampliação de 100 X

Conforme ilustram as fotomicrografias dos compósitos epoxídicos das Y-hexaferritas de bário (Figuras 65 a 70), a introdução da resina epoxi como matriz polimérica possibilitou a incorporação de elevado percentual em peso correspondente a 80% das Y-hexaferritas de bário. Desta forma, a matriz de resina epoxi atuou de forma satisfatória como um meio dispersante para as partículas magnéticas de Y-hexaferritas de bário, que apresentam elevada tendência à formação de aglomerados. Pode ser observada uma distribuição homogênea com elevada porosidade característica dos materiais obtidos pelo processo de combustão do gel de citrato.

4.2.2 - Permissividade complexa na banda X

Os compósitos de Y-hexaferrita de bário:resina epoxi (80:20, % em peso) foram avaliados quanto à propriedade elétrica de permissividade na faixa de freqüência de 8,2 a 12,4 GHz (banda X), conforme ilustram as Figuras de 71 a 76.

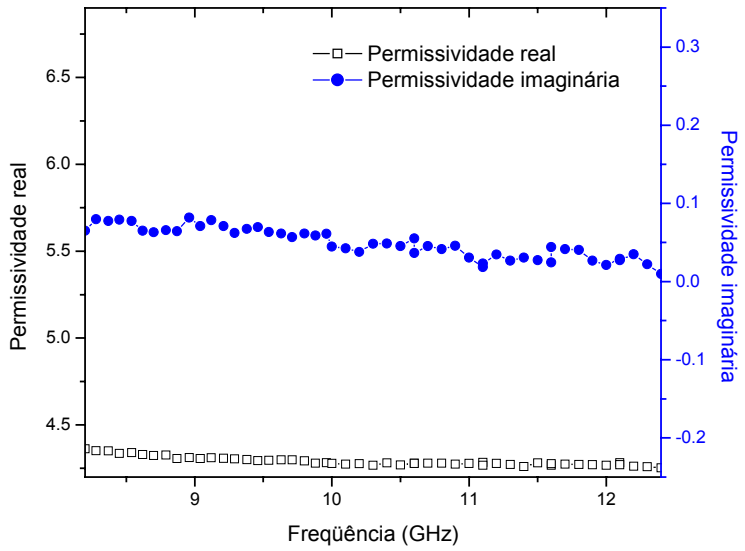


Figura 71 - Permissividade real e imaginária da Zn_2Y-hexaferrita de bário

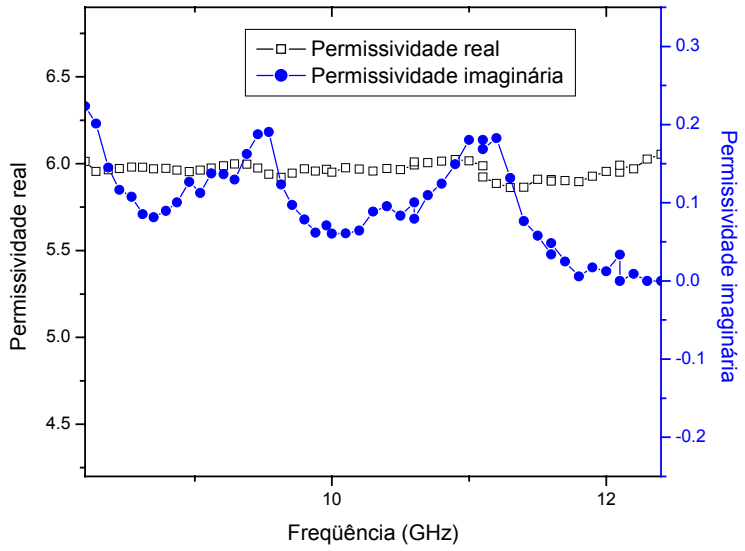


Figura 72 - Permissividade real e imaginária da Cu_2Y-hexaferrita de bário

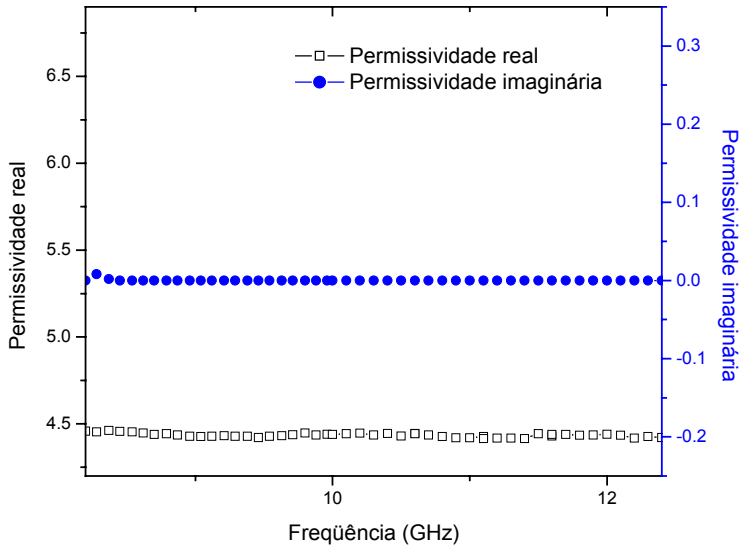


Figura 73 - Permissividade real e imaginária da Co_2Y-hexaferrita de bário

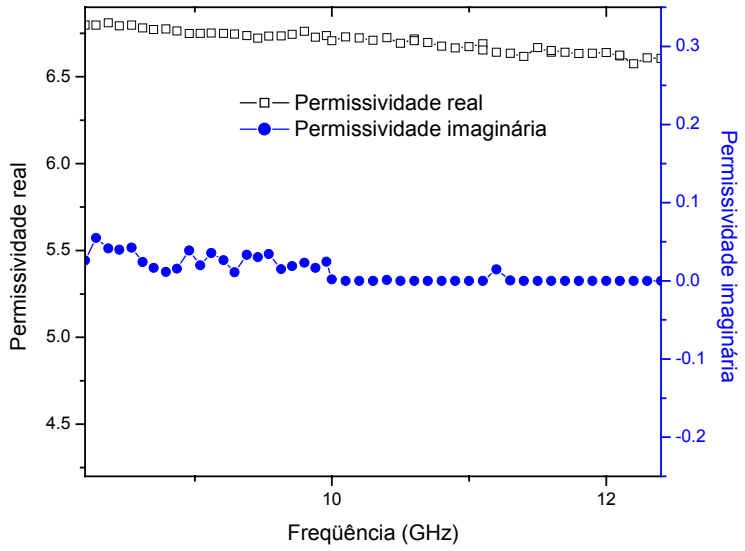


Figura 74 - Permissividade real e imaginária da ZnCuY-hexaferrita de bário

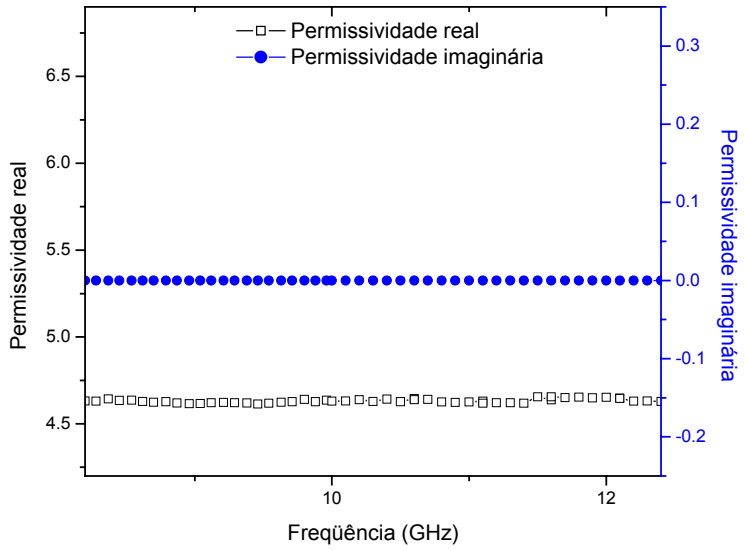


Figura 75 - Permissividade real e imaginária da ZnCoY-hexaferrita de bário

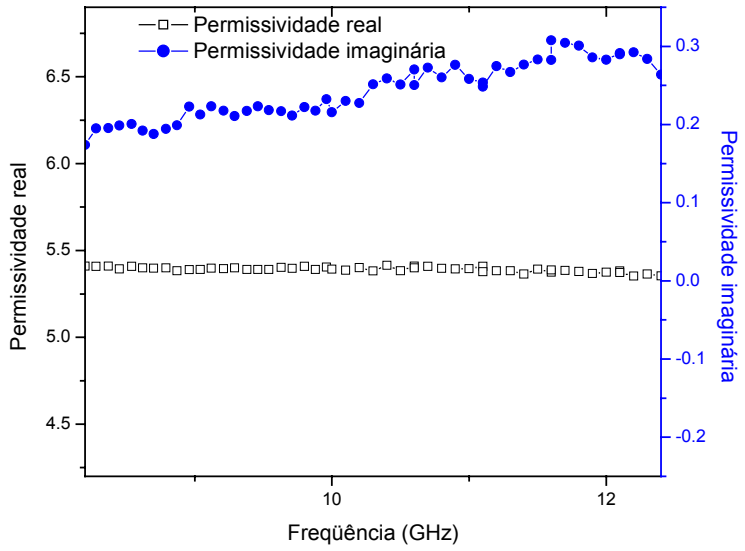


Figura 76 - Permissividade real e imaginária da CuCoY-hexaferrita de bário

A parte real da permissividade complexa, também chamada de constante dielétrica, está relacionada com o armazenamento de energia elétrica e a parte imaginária com a sua dissipação.

Para os compósitos à base dos elementos químicos Zn e Co, os valores referentes às partes real (ε`) e imaginária (ε``) da permissividade complexa permaneceram praticamente constantes, para toda a faixa de freqüência analisada. Tal comportamento não foi observado para os compósitos à base do elemento Cu, pois a substituição parcial e total por este elemento químico resultou em variação das propriedades elétricas, devido ao seu caráter mais condutivo, em relação aos elementos Zn e Co. A combinação dos elementos Zn e Cu na ZnCuY-hexaferrita de bário resultou na obtenção de valores mais elevados de ε`. Deste modo, a adição do elemento Cu, aumentou o poder de armazenamento de energia elétrica dos compósitos poliméricos, de forma mais acentuada para o compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epóxi.

O compósito polimérico que apresentou o maior valor de permissividade imaginária foi o CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi.

4.2.3 - Permeabilidade complexa na banda X

As Figuras de 77 a 82 apresentam os gráficos da permeabilidade complexa dos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário. De forma análoga à permissividade complexa, a parte real da permeabilidade complexa, está relacionada com o armazenamento de energia magnética e sua parte imaginária com a dissipação desta energia.

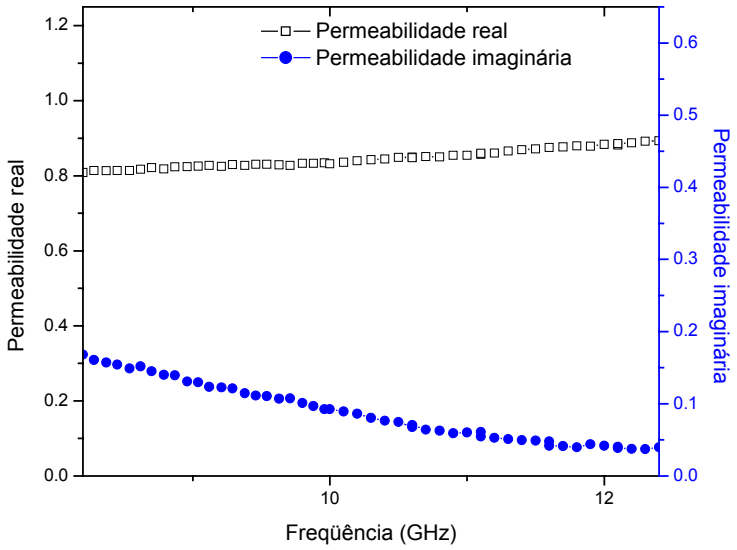


Figura 77 - Permeabilidade real e imaginária da Zn_2Y-hexaferrita de bário

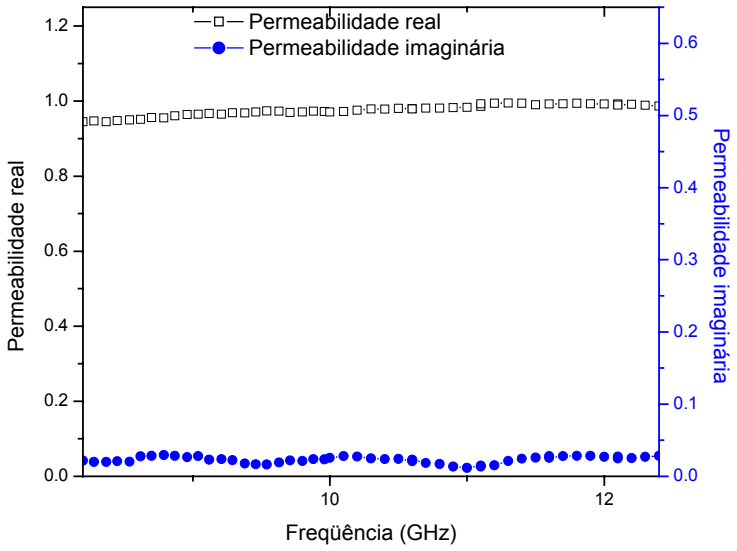


Figura 78 - Permeabilidade real e imaginária da Cu_2Y-hexaferrita de bário

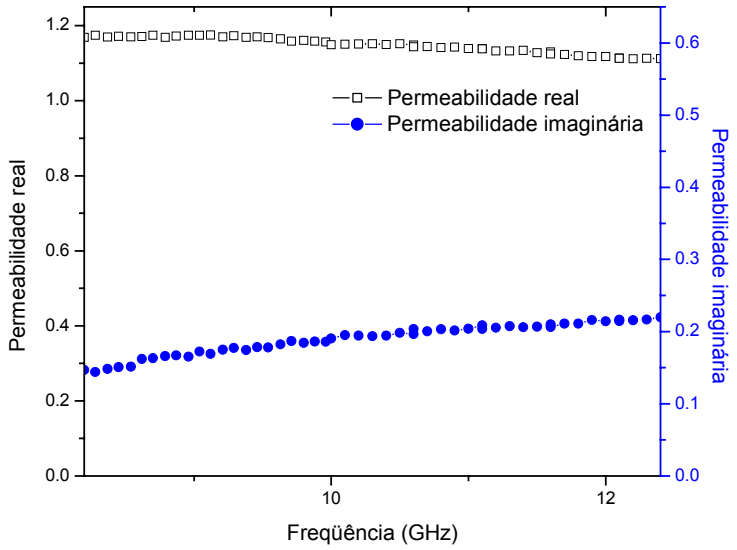


Figura 79 - Permeabilidade real e imaginária da Co_2Y-hexaferrita de bário

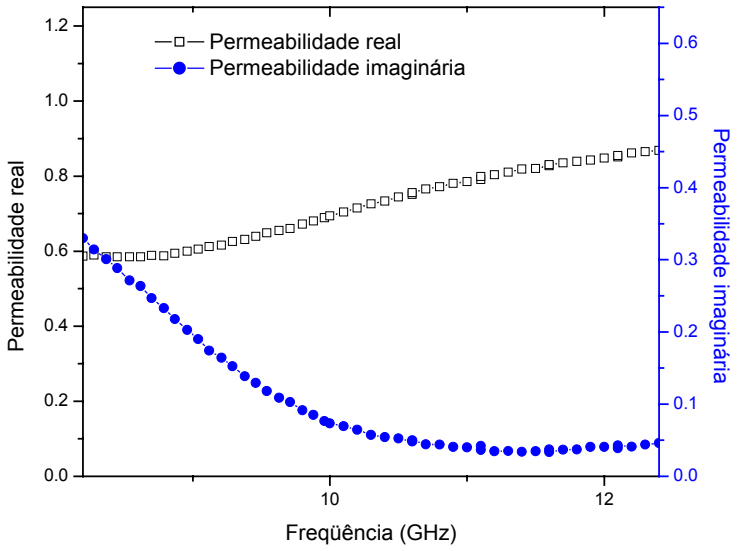


Figura 80 - Permeabilidade real e imaginária da ZnCuY-hexaferrita de bário

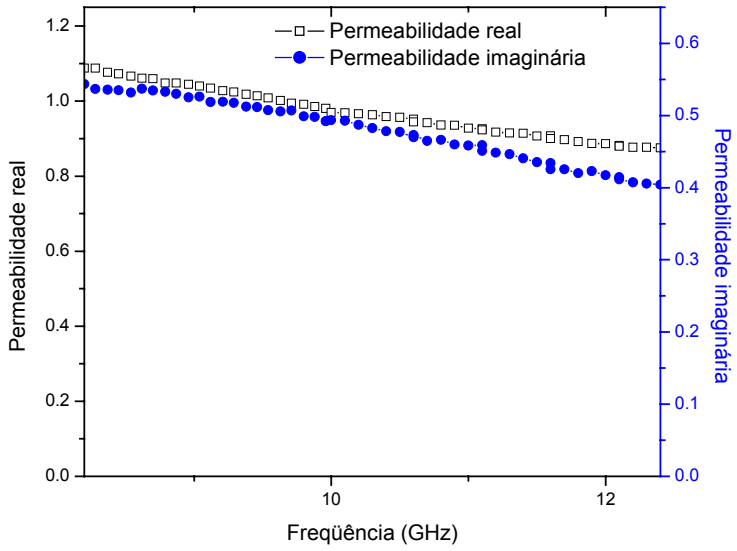


Figura 81 - Permeabilidade real e imaginária da ZnCoY-hexaferrita de bário

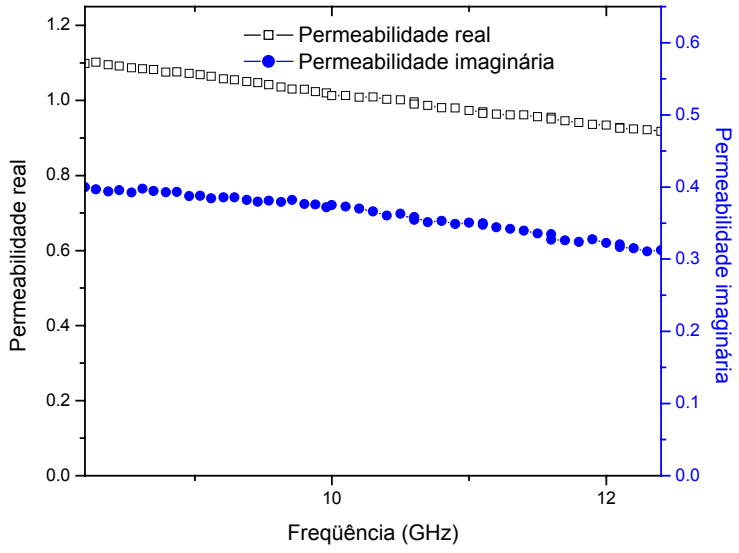


Figura 82 - Permeabilidade real e imaginária da CuCoY-hexaferrita de bário

Os compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário contendo o cátion Co^{2+} possuem comportamento próximo do linear com um pequeno decaimento nos valores de permeabilidade real, com o aumento da freqüência da onda eletromagnética. Estes compósitos possuem maiores valores de permeabilidade real até a freqüência de

aproximadamente 10 GHz sendo que o compósito CoY-hexaferrita de bário:epóxi possui valores mais elevados em toda a faixa de freqüência estudada. Segundo Naito [97], a permeabilidade complexa pode apresentar dispersão do tipo relaxação ou ressonância. Na relaxação, a parte real da permeabilidade é inicialmente alta e decai lentamente com o aumento da freqüência. A relaxação da magnetização está relacionada com o amortecimento da precessão do spin durante o movimento da parede magnética. Quanto maior o amortecimento da precessão, maior será a perda magnética na ferrita e maior será a absorção de microondas [98]. Globus [99] afirma que mesmo no mecanismo de ressonância há contribuição da relaxação. Para a ZnCuY-hexaferrita de bário é possível verificar a existência de um pico de ressonância próximo à banda X, que se manifesta na parte imaginária (Figura 80) da permeabilidade complexa, indicando a possibilidade de existência de um pico de absorção de microondas em uma determinada espessura, na faixa de freqüência estudada.

As curvas de permeabilidade complexa dos compósitos de Zn_2Y-hexaferrita de bário:epóxi e Cu_2Y-hexaferrita de bário:epóxi apresentaram discreta elevação do valor de permeabilidade real com o aumento da freqüência. Não foi possível observar o fenômeno de ressonância para estes materiais.

Observa-se, por intermédio das Figuras 77 e 82, que os maiores valores de permeabilidade imaginária foram encontrados para os compósitos de Y-hexaferrita de bário:epóxi que contêm o cátion Co^{2+}, para quase toda faixa de freqüência estudada.

4.2.4 - Fator de dissipação dielétrica (tan δ_ε)

O fator de dissipação dielétrica (tan δ_ε), também conhecido como tangente de perda dielétrica, caracteriza o potencial de perda ôhmica de energia que está relacionada à condutividade do material e da corrente de deslocamento em função da freqüência [74]. É o resultado da relação entre os valores de permissividade imaginária/permissividade real. A Figura 83 mostra os gráficos do fator de dissipação dielétrica em função da freqüência para os compósitos poliméricos de Y-hexaferritas de bário:epóxi.

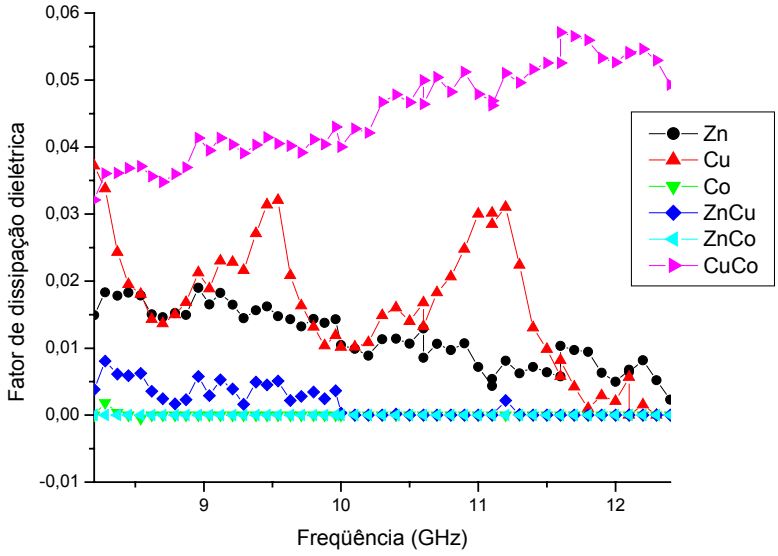


Figura 83: Curvas do fator de dissipação dielétrica em função da freqüência

O compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi apresentou a maior perda dielétrica com valores superiores a 0,03. De uma maneira geral, os compósitos contendo Cu apresentaram maiores valores para a tan δ_ε. Todos os valores do fator de dissipação dielétrica foram inferiores a 0,06 isto é, bem próximos de zero, indicando que a contribuição dielétrica do material para atenuação da onda eletromagnética não é muito

significativa. Isto será comprovado por intermédio do estudo da energia absorvida pelos compósitos poliméricos (item 4.2.6).

4.2.5 - Fator de dissipação magnética (tan δ_μ)

O fator de dissipação magnética (tan δ_μ), também conhecido como tangente de perda magnética, caracteriza as perdas em decorrência dos mecanismos de absorção devido ao alinhamento e rotação de spins de magnetização dentro dos domínios do material [100]. As curvas de tan δ_μ em função da freqüência para os compósitos de Y-hexaferrita de bário:epóxi são ilustradas pela Figura 84.

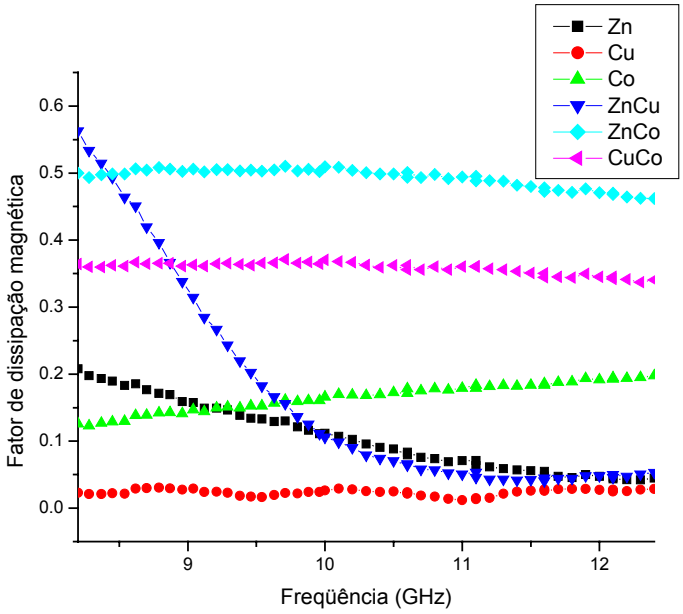


Figura 84 - Curvas do fator de dissipação magnética em função da freqüência

Os valores do fator de dissipação magnética para a ZnCuY-hexaferrita de bário diminuem com o aumento da freqüência até aproximadamente 11 GHz, permanecendo constante a partir deste valor. A ZnCoY-hexaferrita de bário apresenta valores constantes e elevados ao longo da faixa de freqüência analisada. De uma forma geral,

observa-se que os valores mais baixos para os fatores de dissipação magnética correspondem às Y-hexaferritas de bário constituídas por um único elemento substituinte (Zn_2Y, Cu_2Y e Co_2Y-hexaferrita de bário).

4.2.6 - Energia absorvida

A onda eletromagnética interage fundamentalmente com o material conforme a Equação 21:

$$E_i = E_t + E_r + E_a + E_d \qquad (21)$$

onde :

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

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

E_r = Energia refletida, que representa a parcela da energia que é refletida pelo material;

E_a = Energia absorvida, que representa a parcela da energia que é atenuada pelo material.

E_d = Energia dissipada, que representa a parcela da energia que é dissipada no meio ambiente no caminho entre a fonte e o detector da onda eletromagnética. Esta parcela é considerada desprezível para efeito de cálculo.

A energia absorvida é a componente que é convertida em energia térmica devido às propriedades dielétricas e magnéticas do material [74]. A energia absorvida é uma propriedade intrínseca do material que está relacionada com sua perda dielétrica e magnética [101].

A Figura 85 evidencia a quantidade de energia absorvida pelos compósitos de Y-hexaferrita de bário:epoxi para a faixa de freqüência de 8,2 a 12,4 GHz.

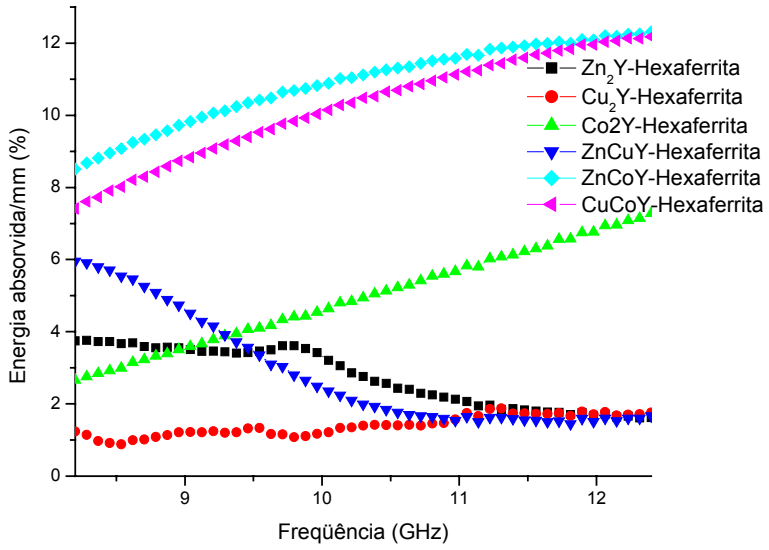


Figura 85 - Energia absorvida pelos compósitos de Y-hexaferrita de bário:epoxi

Observa-se que o perfil das curvas de energia absorvida dos compósitos de Y-hexaferrita de bário:epoxi é bem próximo ao das curvas de dissipação magnética, evidenciando sua maior contribuição para a energia absorvida dos materiais estudados. Pereira [74] afirmam que a energia absorvida é a componente da energia da onda eletromagnética que sofre conversão para energia térmica devido as propriedades magnéticas e dielétricas do material. Nohara [101], afirma que a energia absorvida está relacionada com a absorção intrínseca do material isto é, depende da tan $\delta\mu$ e da tan δ_{ε}. Observa-se que os compósitos de ZnCoY-hexaferrita de bário:epoxi e CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi possuem valores elevados em toda a faixa de freqüência. Observa-se também o caráter ressonante do compósito de ZnCuY-hexaferrita de bário:epoxi, que se manifesta entre 8,0 a 9,0 GHz. De forma sumária, os compósitos que apresentaram os valores mais elevados de energia absorvida deverão apresentar o melhor desempenho como RAM.

4.2.7 - Medidas de Refletividade para os compósitos de Y-hexaferritas de bário:epoxi

O desempenho como material absorvedor de microondas (RAM) pode ser explicado pelas alterações nos valores dos fatores de dissipação dielétrica (tan δ_{ε}.) e magnética (tan δ_{μ}). A Figura 86 mostra o resultado das análises de refletividade do compósito polimérico da Zn_2Y-hexaferrita de bário.

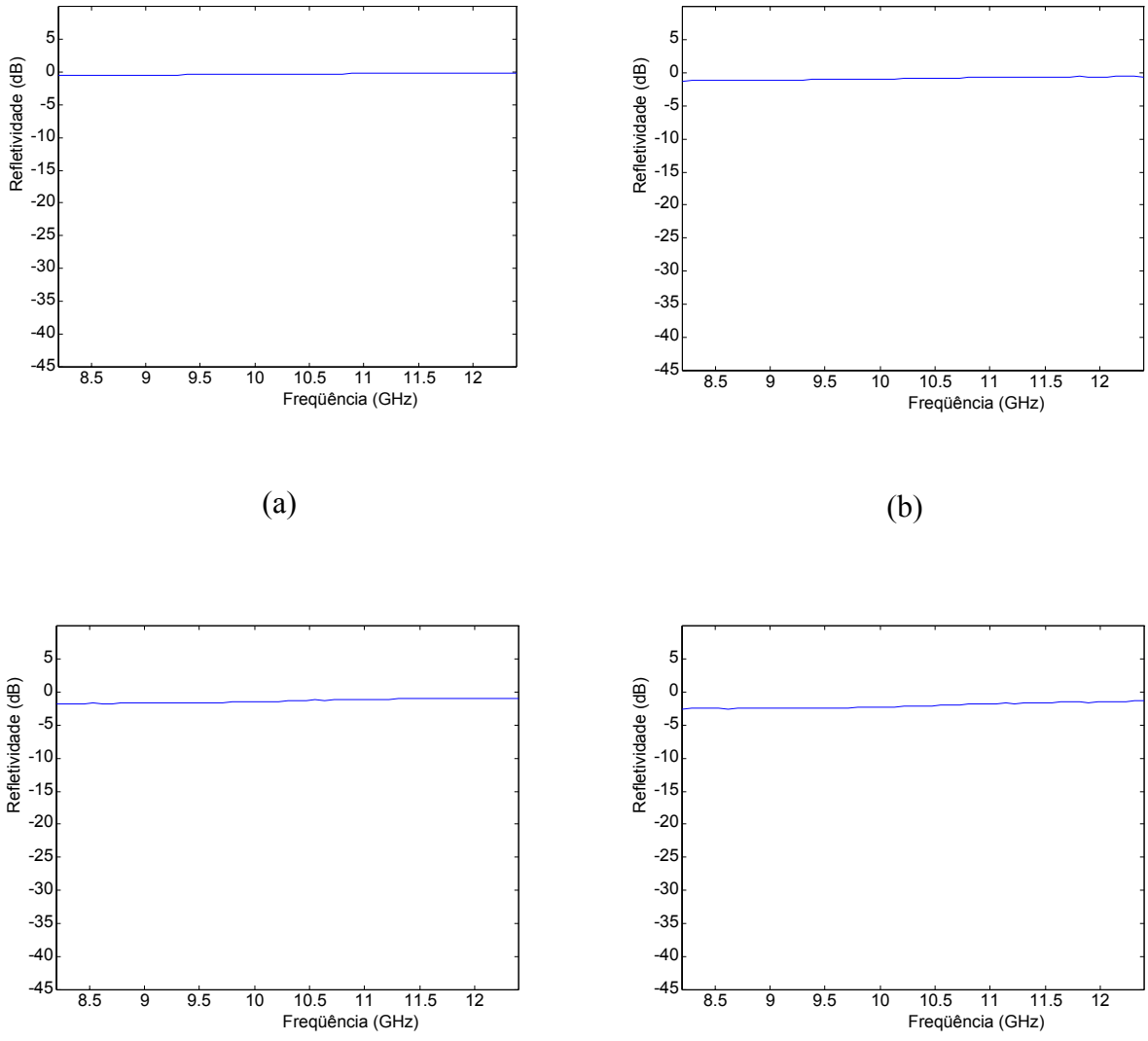
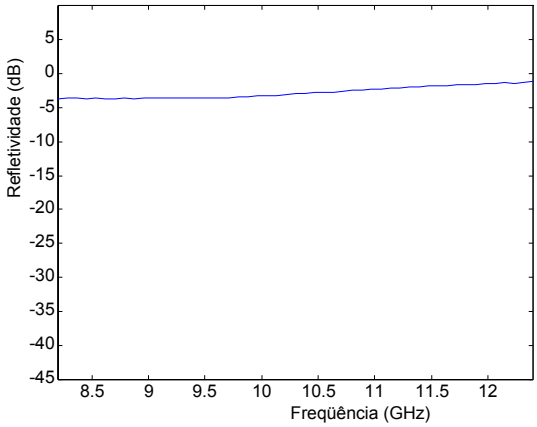
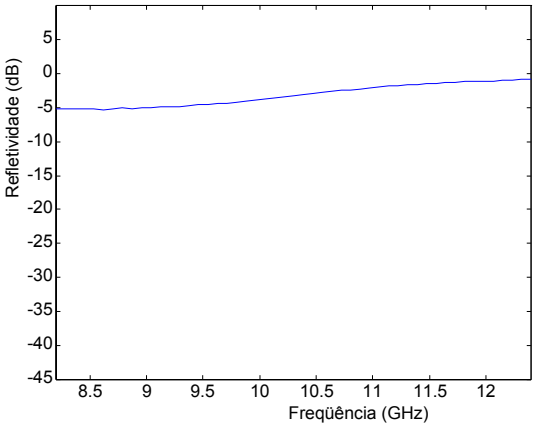


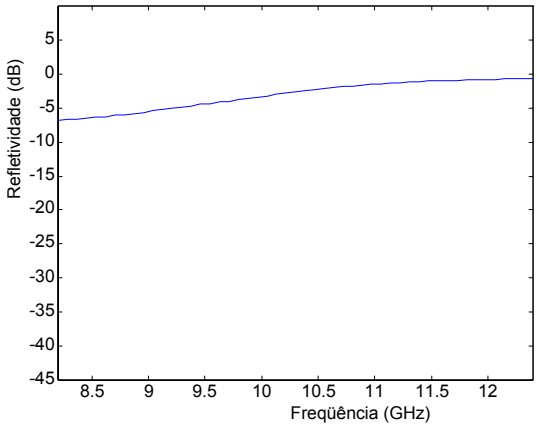
Figura 86 - Curvas de refletividade da Zn_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm



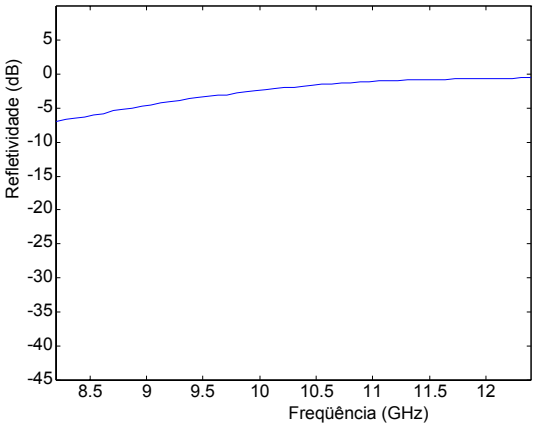
(e)



(f)

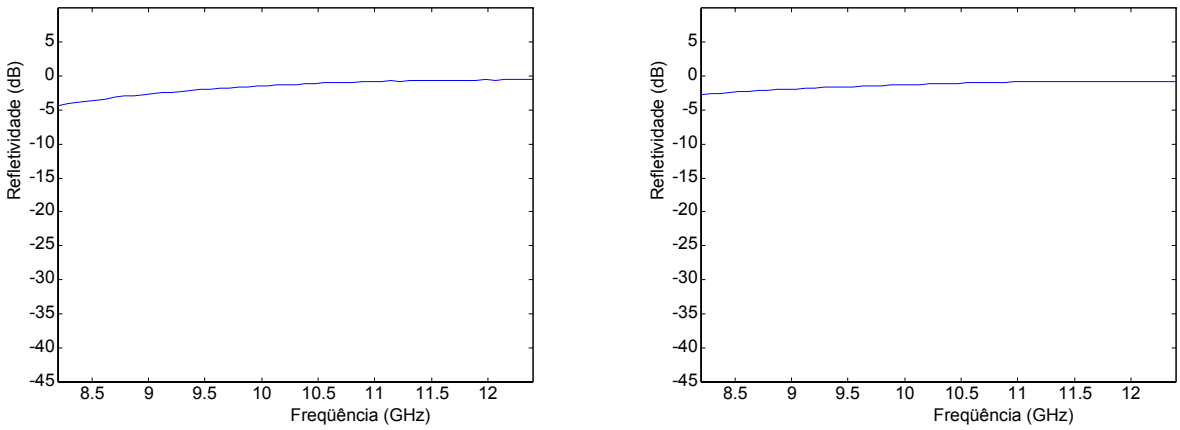


(g)



(h)

Figura 86 - Curvas de refletividade da Zn_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)



(i) (j)

Figura 86 - Curvas de refletividade da Zn_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)

Pelo perfil das curvas de refletividade da Zn_2Y-hexaferrita de bário observa-se uma pequena tendência de maior atenuação das ondas eletromagnéticas, em freqüências próximas e inferiores a 8,2 GHz. Esse mesmo comportamento foi observado nas curvas do fator de dissipação magnética e energia absorvida (Figuras 77 e 78), evidenciando que esta maior atenuação se deve as maiores perdas magnéticas e aos maiores valores de energia absorvida. O mau desempenho deste compósito como RAM pode ser atribuído aos baixos valores de tan δ_μ (entre 0,05 e 0,2) e ainda mais baixos valores de tan δ_ε (0,01 a 0,02).

A Figura 87 mostra o resultado das análises de refletividade do compósito polimérico da Cu_2Y-hexaferrita de bário.

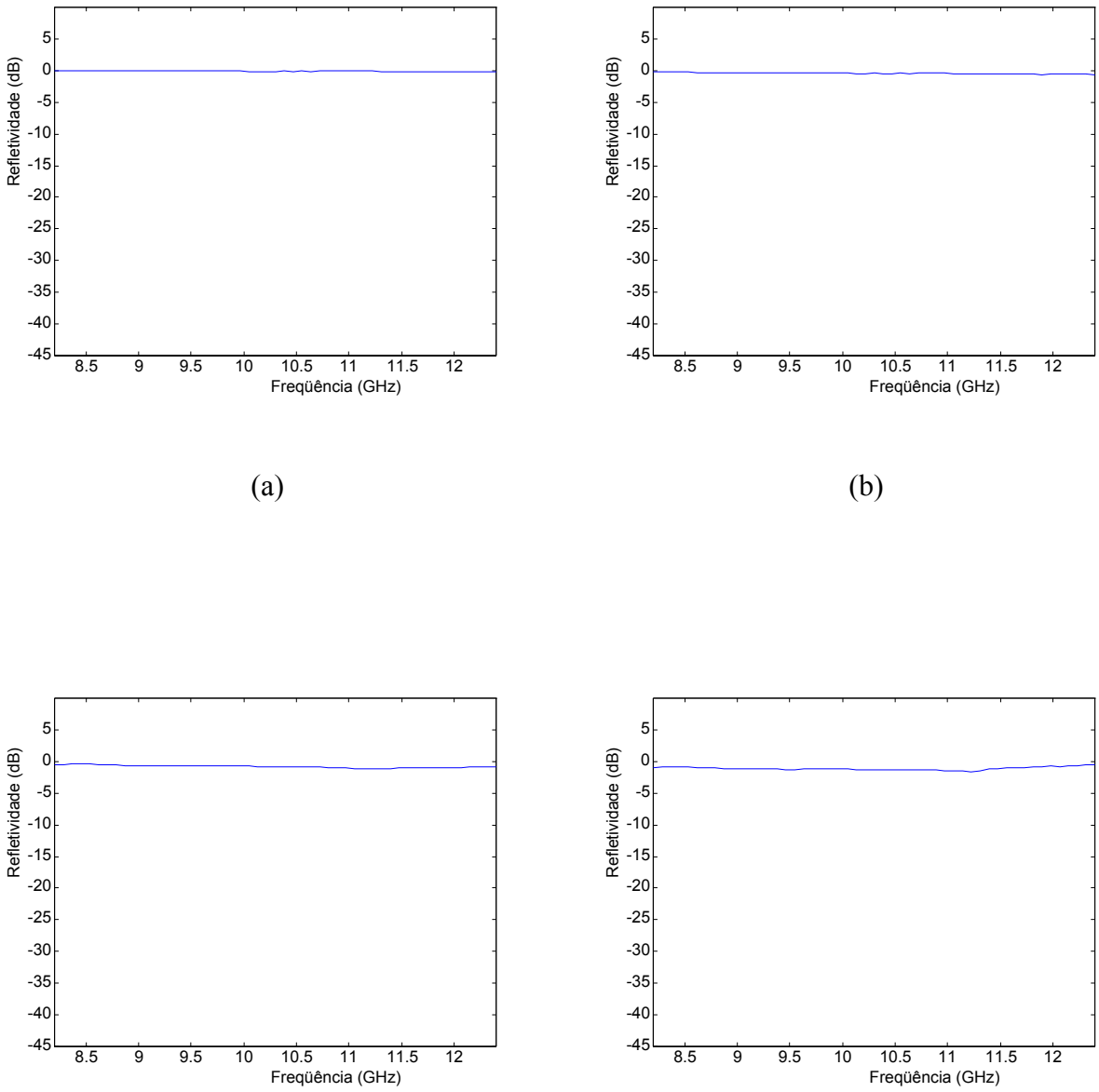
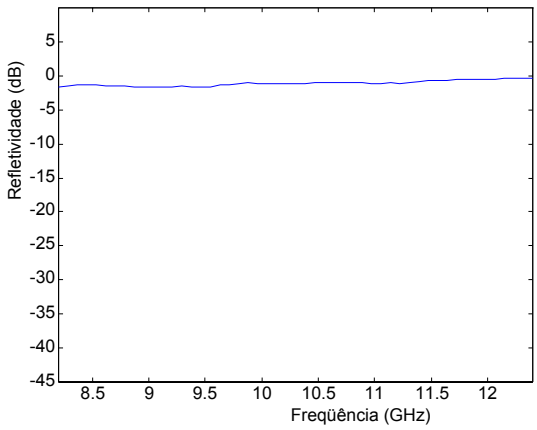
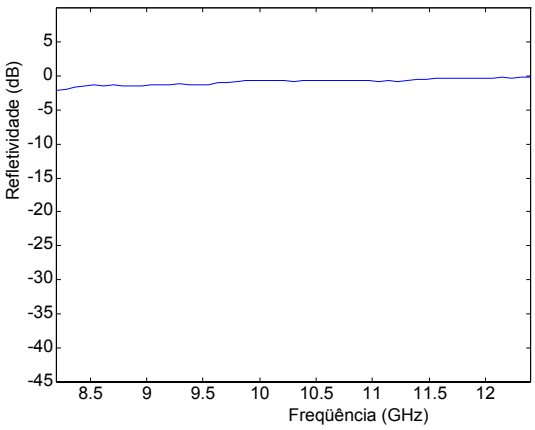


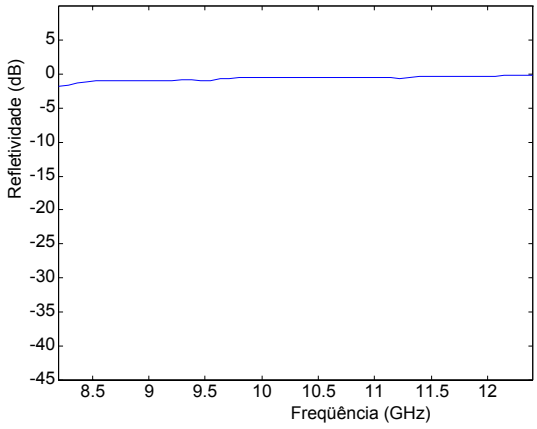
Figura 87 - Curvas de refletividade da Cu_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm



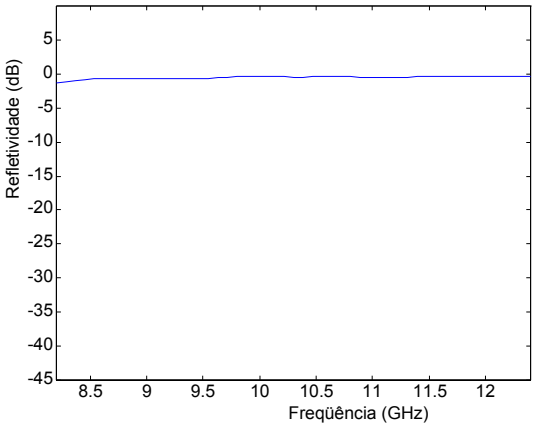
(e)



(f)

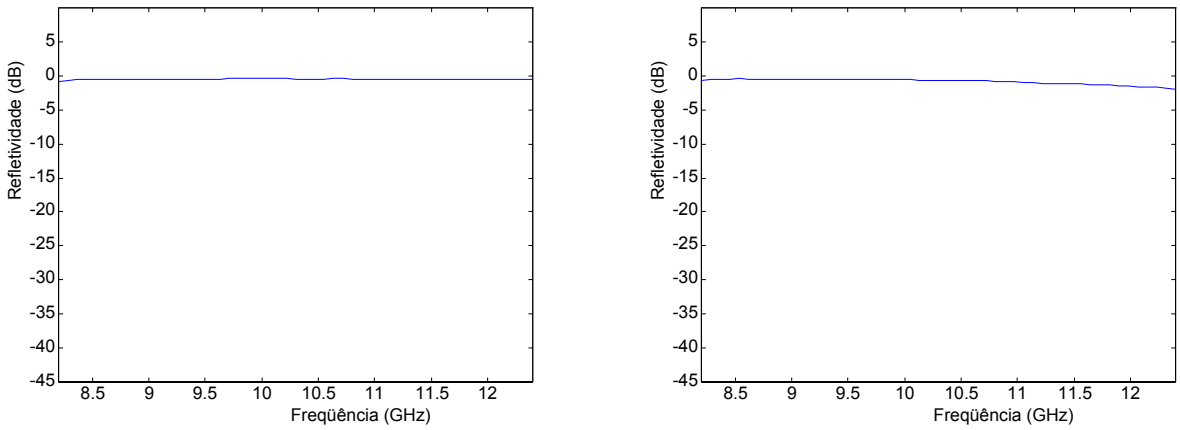


(g)



(h)

Figura 87 - Curvas de refletividade da Cu_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)



(i) (j)

Figura 87 - Curvas de refletividade da Cu_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)

Pelas curvas apresentadas na Figura 80, observa-se que, nesta faixa de freqüência, o compósito de Cu_2Y-hexaferrita de bário:epóxi praticamente não atenuou as ondas eletromagnéticas. Os mais baixos valores de tan δ_μ em torno de 0,025 e de tan δ_e (entre 0,015 e 0,035) vem corroborar tais resultados. Verifica-se, por intermédio da curva de absorção deste material, que este possui os mais baixos valores de energia absorvida por milímetro de material corroborando os resultados de refletividade.

A Figura 88 mostra o resultado das análises de refletividade do compósito polimérico da Co_2Y-hexaferrita de bário.

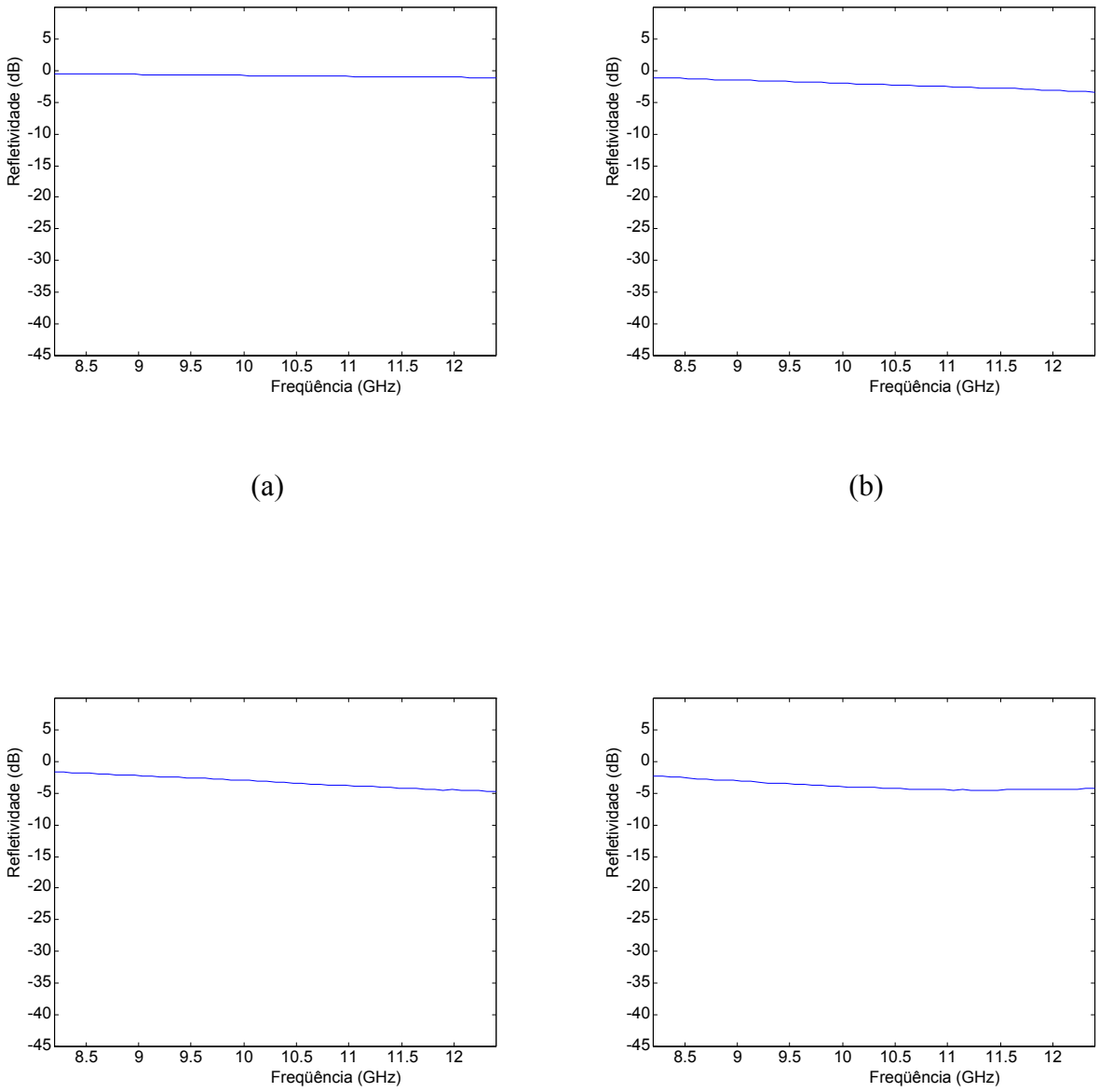
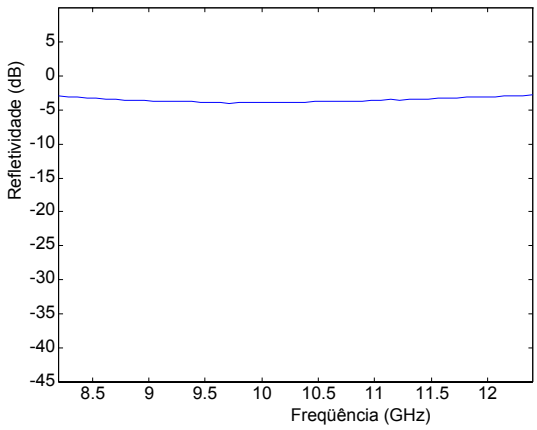
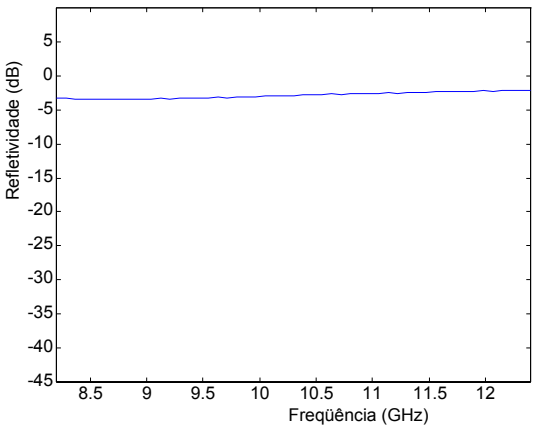


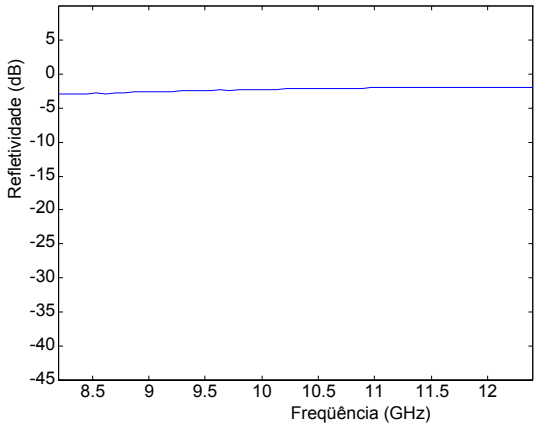
Figura 88 - Curvas de refletividade da Co_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm



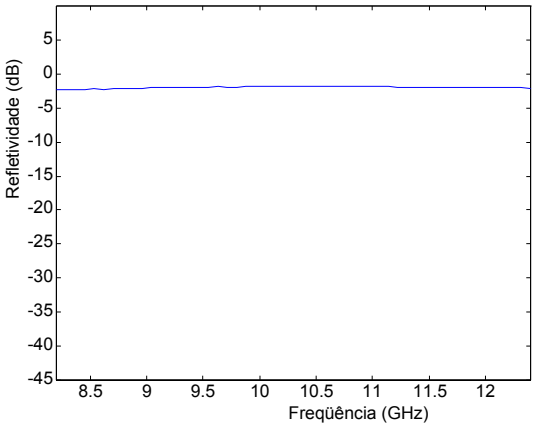
(e)



(f)

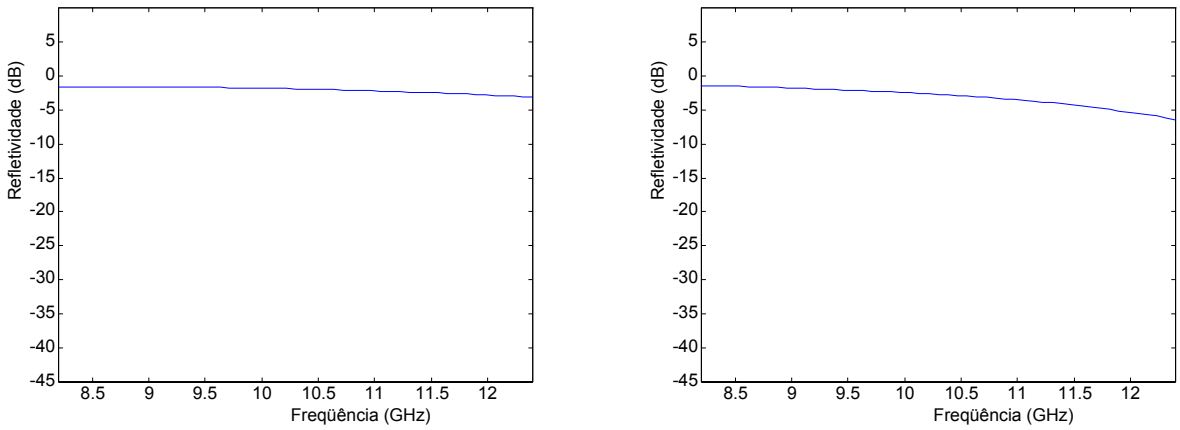


(g)



(h)

Figura 88 - Curvas de refletividade da Co_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)



(i) (j)

Figura 88 - Curvas de refletividade da Co_2Y-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)

Verifica-se uma pequena tendência do compósito de Co_2Y-hexaferrita de bário:epóxi em absorver microondas em freqüências superiores a 12,4 GHz, evidenciada pelo aumento gradativo dos valores de tan δ_μ. Dentre os demais compósitos contendo um único elemento substituinte, esse apresentou os menores valores para a tan δ_ε em função da freqüência.

A Figura 89 mostra o resultado das análises de refletividade do compósito polimérico da ZnCuY-hexaferrita de bário.

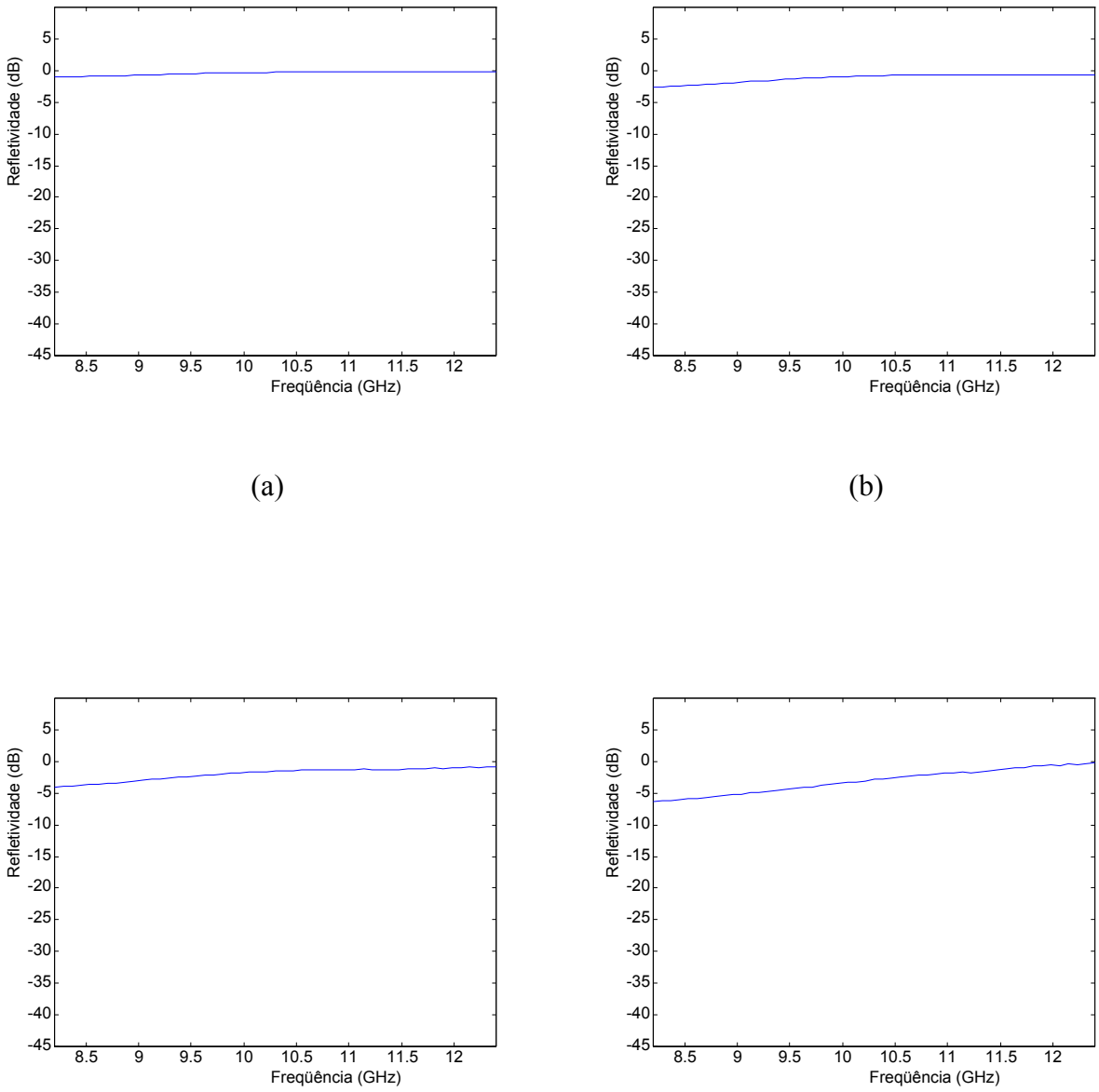
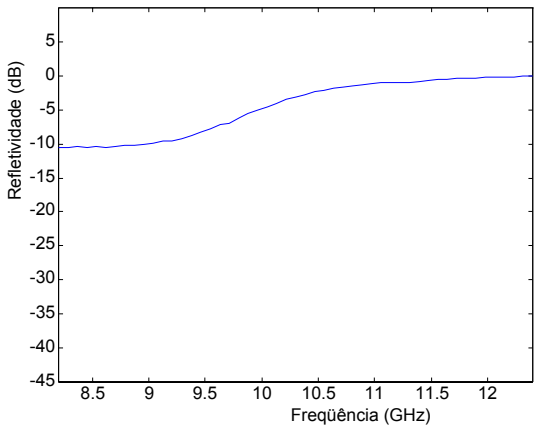
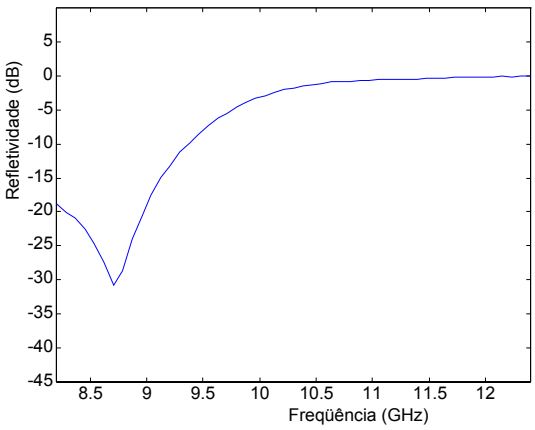


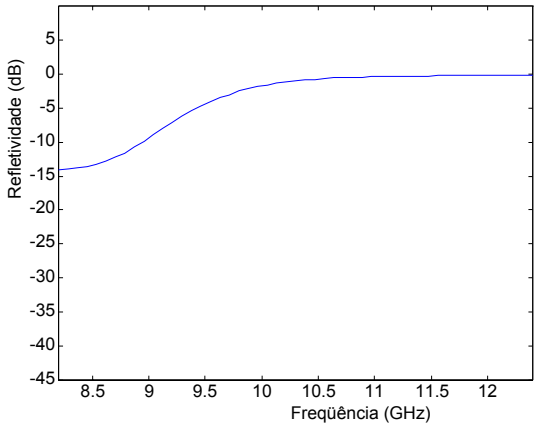
Figura 89 - Curvas de refletividade da ZnCuY-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm



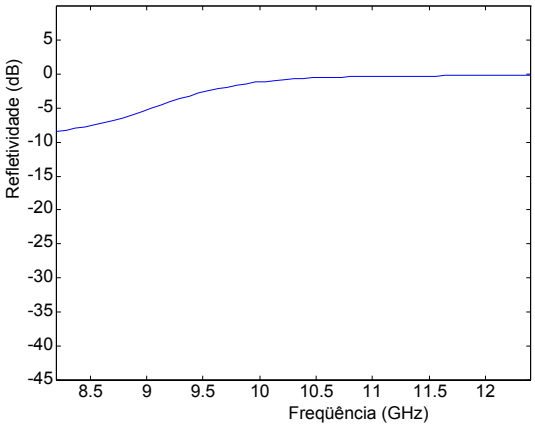
(e)



(f)

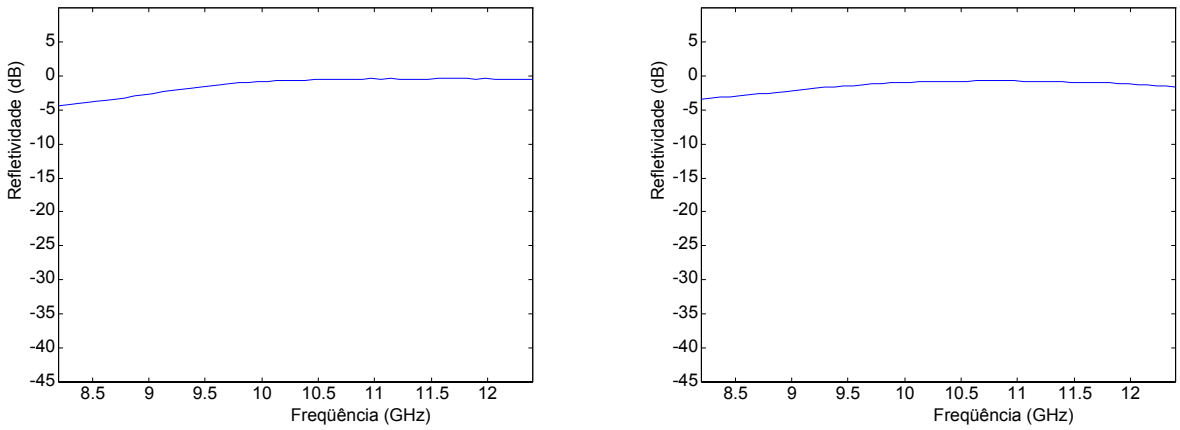


(g)



(h)

Figura 89 - Curvas de refletividade da ZnCuY-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)



(i) (j)

Figura 89 - Curvas de refletividade da ZnCuY-hexaferrita de bário obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)

Este compósito polimérico com espessura de 4,0 mm foi o único que apresentou curva de refletividade com freqüência de ressonância na faixa de freqüência de 8,2 a 9,0 GHz, evidenciada pelos elevados valores da parte imaginária (μ" com valores de 0,4 a 0,6) da permeabilidade complexa, com posterior queda.

A Figura 90 mostra o resultado das análises de refletividade do compósito polimérico da ZnCoY-hexaferrita de bário.

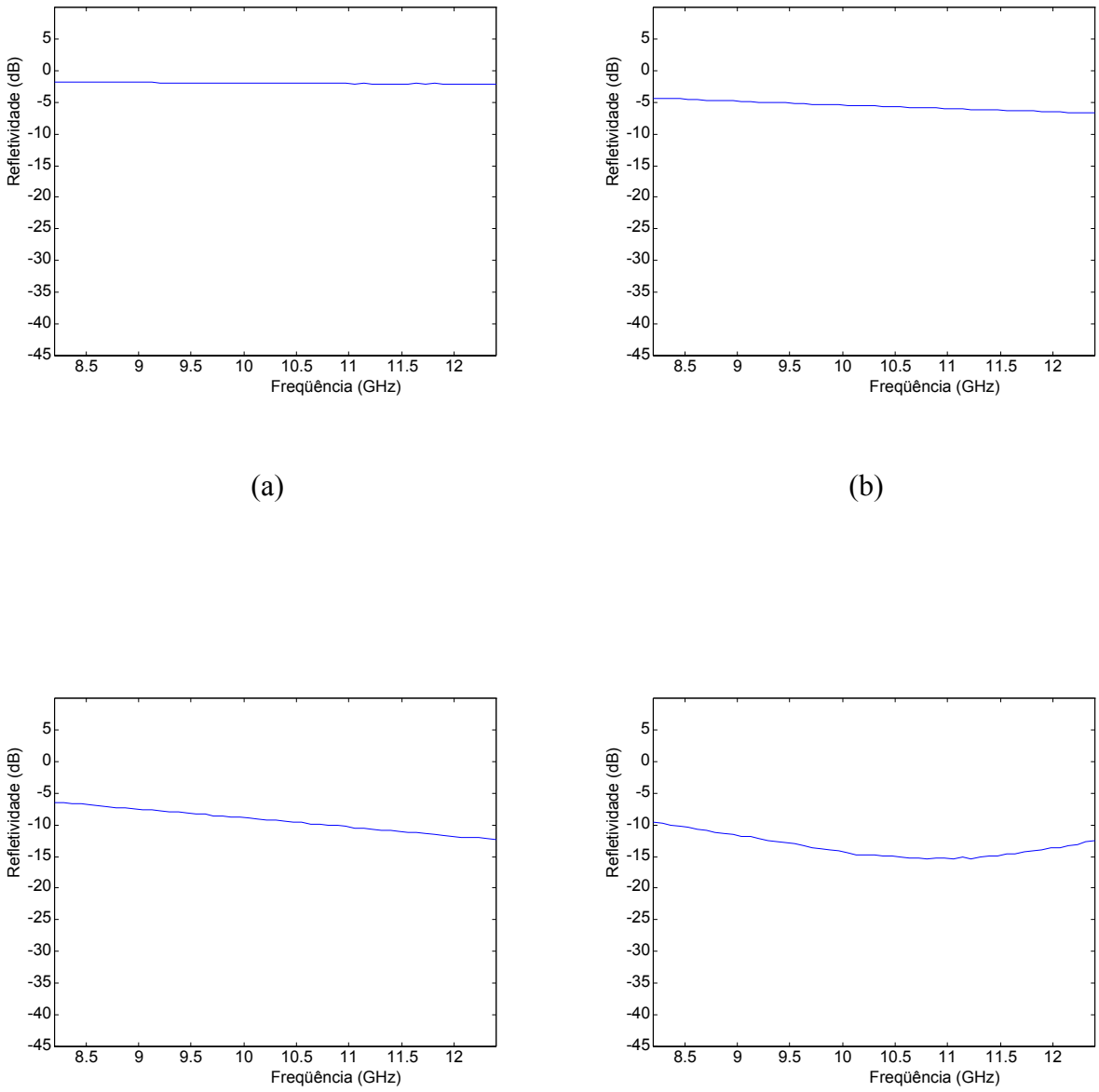
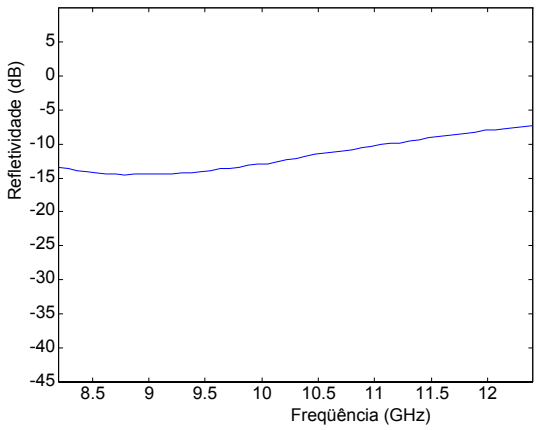
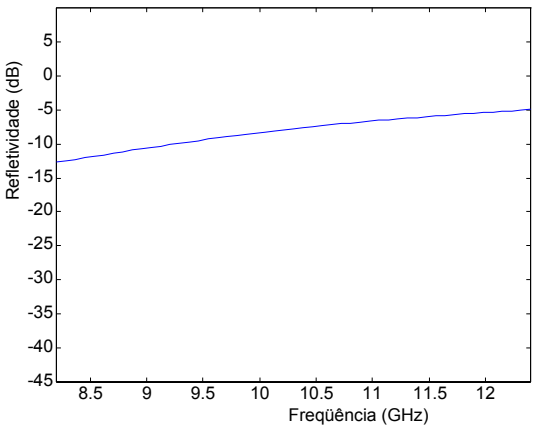


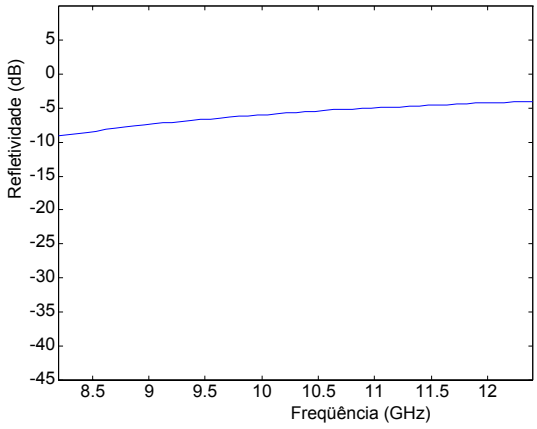
Figura 90 - Curvas de Refletividade da ZnCoY-hexaferrita de bário obtidas na banda com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm



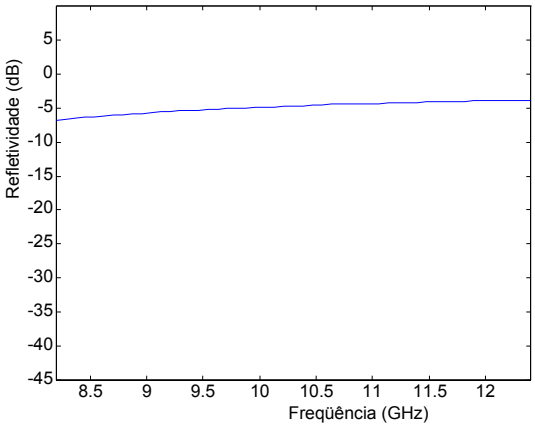
(e)



(f)

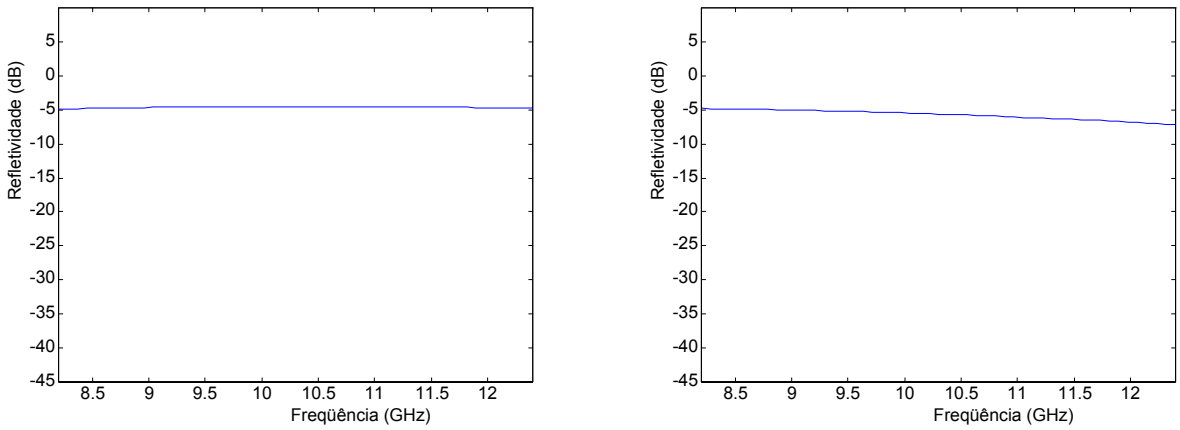


(g)



(h)

Figura 90 - Curvas de Refletividade da ZnCoY-hexaferrita de bário obtidas na banda com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)



(i) (j)

Figura 90 - Curvas de Refletividade da ZnCoY-hexaferrita de bário obtidas na banda com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)

Observa-se que a curva da permeabilidade complexa deste compósito (Figura 74), não apresentou indício de freqüência de ressonância. Este compósito foi o que apresentou os maiores valores para a tan δ_{μ}, em torno de 0,5 para toda a faixa de freqüência analisada. Desta forma, este compósito apresentou característica de absorção de microondas do tipo banda larga, pois apresenta redução de reflexão para um ampla faixa de freqüência. Observou-se que a dispersão da permeabilidade é do tipo relaxação o que contribuiu para uma absorção ao longo de uma ampla faixa de freqüência.

A Figura 91 mostra o resultado das análises de refletividade do compósito polimérico da CuCoY-hexaferrita de bário.

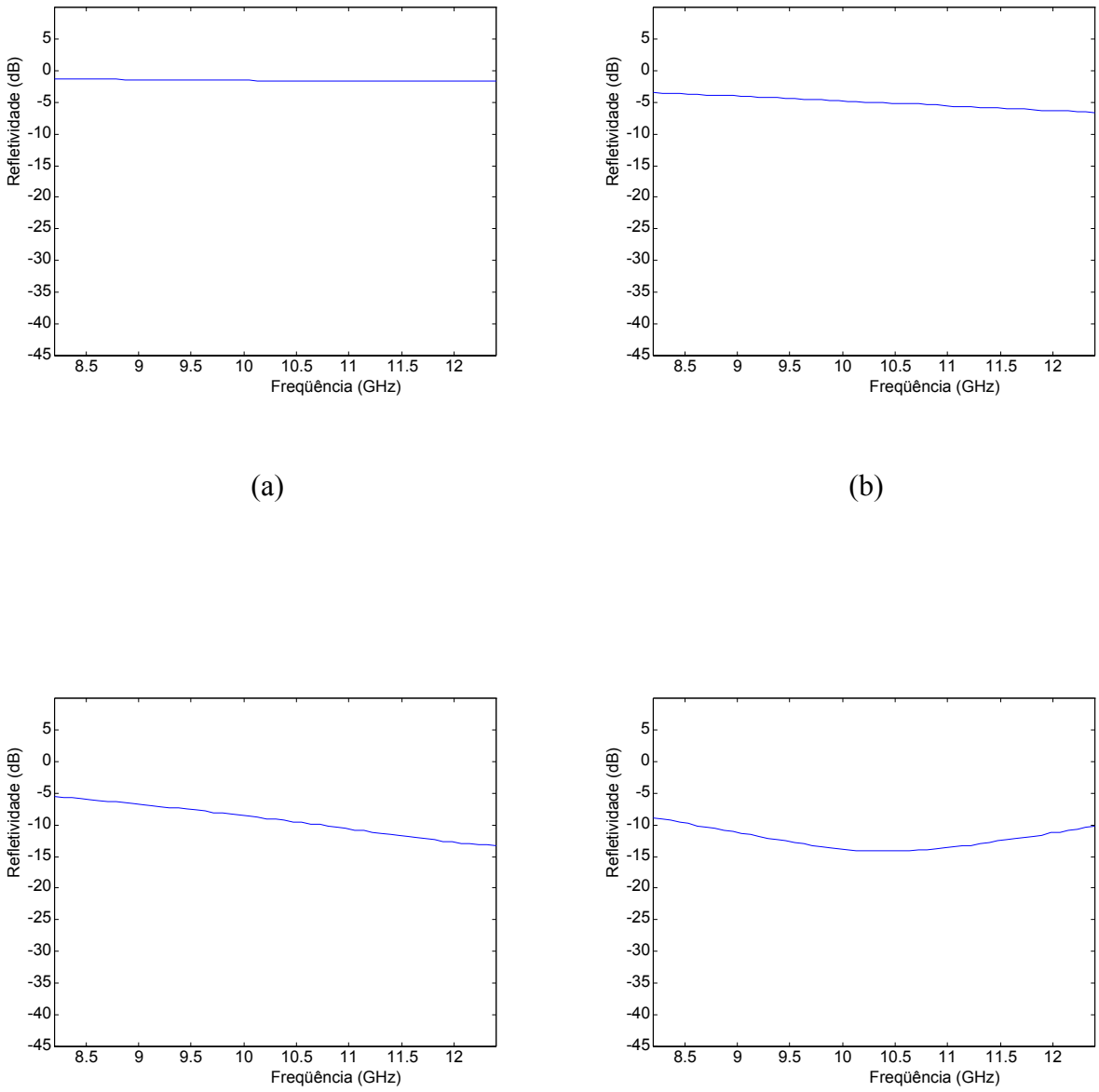
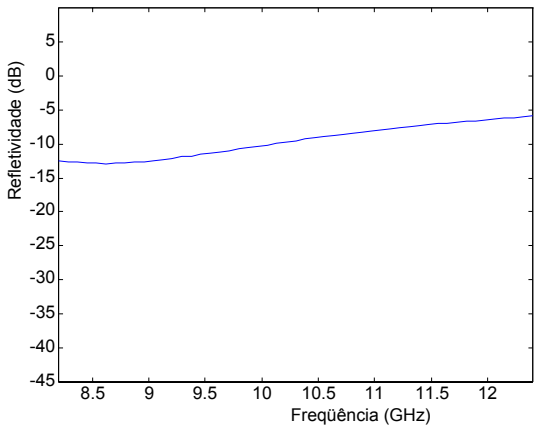
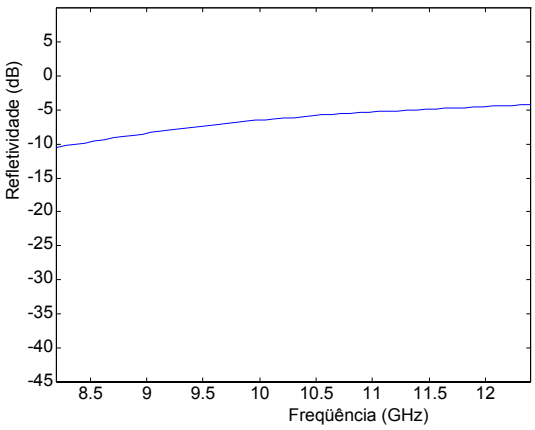


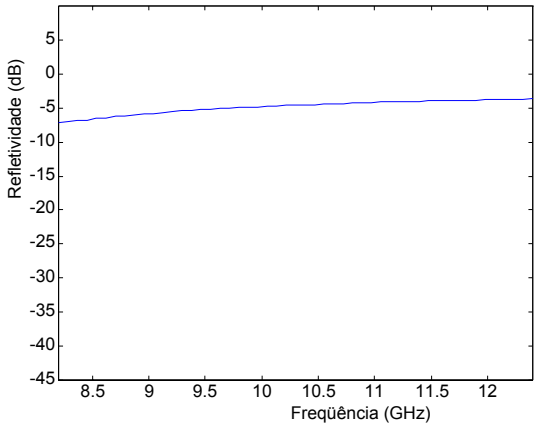
Figura 91 - Curvas de Refletividade do compósito de CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm



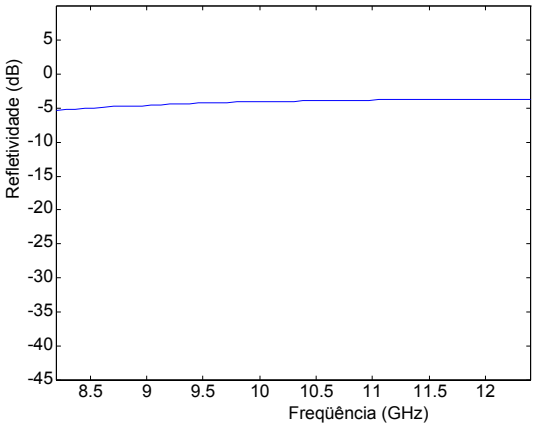
(e)



(f)

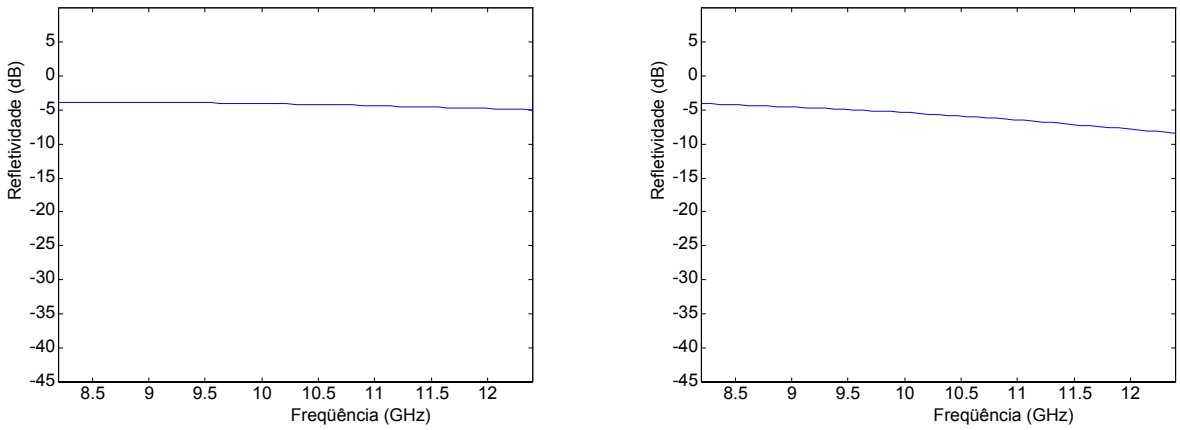


(g)



(h)

Figura 91 - Curvas de Refletividade do compósito de CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)



(i) (j)

Figura 91 - Curvas de Refletividade do compósito de CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi obtidas na banda X com diferentes espessuras: (a)=1,0mm, (b)=2,0mm, (c)=2,5mm, (d)=3,0mm, (e)=3,5mm, (f)=4,0mm, (g)=4,5mm, (h)=5,0mm, (i)=6mm, (j)=7mm (Cont.)

O compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi apresentou comportamento semelhante ao anteriormente observado, com características de absorção de microondas em banda larga. A curva de permeabilidade complexa (Figura 75) também não apresentou freqüência de ressonância com dispersão dos valores de permeabilidade do tipo relaxação, corroborando uma absorção ao longo de uma ampla faixa de freqüência. Os menores valores para a tan δ_μ, em torno de 0,35 para toda a faixa de freqüência analisada, em relação ao compósito de ZnCoY-hexaferrita de bário:epoxi foram compensados pelo aumento dos valores de tan δ_ε (maiores valores encontrados na faixa de 0,03 a 0,055). Como resultado, estes compósitos apresentaram basicamente o mesmo comportamento como RAM.

Para efeitos comparativos, a Figura 92 apresenta as curvas de refletividade *versus* freqüência considerando-se os melhores valores de atenuação da onda eletromagnética incidente.

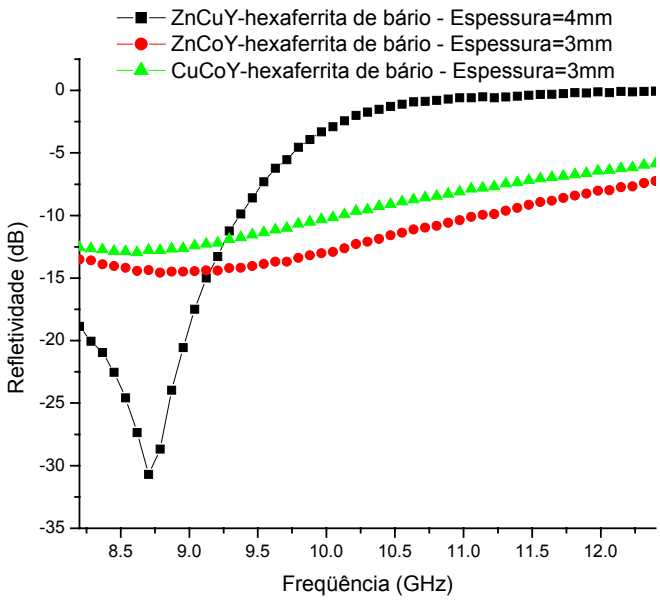


Figura 92 - Curvas da refletividade *versus* freqüência considerando-se os melhores valores de atenuação da onda eletromagnética

O compósito que apresentou a melhor atenuação foi o ZnCuY-hexaferrita de bário:epoxi com espessura de 4,0 mm, cujo valor de refletividade foi de –30,7 dB para a freqüência de 8,7 GHz, indicando que 99,98% da onda eletromagnética incidente foi atenuada.

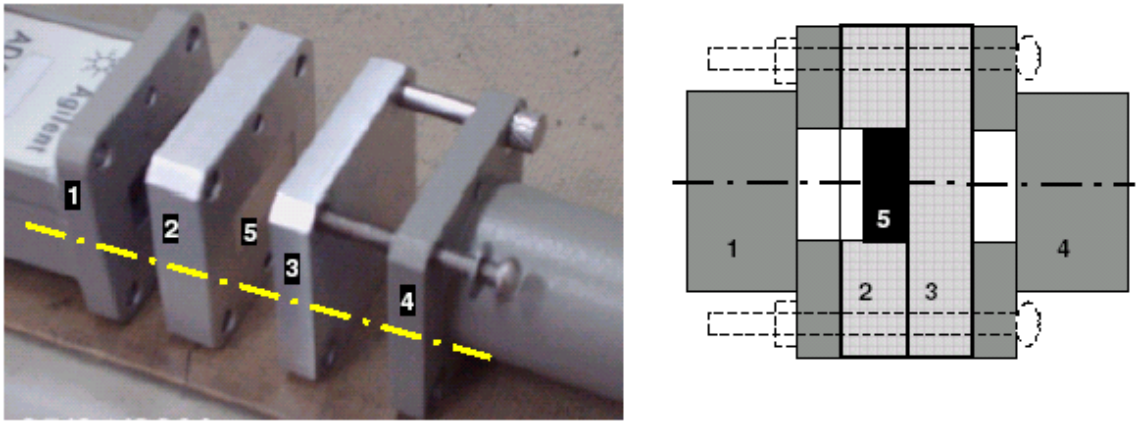
O compósito formado pela ZnCoY-hexaferrita de bário com 3,0 mm na freqüência de 10,8 GHz apresentou uma atenuação de –15,4 dB, que corresponde a uma atenuação de 97,12% da onda eletromagnética incidente. Já o compósito formado pela CuCoY-hexaferrita de bário também com 3,0 mm na freqüência de 10,4 GHz

apresentou uma atenuação de –14,12 dB, que corresponde a uma atenuação de 96,13% da onda eletromagnética incidente.

Os compósitos formados pela ZnCoY-hexaferrita de bário e CuCoY-hexaferrita de bário apresentaram absorção do tipo banda larga, o que é muito desejável para a aplicação como um absorvedor de microondas.

4.2.8 - Estudo da confiabilidade do método empregado

As curvas de refletividade apresentadas nas Figuras 86 a 91 foram obtidas por intermédio do cálculo dos valores de permissividade e permeabilidade complexas pelas medidas em guia de ondas dos compósitos epoxídicos das Y-hexaferritas de bário. A partir desses valores é feita uma simulação considerando-se a incidência da onda eletromagnética na amostra em contato com uma placa metálica. Para avaliação dos resultados obtidos fez-se um experimento utilizando-se o guia de ondas, porém em um sistema fechado, com o porta amostra entre o adaptador e uma placa metálica. O corpo de prova é posicionado em contato com a placa metálica, como mostra a Figura 93 [74], sendo: (1) acoplador da porta 1; (2) porta-amostra; (3) placa metálica; (4) trecho de guia de ondas da porta 2 e (5) corpo-deprova dentro do porta-amostra. Desta forma, por intermédio do parâmentro de espalhamento S_{11} obtém-se a refletividade do material.



(a) (b)

Figura 93 – Configuração de medida de refletividade com placa metálica: (a) vista ampliada do porta-amostra com corpo-de-prova e placa metálica. (b) esquema do posicionamento do corpo-de-prova no porta-amostra.

As curvas de refletividade teóricas e experimentais são apresentadas nas Figuras 94 a 100.

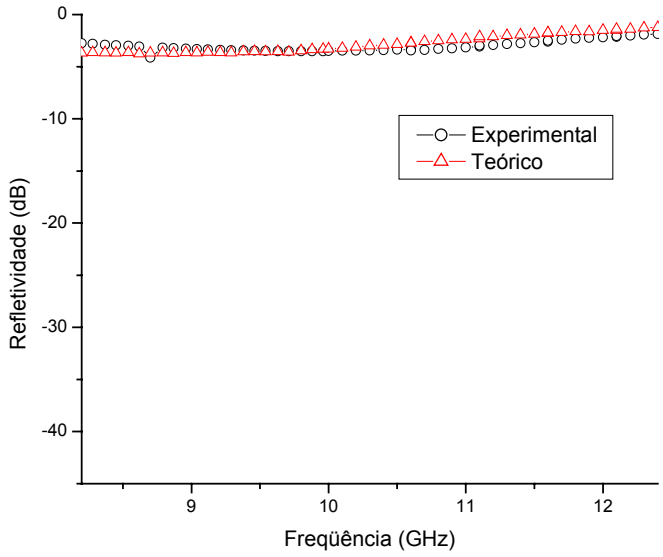


Figura 94 - Curvas de refletividade do compósito Zn_2Y-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,49mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

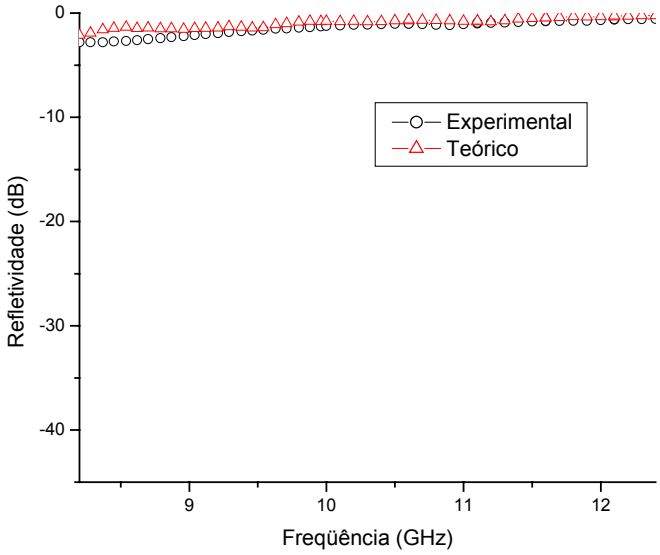


Figura 95 - Curvas de refletividade do compósito Cu_2Y-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 4,00mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

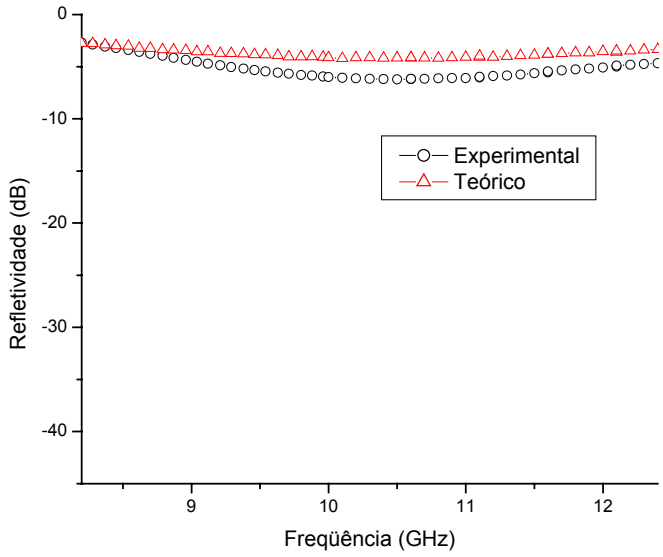


Figura 96 - Curvas de refletividade do compósito Co_2Y-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,30mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

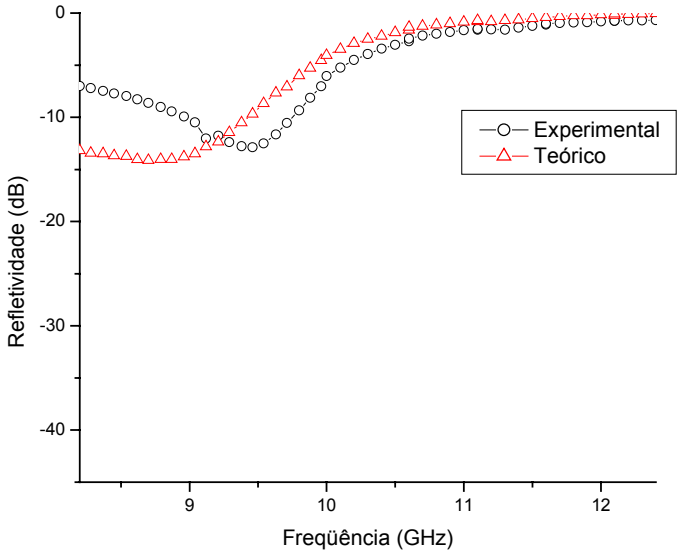


Figura 97 - Curvas de refletividade do compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,70mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

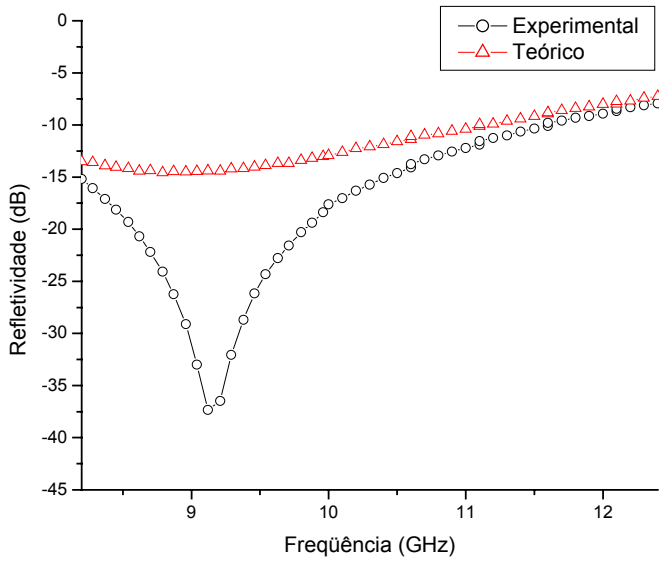


Figura 98 - Curvas de refletividade do compósito ZnCoY-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,50mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

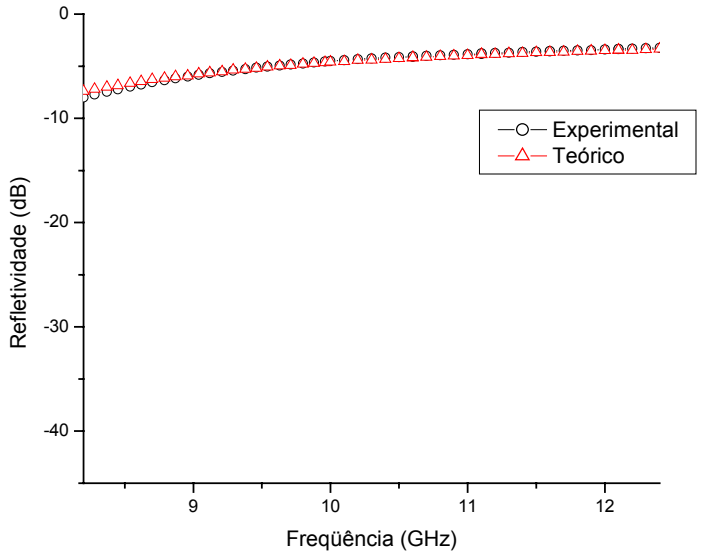


Figura 99 - Curva de refletividade do compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 4,30mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

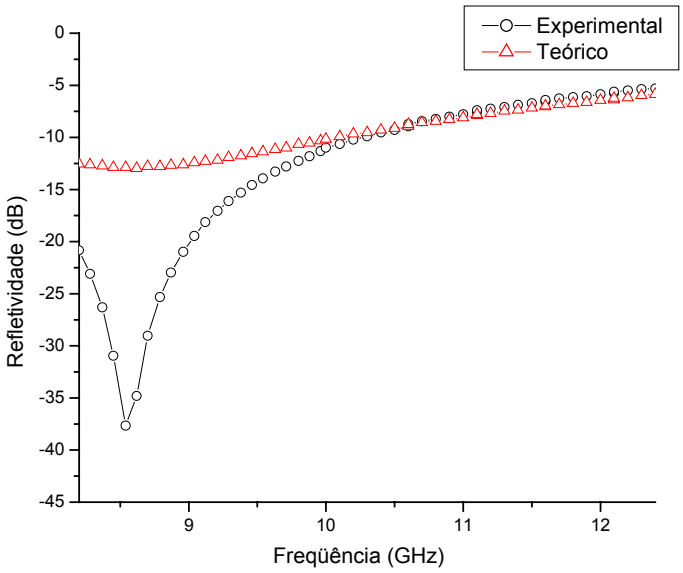


Figura 100 - Curva de refletividade do compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi, com espessura de 3,50mm, obtidas por medida direta e por intermédio da simulação com os valores de permeabilidade e permissividade complexas

As curvas experimentais dos compósitos de Zn_2Y-hexaferrita de bário:epoxi, Cu_2Y-hexaferrita de bário:epoxi, Co_2Y-hexaferrita de bário:epoxi e CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi apresentaram valores e perfis bem próximos as curvas teóricas. Devido a irregularidades na amostra com 3,3 mm de espessura para o compósito de ZnCuY-hexaferrita de bário:epoxi houve um deslocamento do pico de absorção deste material porém, o perfil da curva é similar ao da obtida experimentalmente. As amostras dos compósitos epoxídicos de ZnCoY-hexaferrita de bário e CuCoY-hexaferrita de bário com 3,5mm de espessura mostraram o valor mínimo da curva localizado na mesma freqüência nas respectivas curvas teóricas e práticas. Ambas apresentaram uma

atenuação da onda eletromagnética muito elevada em comparação com as curvas teóricas. Segundo Pereira [74], para as curvas de atenuação em "V", pode estar ocorrendo uma contribuição do mecanismo de cancelamento de fase da onda eletromagnética. Nesse mecanismo ocorre o cancelamento da onda refratada na superfície externa do material absorvedor com as originadas na superfície interna ao se fazer a espessura do mesmo igual a ¼ do comprimento de onda ou múltiplo impar deste, desde que o material apresente perdas eletromagnéticas para a faixa de freqüência estudada. Observa-se também que para a compósito de CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi com espessura de 4,3 mm este fenômeno não é observado.

5 – CONCLUSÕES

Este trabalho fornece contribuições científicas de grande valia para o estudo das Y-hexaferritas de bário. Principalmente devido à existência de uma enorme lacuna de trabalhos científicos abordando a síntese, caracterização e estudos de propriedades eletromagnéticas em especial, o estudo da atenuação de ondas eletromagnéticas realizada por estas hexaferritas.

Foram alcançados todos os objetivos propostos por esta Tese cujo principal deles foi a síntese dos pós de Y-hexaferritas de bário pelo método de combustão do gel de citrato utilizando-se, desta forma, temperatura bem inferior àquela empregada no método convencional de mistura de óxidos (1100 a 1200 ^{o}C). A temperatura eleita para a síntese dos pós dói de 950 ^{o}C.

O tempo para a obtenção do gel seco precursor foi consideravelmente reduzido, em relação ao método de combustão do gel de citrato convencional, em decorrência da modificação introduzida no processo de obtenção da Y-hexaferrita de bário, com a utilização de vácuo pelo evaporador rotatório.

Foram obtidas Y-hexaferritas de bário com elevado grau de pureza comprovado pelas análises de FRX e DRX.

A introdução do cátion Cu^{2+} reduziu a temperatura de formação da Y-hexaferrita de bário para 900 ^{o}C segundo a análise de DRX, o que vem corroborar as afirmações realizadas na literatura sobre a adição de Cu^{2+} em hexaferritas, sendo que, neste caso, apontou-se sua temperatura de formação.

O aumento da concentração do cátion Co^{2+} nas Y-hexaferritas de bário de fórmula geral $Ba_2Zn_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$ e $Ba_2Cu_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$, teve como principal resultado a elevação dos valores de H_c devido a forte anisotropia planar deste cátion.

Para as amostras de $Ba_2Cu_{2(1-x)}Co_{2x}Fe_{12}O_{22}$ esta elevação ocorreu de forma mais acentuada para $x \geq 0,5$.

Conclui-se também que os valores de M_s das Y-hexaferritas de bário, obtidas pelo método de combustão do gel de citrato, atingem, de forma geral, valores superiores àqueles das Y-hexaferritas de bário obtidas pelo método de mistura de óxidos.

Pôde-se inferir, pelas fotomicrografias dos compósitos epoxídicos, que a matriz de resina epoxi atuou de forma satisfatória como um meio dispersante para as partículas de Y-hexaferritas de bário, que por serem magnéticas, apresentam elevada tendência à formação de aglomerados.

A substituição de Cu^{2+} pelo Co^{2+} aumentou os valores da permeabilidade complexa conforme previsto por Bai e colaboradores [4].

Inferiu-se também, baseado nos valores de permissividade complexa e fator de dissipação dielétrica que a maior contribuição dielétrica para a atenuação da onda eletromagnética foi do compósito CuCoY-hexaferrita de bário:epoxi, com valores superiores a 0,03 para toda a banda X. Porém, esta contribuição não foi significativa perante os valores de dissipação magnética obtidos pelos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário. Comparando-se as curvas de energia absorvida pelos compósitos poliméricos das Y-hexaferritas de bário:epoxi com as curvas de fator de dissipação dielétrico e fator de dissipação magnético, pôde-se inferir que o perfil das curvas da energia absorvida é bem próximo ao das curvas de dissipação magnética. Evidenciando, desta forma, sua maior contribuição para absorção de energia dos compósitos poliméricos estudados.

As composições epoxídicas resultantes da incorporação simultânea de dois substituintes apresentaram os mais elevados valores de perda magnética verificados pelas curvas de tan δ_μ e FMR, resultando em um bom desempenho como um RAM.

O compósito ZnCuY-hexaferrita de bário:epóxi com espessura de 4,0 mm apresentou a maior atenuação das ondas eletromagnéticas com absorção de 99,92 % da onda eletromagnética incidente e refletividade de –30,7 dB na freqüência de 8,7 GHz.

Os compósitos ZnCoY-hexaferrita de bário:epóxi e CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi apresentam absorção do tipo banda larga, o que é extremamente desejável para um material absorvedor de microondas, com absorções superiores a 80,77% e 75,05% respectivamente em toda a faixa de freqüência estudada.

As curvas experimentais dos compósitos ZnCoY-hexaferrita de bário:epóxi e CuCoY-hexaferrita de bário:epóxi com espessuras de 3,5 mm, apresentaram resultados ainda melhores. Atenuação de 99,98% (refletividade de -37,3 dB e -37,7 dB respectivamente) da onda eletromagnética incidente devido, provavelmente, a contribuição do mecanismo de cancelamento de fase da onda eletromagnética.

A eficiência do método empregado para o cálculo dos valores de refletividade dos compósitos epoxídicos das Y-hexaferritas de bário foi corroborado pela medida direta de amostras por intermédio da utilização do guia de ondas em sistema fechado.

6 – SUGESTÕES

- Estudo da síntese da Y-hexaferrita de estrôncio pelo método de combustão do gel de citrato. Poucos artigos abordam a síntese da Y-hexaferrita de estrôncio e dos artigos encontrados, nenhum abordou a síntese, deste material, pelo método de combustão do gel de citrato;
- A síntese da Y-hexaferrita de bário variando-se a concentração dos íons utilizados na elaboração desta Tese possibilitaria o estudo, mais aprofundado, da microestrutura e propriedades eletromagnéticas das Y-hexaferritas de bário com diferentes concentrações dos íons substituintes;
- Revestimento, por intermédio dos compósitos poliméricos que apresentaram os melhores resultados, de materiais com Seção Reta Radar conhecida, para avaliação da redução de seu valor. Isto implicaria na realização de medidas de refletividade em espaço aberto possibilitando, de forma direta, aferir o quão eficiente é o revestimento absorvedor de microondas;
- Síntese das Y-hexaferritas de bário substituídas por três íons simultaneamente. Como as três Y-hexaferritas formadas pela combinação de dois íon substituintes apresentaram bons valores de atenuação da onda eletromagnética incidente, espera-se que a substituição simultânea dos três íons também apresente bons resultados.
- Avaliação do efeito do pH e da concentração de ácido cítrico na temperatura de formação e propriedades das Y-hexaferritas. Os valores de pH assim como a concentração de ácido cítrico estão relacionados com o tamanho de partícula das Y-hexaferritas de bário e com a existência de fases secundárias. O ajuste destes valores possibilitará a

obtenção de menores tamanhos de partícula sem a formação de fases secundárias.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Site www.vigilia.com.br, acessado em 2002.

[2] RICH, B.R.; JANOS, L., Skunk works, London, Warner books, pp. 404. 1995. c 1994.

[3] CAFFARENA, V.R., ***Estudo das propriedades magnéticas e absorvedoras de microondas da hexaferrita de bário tipo Z obtida pelo método do citrato***, Tese de Doutorado Submetida ao Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

[4] BAI, Y; ZHOU, J.; GUI, Z.; LI, L., "Effect of substitution on magnetization mechanism for Y-Type Hexagonal Ferrite", ***Materials Science and Engineering*** B103, pp. 115-117, 2003.

[5] KWON, H. J.; SHIN, J. Y.; OH, J. H., "The microwave absorbing and ressonance phenomena of Y-type hexagonal ferrite microwave absorbers", ***Journal of Applied Physics***, v. 75, n. 10, pp. 6109-6111, 1994.

[6] AMIN, M. B.; JAMES, J. R. "Techniques for utilization of hexagonal ferrites in radar absorbers, Part 1- Broadband planar coatings", ***The Radio and Electronic Engineer***, v. 51,n. 5, pp. 209-218, 1981.

[7] GRÜNBERGER, W.; SPRINGMANN, B.; BRUSBERG, M.; SCHMIDT, M.; JAHNKE, R., "Rubber bonded ferrite layer as a microwave resonant absorber in a frequency range from 3 up to 16 GHz". ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 101, pp. 173-174 , 1991.

[8] HAIJUN, Z., XI, Y., LIANGYING, Z., "The preparation and microwave properties of Ba2ZnzCo2-zFe12O22 hexaferrites", **Journal of the European Ceramic Society**, 22, pp 835-840, 2002.

[9] CHANG, Y.H., WANG, C.C., CHIN, T.S., YEN, F.S., "The phases and magnetic properties of (Ti, Co), and Cr doped Zn_2Y-Type Hexagonal Ferrite", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 72, pp. 343-348,1988.

[10] JOHNSON, R.N., "A passive role in na active scenario", *reprinted from the* ***international countermeasure handbook*** 11th edition, 1988

[11] RICH, B.R.; JANOS, L., Skunk works, London, Warner books, pp. 404. 1995. c 1994.

[12] GREGORI, M.L., ***Synthesis and Characterisation of Barium Hexaferrite to be used as Microwave Absorber***, Tese de Doutorado de submetida ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Sheffield, Inglaterra, 1997.

[13] PINHO, M.S., ***Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética em Matrizes de Policloropreno***, Tese de Doutorado submetida ao Instituto de macromoléculas Prof. Eloísa Mano - IMA/UFRJ, Brasil, 2002

[14] BOTTER, W.; SILVEIRA, E. N.; ARAUJO, O.A.; DEZOTTI, M., ***Anais do 6th International Macromolecular Colloquium***, v. 1, pp. 111-13, 1994.

[15] KUHN, H.H.; KIMBRELL, W.C.; FOWLER, J.E.; BARRY, C.N.; "Properties and applications of conductive textiles", ***Synth. Met***., 55-57, 3707-3712, 1993.

[16] PINHO, M.S.; LIMA, R.C., NUNES, R.C.R.; SOARES, B.G.; "Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética em guia de ondas", ***Polímeros, Ciência e Tecnologia***, n. 4, out/dez, pp. 23 – 26, 1999.

[17] EMERSON, W. H., "Electromagnetic wave absorbers and anechoic chambers through the years", ***IEEE Trans. on Antennas and Propagation***, AP-21, 4, pp. 484-490, 1973.

[18] SEVERIN, H.; STOLL, P. J. Z., ***Angew. Phys***., 23, n.3, pp. 209-212, 1967.

[19] OTHMER, K.; ***Magnetic Materials***, v. 12, pp 737-771, 1983.

[20] VALENZUELA, R.; ***Magnetic ceramics***, Instituto de Ivestigaciones en Materiales, Nacional University of México, Cambridge University Press, Series Editors; Bruce Dumm, Department of Mat. Sc. And Eng., 1994.

[21] GUIMARÃES, A. P.; "Apostila de Introdução ao Magnetismo", Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, julho 1999.

[22] BUCHANAN, R.C., ***Ceramic Materials for Electronics***, Marcel Dekker, Inc. New York.

[23] CULLITY, B. D., ***Introduction to Magnetic Materials***, Addison-Wesley, Publishing Co., Inc., 1972.

[24] SCHLÖMANN, E.; GREEN, J. J.; MILANO, U., "Recent developments in ferromagnetic resonance at high power levels", ***Journal of Applied Physics***, 31, pp. 389S-395S, 1960.

[25] http://br.geocities.com/saladefisica9/biografias/gilbert.htm, acessado em dezembro de 2007.

[26] BASSALO. J. M. F., "Crônica da física do estado sólido: magnetismo", ***Revista Brasileira do Ensino de Física***, 16, 1-4, 25-30, 1994.

[27] TAYLOR, J. A. T.; RECZEK, S. T.; ROSEN, A., "Soft ferrite processing" ***American Ceramic Society Bulletin***, 74, 4, pp. 91-94, 1995.

[28] LAX, B.; BUTTON, K. J., ***Microwave Ferrites and Ferrimagnetics***, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1962, 30- 60.

[29] SARNOT, S. L.; MATHUR, A.; GOVILA, R. K. ***Journal de Phisique IV***, Colloque C1, Supplément au Journal de Phisique III, Proceedings of VII International Conference on Ferrites (ICF-7), Setembro $C_1$31-$C_1$34, France 1996.

[30] ISHINO, K., WATANABE, T., YASUO, T., "Microwave absorber", ***Patente Americana***, 4.003.840, TDK Electronics Company, Tokyo, Japan, 1977.

[31] THOMAS, G. F., HOFFNER, J. A., "Broadband microwave absorber", ***Patente Americana***, 5.543.796, Texas, Estados Unidos, 1996.

[32] ADELSKOLD, V., "X-ray studies on magneto-plumbite $PbO.6Fe_2O_3$ and other substances resembling beta-alumina, $Na_2O.11Al_2O_3$", ***Mineral. Geology***, 12 A, 29, pp. 1-9, 1938.

[33] WINKLER G., "Crystallography, chemistry and technlolgy of ferrites". Em: ***Magnetic Properties of Materials***, editado por J. Smit, Mc Graw-Hill, London, 1971, capítulo 2, pp. 20-63.

[34] LIMA, R. C., PINHO, M. S., GREGORI, M. L., NUNES, R. C. R., OGASAWARA, T., "Effect of Double Substituted M-Barium Hexaferrite on the Microwave Absorption Properties", ***Journal of Materials Science,*** 22, pp 245 -252, 2004.

[35] GUPTA, S. C.; AGRAWA, N. L., "Broad band thin sheet absorbers for S-; C-; X- and Ku- bands", ***Journal of the IETE***, 39, 3, pp.197-200 ,1993.

[36] NEDKOV, I.; PETKOV, A.; KARPOV, V., "Microwave absorption in Sc and CoTi substituted Ba hexaferrite powders", ***IEEE Transactions on Magnetics***, 26, 5, pp. 1483-1484, 1990.

[37] JILES, D., "Domain processes". Em: ***Introduction to Magnetism and Magnetic Materials***, editado por Chapman and Hall, New York, capítulo 8, pp.147-175, 1991.

[38] Cullity, B. D.- "Definitions and units". Em: ***Introduction to Magnetic Materials***, editado por Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, pp. 1-23, 1972.

[39] NÉEL, L., "Proprietés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme" ***Annales de Physique***, 3, pp. 137-198 ,1948.

[40] NOMURA, T.; MORITA, A.; OKUTANI, K., "Power ferrite for high frequency use". Em: ***Ceramic Databook***, editado por Gordon and Breach Science Publishers, New York and Tokyo, 1987.

[41] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R., ***Introduction to Ceramics***, 2ª edição, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

[42] SERRA, R. A., "***Síntese de Ferrita de Ítrio e Gadolínio por Co-precipitação***", Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE-UFRJ, 1998.

[43] WALLACE J. L., "Broadband magnetic microwave absorbers: fundamental limitations", ***IEEE Transactions on Magnetics***, 29, 6, pp. 4209-4214, 1993.

[44] Jiles D. - "Magnetic Materials". Em: ***Introduction to Magnetism and Magnetic Materials,*** Chapman and Hall, New York, Capítulo 4, 69-87, 1991.

[45] Stuijts, A. L., "Sintering of ceramic permanent magnetic material", ***Transactions Brit. Ceram. Soc.***, 55, pp. 57-74, 1956.

[46] BAI, Y; ZHOU, J.; GUI, Z.; LI, L., "Frequency dispersion of Complex Permeability of Y-Type Hexagonal Ferrites", ***Materials Letters***, 58, pp. 1602-1606, 2004.

[47] HAIJUN, Z., XI, Y., LIANGYING, Z., "The preparation and microwave properties of $Ba_2Zn_zCo_{2-z}Fe_{12}O_{22}$ hexaferrites", ***Journal of the European Ceramic Society***, 22, pp. 835-840, 2002.

[48] LEE, S.G., KWON, S.J., "Saturation magnetizations and Curie temperatures of Co-Zn Y-type ferrites", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 153 pp. 279-284, 1996.

[49] ABO EL ATA, A.M., ATTIA, S.M., "Dielectric dispertion of Ytype hexaferrites at low frequencies", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 257, pp. 165-174, 2003.

[50] BAI, Y; ZHOU, J.; GUI, Z.; LI, L., "Electrical properties of non-stoichiometric Y-Type Hexagonal Ferrites", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 2004.

[51] PRAMANIK, N.C., FUJII, T., NAKANISHI, M., TAKADA, J., SEOK, S., "The effect of heat treatment temperature on the microstucture and magnetic properties of $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) prepared by sol-gel method", ***Materials Letters***, 60, pp. 2718-2722, 2006.

[52] LI, X., GONG, R., FENG, Z., YAN, X.S., HE, H., "Effect of Particle Size and Concentration on microwave-Absorbing Properties of $Cu_xCo_{2-x}Y$ (x=0, 1) Hexaferrite Composites", ***J. Am. Ceram. Coc.***, 4, pp. 1450 – 1452, 2006.

[53] COLLOMB, A., MULLER, J., FOURNIER, T., "Magnesium location in the Barium-Magnesium-Iron Y-Type Hexagonal Ferrite", ***Material Research Bulletin***, 28 pp. 621-627, 1993.

[54] OHKUBO, MATSUMOTO, Y., ITAKA, K., HASEGAWA, T., UENO, K., OHTANI, M., KAWASAKI, M., KOINUMA, H., "Quick optimization of Y-type magnetoplumbite thin films growth by combinatorial pulsed laser deposition technique", ***Applied Surface Science***, 197-198, pp. 312-315, 2002.

[55] SCHIAVON, G., ***Sol-Gel Derived Nanocomposites -Synthesis, Spectroscopy, Atomic Force Microscopy***, Dissertação de Mestrado, Technische Universität München, 2000.

[56] CASTRO, S., GAYOSO, M., RODRÍGUEZ, C., "A study of the combustion method to prepare fine ferrite particles", ***Journal of Solid State Chemistry***, 134(2), pp. 227 – 231, 1997.

[57] MALI, A., ATAIE, A., "Structural characterization of nano-crystalline $BaFe_{12}O_{19}$ powders synthesized by sol-gel combustion route ", ***Scripta Materialia***, 53, pp. 1065-1070, 2005.

[58] Site http://www.silaex.com.br/epoxi.htm, acessado em 2005.

[59] OZTURK, A., KAYNAK, C., TINCER, T., “Effect of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin”, ***Europe Polymer Journal***, 37, pp. 2353 – 2363, 2001.

[60] HANDBOOK OF TERMOSET PLASTICS, Noyes, New Jerse, 1998.

[61] Military Specification, MIL-A-17161D, “Absorber, Radio Frequency Radiation (Microwave Absorbing Material), General Specification for”, 1985.

[62] JOUNGS, I. J., “NAMAS-accredited microwave permittivity/ permeability measurement system”., ***IEEE Proceedings on Science, Measurement and Technology***, 143, 4, pp. 247-253, 1996.

[63] SMITH F. C.; CHAMBERS B.; BENNETT J. C.; “Calibration techniques for free space reflection coefficient measurements”; ***IEE Proceedings***, A-139, 5, pp. 247-253, 1992.

[64] SMITH F. C.; CHAMBERS B.; BENNETT J. C.; “Methodology for accurate free-space characterisation of radar absorbing materials”, ***IEE Proc. Sci. Meas. Technol***, 141, 6, pp. 538-546, 1994.

[65] IGLESIAS, T. P.; SEOANE, A.; RIVAS, J.;. "An improved method for supression of ambiguity in measurements of permittivity in low and high loss materials at microwave frequencies", ***VIIth IEEE Mediterranean Electrotechnical Conference Proceedings***, v. 2, pp. 482-483., 1994.

[66] BAKER-JARVIS J., “Transmission/refection and short-circuit line methods for measuring permittivity and permeability”; ***NIST Technical Note***, 1355-R, 1993.

[67] JOUNGS, I. J.; “NAMAS-accredited microwave permittivity/ permeability measurement system”. ***IEEE Proc. Sci. Meas. Technol***, 143, 4, pp. 247-253, 1996.

[68] QUEFFLEC P.; GELIN P.; GIERALTOWSKI J.; LOAEC J.; “A microstrip device for the broad band simultaneous measurement of complex permeability and permittivity”; ***IEEE Transactions on Magnetics***, 30, 2, pp. 224-230,1994.

[69] COLANERI, N. F.; SHACKLETTE, L. W., “EMI shielding measurements of conductive polymer blends”, ***IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement***, 41,2, pp. 291-297, 1992.

[70] SIMON, R. M., “ASTM test assesses the effectiveness of EMI/RFI protection”, ***Research & Development***, Fevereiro, pp.198-201, 1985.

[71] MORRIS, S. B., “Energy absorbing arrangements”, ***Patente Alemã***, W O 96/00992, GEC-MARCONI, Stanmore, GB, 1996.

[72] WEIR, W., “Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies”, ***Proceedings of the IEEE***, 62, 1, pp. 33-36, 1974.

[73] “RCS Measurements with the HP 8510 Network Analyser’Hewlett”, ***Packard Product Note HP 8510*** -3-, pp. 2-11, April 1985.

[74] PEREIRA, J.J., ***Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X***, Dissertação de Mestrado Submetida ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté, Brasil, 2007.

[75] MALI, A., ATAIE, A., “Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method ”, ***Ceramics International***, 30, pp. 1979-1983, 2004.

[76] VERMA A., SAXENA A.K., DUBE D.C., “Microwave permittivity and permeability of ferrite-polymer thick film”, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 263, pp. 228-234,2003.

[77] ROZENBERG, Yu.I., ROZENBERG, Y., KRYLOV, V., BELITSKY, G., SHACHAM-DIAMAND, Y., “Resin-bonded permanent magnetic films with out-of-plane magnetization for MEMS applications”, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 305, 2, pp. 357-360,2006.

[78] VOGEL, A.; JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J; DENNEY G. H., ***Análise Química Quantitativa***, Guanabara Koogan S. A., capítulo 20, pp. 612-628, 1989.

[79] MACGREGOR, E.A.; GREENWOOD, C. T., ”Polymers in Nature”, John Wiley & Sons, New York, 329, 1980.

[80] KAKUDO, M.; KASAI, N., "X-Ray Diffration by Polymers", Kodansha Ltd., Tokyo, 153.1972.

[81] CORRADINI, P., "X-Ray Diffration". Em: ***Encyclopedia of Polymer Science and Technology***, Mark, H. F. , Bikales, N. M. e Gaylord, N. G., John Wiley & Sons, New York, v.15, 79, 1968.

[82] JENKINS, R., "X-Ray Analysis". Em: ***Encyclopedia of Physical Science and Technology***, Meyer, R. A., Academic Press, New York, 14, 1987, 657.

[83] VARANDA, L.C., ***Estudo da forma e da distribuição de tamanho de partículas de alumina em dispersões coloidais relacionado a sedimentação gravitacional***, Dissertação de Mestrado Submetida ao Instituto de química de Araraquara da UNESP, Brasil, 1999.

[84] WEBB, P.A., ORR, C., "Density". Em: ***Analytical Methods in Fine Particle Technology***, CAMP. R. W., OLIVIER, J. P., YUNES, Y. S., Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 4, 193-218, 1997.

[85] CIOLA, R., ***Fundamentos da Catálise***, Editora Moderna, São Paulo, 1981.

[86] GREGG, S. J., SING, K. S. W., ***Adsorption, surface area and porosity***; Academic Press Inc., 2 Ed., New York, 1982.

[87] PINHO, M. S., ***Síntese e caracterização de polianilina e sua utilização na obtenção de misturas físicas e compósitos com policloropreno***, Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

[88] JANASI, S. R., ***Ferrita de bário: preparação de fases dopadas com cobalto, titâneo e estanho***, Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química de Araraquara da UNESP, 1997.

[89] RESENDE, S. M., ***Ressonância ferromagnética e ondas de spin***, Apostila do Departamento de Física da Universidade de Pernambuco.

[90] SOUZA, N., SHMOOL, D. S., KACHKACHI, M., FARLE, M., SPASOVA, M., ***Ressonância ferromagnética em nanopartículas***, III Jornada do IFIMUP, Maio, 2007.

[91] HONG, Y. S., HO, C. M., HSU, H. Y., LIU, C. T., "Synthesis of nanocrystalline $Ba(MnTi)_xFe_{12-2x}O_{19}$ powders by the sol–gel combustion method in citrate acid–metal nitrates system (x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0)", ***Jounal of Magnetism and Magnetic Materials***, 279, pp. 401-410, 2004.

[92] HUANG, J., ZHUANG, H., LI, W., "Synthesis and characterization of nano crystalline $BaFe_{12}O_{19}$ powders by low temperature combustion", ***Materials Research Bulletin***, 38, pp. 149-159, 2003.

[93] BAI, Y., ZHOU, J., GUI, Z., LI, L., "The effect of Sr substitution on phase formation and magnetic properties of Y-type hexagonal ferrite", ***J. Am. Ceram. Soc.***, 88 [2], pp. 318-323, 2005.

[94] BAI, Y., ZHOU, J., GUI, Z., LI, L., "Magnetic properties of Cu, Zn-modified Co_2Y hexaferrites", ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 246, pp. 140-144, 2002.

[95] BRADEM, R. A., GORDON, I., HARVEY, R.L., "Microwave properties of planar hexagonal ferrites", ***IEEE Transactions on Magnetics***, 2 (1), pp. 43 – 47, 1966

[96] LIMA, R.C., ***Efeito da substituição de bário por lantânio-sódio nas propriedades absorvedoras de microondas da hexaferrita de bário tipo M***, Dissertação de Mestrado Submetida ao Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

[97] NAITO, Y., SUETAKE, K., "Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics", ***IEEE Transactions on Microwave and Techniques***, 19 (1), 1971

[98] BUENO, A.R., ***Síntese e caracterização da ferrita de NiZn dopada com íons metálicos para aplicação em absorvedores de radiações eletromagnéticas***, Tese de Doutorado Submetida ao Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

[99] GLOBUS A., "Some physical considerations about the domain wall size theory of magnetization mechanisms", ***jounal de Physique***, 38, pp. (C1) 1 – 15, 1977.

[100] BALANIS, C. A. ***Advanced Engineering Electromagnetics.*** New York: John Willey Sons, p. 386-87, 1989.

[101] NOHARA, E. L., ***Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz)obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos***, 198f. Tese de Doutorado submetida ao departamento de Engenharia Aeronáutica e Mecânica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

[102] NICOLSON, A. M.; ROSS, G., "Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques".- ***IEEE Trans. Instrum. Meãs***, IM-19, pp. 377-382, 1970.

ANEXO A

Determinação da Permissividade e da Permeabilidade utilizando-se Guia de Ondas Retangulares [12]

A Figura A.1 ilustra como é uma medição T/R através do emprego de um guia de ondas retangular. A amostra é colocada no guia de onda e submetida a um campo eletromagnético incidente [72]. As distribuições dos campos elétricos incidentes (inc) e refletido (ref) são indicadas nas regiões I, II e III. As portas 1 e 2 denotam a calibração das posições do plano de referência. Considera-se que:

- há uma direção de propagação no guia que é $\vec{x}$; e
- a área da seção reta do guia de onda é perpendicular a $\vec{x}$ e constante ao longo da espessura do guia.

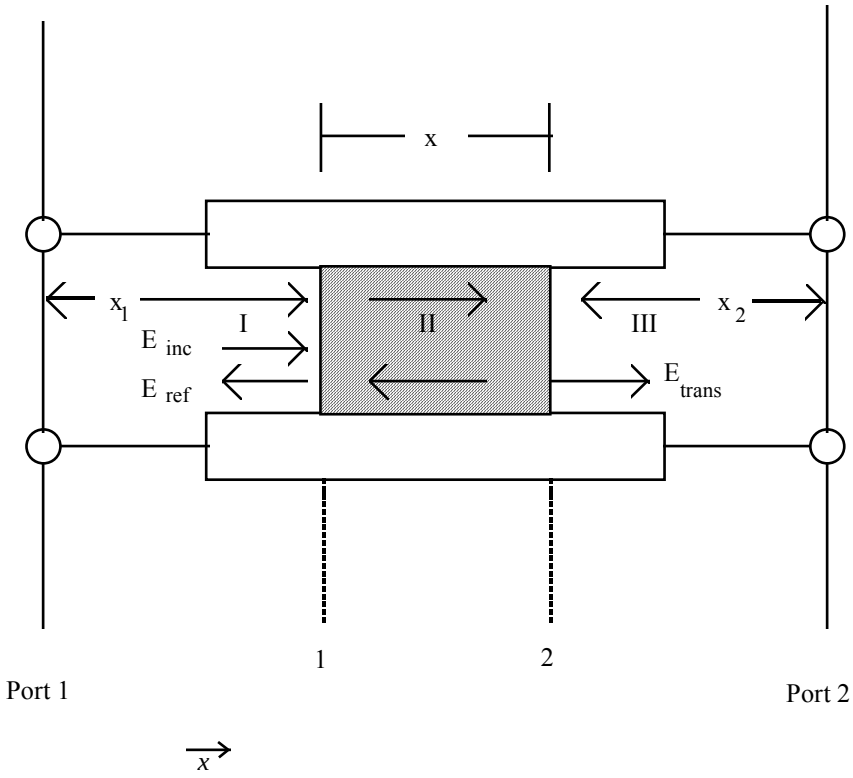


Figura A.1: Medição T/R através do emprego de um guia de ondas retangular [12]

As equações utilizadas no método T/R, através do emprego de um guia de ondas encontram-se abaixo relacionadas, onde as equações de espalhamento são deduzidas a partir de um análise dos campos elétricos na interface das amostras. A distribuição espacial dos campos elétricos E_I , E_{II} e E_{III} num guia de onda (com tempo de dependência de *exp(jwt)*) nas regiões I, II e III são:

$$E_I = exp(-\gamma_0 x) + C_1 \; exp(\gamma_0 x) \tag{A.1}$$

$$E_{II} = C_2 \, exp(-\gamma x) + C_3 \; exp(\gamma x) \; ; \tag{A.2}$$

$$E_{III} = C_4 \, exp(-\gamma_0 x). \tag{A.3}$$

$$\gamma = j\sqrt{\frac{\omega^2 \mu_r^* \varepsilon_r^*}{c^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}} \tag{A.4}$$

$$\gamma_0 = j\sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi^2}{\lambda_c^2}} \tag{A.5}$$

$$\varepsilon^* = \left[\varepsilon_r^{'} - j\varepsilon_r^{''}\right]\varepsilon_0 = \varepsilon_r^* \varepsilon_0 \tag{A.6}$$

$$\mu^* = \left[\mu_r^{'} - j\mu_r^{''}\right]\mu_0 = \mu_r^* \mu_0 \tag{A.7}$$

$j = \sqrt{-1}$,

c = veloc. da luz

ω = *freqüência angular,*

λ_c = *comprimento de onda de corte,*

ε_0 = *permissividade do vácuo,*

μ_0 = *permeabilidade do vácuo,*

ε_r^* = *permissividade complexa relativa ao vácuo*

μ_r^* = *permeabilidade complexa relativa ao vácuo*

As constantes C_i são determinadas a partir das condições de contorno que pelo campo elétrico são a continuidade das componentes tangenciais nas interfaces. Estes componentes podem ser calculados pelas equações de Maxwell considerando-se um campo elétrico com apenas um componente transverso. A condição de contorno sobre o campo magnético requer que nenhuma corrente de superfície seja gerada, de tal forma que, a componente tangencial do campo magnético deve ser contínuo através da interface.

Em relação a um dispositivo de 2 portas, as expressões para os parâmetros de espalhamento (parâmetros S) são obtidas solucionando as equações A.1, A.2 e A.3 sob as condições de contorno. É assumido que $S_{12} = S_{21}$. Para uma amostra em um guia de onda onde x_1 e x_2 são as distâncias entre os planos de referência de calibração e as extremidades da amostra, utilizam-se as equações abaixo relacionadas:

$$S_{11} = R_1^2 \frac{\Gamma(1-z^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \qquad \text{(A.8)}$$

$$S_{22} = R_2^2 \ \frac{\Gamma(1-z^2)}{1-\Gamma^2 z^2} \tag{A.9}$$

$$S_{21} = R_1 R_2 \left[\frac{z\left(1-\Gamma^2\right)}{1-\Gamma^2 z^2} \right] \tag{A.10}$$

$$R_1 = exp(-\gamma_0 x_1) \tag{A.11}$$

$$R_2 = exp(-\gamma_0 x_2) \tag{A.12}$$

R_1 e R_2 são as expressões do plano de referência

O coeficiente de transmissão Z é dado pela equação:

$$Z = exp\,(-\gamma x) \tag{A.13}$$

O coeficiente de reflexão na interface é definido por:

$$\Gamma = \frac{\frac{\gamma_0}{\mu_0} - \frac{\gamma}{\mu^*}}{\frac{\gamma_0}{\mu_0} + \frac{\gamma}{\mu^*}} \tag{A.14}$$

Considerando-se o fato que a amostra deve estar faceando o plano do flange do guia de ondas, pode-se supor que x_1 é zero e consequentemente R_1 é igual a 1.

Algorítimo de Nicolson-Ross-Weir (NRW) [12]

Nicolson & Ross, 1970 e Weir, 1974, combinaram as equações para S_{11} e S_{12} e desenvolveram a fórmula para a Permeabilidade e Permissividade de um material [102].

No algorítimo NRW, o coeficiente de reflexão é dado por:

$$\Gamma = X \pm \sqrt{X^2 - 1} \tag{A.15}$$

$$X = \frac{1 - V_1 V_2}{V_1 - V_2} \tag{A.16}$$

e

$$V_1 = S_{21} + S_{11} \tag{A.17}$$

$$V_2 = S_{21} - S_{11} \tag{A.18}$$

Onde: X e V são variáveis auxiliares.

Na solução de NRW, os parâmetros S devem ser rebatidos para o plano das faces da amostra para que o retardamento do grupo correto seja calculado. A equação A.15 é calculada assumindo que $|\Gamma| \leq 1$. O coeficiente de transmissão z é dado pela Equação A.19.

$$z = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \tag{A.19}$$

A permeabilidade é dada pela Equação A.20.

$$\mu_r^* = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma)\Lambda\sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \tag{A.20}$$

onde λ_0 é o comprimento de onda no espaço livre e λ_c é o comprimento de onda de corte.

Λ é calculado a partir da Equação A.21.

$$\frac{1}{\Lambda^2} = -\left[\frac{1}{2\pi x}\ln\left(\frac{1}{Z_1}\right)\right]^2 \tag{A.21}$$

A permeabilidade é dada pela Equação A.22.

$$\varepsilon_r^* = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r^*}\left[\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi x}\ln\frac{1}{z}\right]^2\right] \tag{A.22}$$