

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

EMÍLIA DOS SANTOS MONTEIRO

**NANOPARTÍCULAS DE Ni-Zn UTILIZADAS COMO
ABSORVEDORAS DE MICRO-ONDAS**

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

EMÍLIA DOS SANTOS MONTEIRO

**NANOPARTÍCULAS DE Ni-Zn UTILIZADAS COMO ABSORVEDORAS DE
MICRO-ONDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.Sc.
Co-orientador: Prof. José Carlos Araújo dos Santos – Ph.D.

Rio de Janeiro
2016

c2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

621.3813 Monteiro, Emília dos Santos

M775n Nanopartículas de Ni-Zn utilizadas como absorvedoras de micro-ondas / Emília dos Santos Monteiro; orientada por André Ben Hur da Silva Figueiredo; José Carlos Araújo dos Santos – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

65p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Nanopartículas. 3. MARE – Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética. I. Figueiredo, André Ben Hur da Silva. II. Santos, José Carlos Araújo dos. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

EMÍLIA DOS SANTOS MONTEIRO

**NANOPARTÍCULAS DE Ni-Zn UTILIZADAS COMO
ABSORVEDORAS DE MICRO-ONDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C.

Co-orientador: Prof. José Carlos Araujo dos Santos – Ph.D.

Aprovada em 30 de agosto de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:



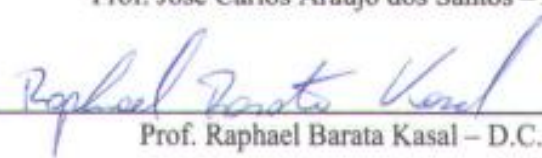
Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo – D.C. do IME – Presidente



Prof. Ronaldo Sérgio de Biasi – Ph.D. do IME



Prof. José Carlos Araujo dos Santos – Ph.D. do IME



Prof. Raphael Barata Kasal – D.C. da FEUC

Rio de Janeiro
2016

Dedico este trabalho à minha querida mãe **Dolores** que me inspira com sua força. À minha família que sempre torce pelo meu melhor e vibra a cada conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeira instância ao meu Deus interno que com sua luz ilumina meu caminho e me leva sempre a grandes conquistas, obrigada ó LUZ.

Agradeço à minha mãe que com seu exemplo de vida me transferiu os valores para eu ser a pessoa que sou hoje. A toda a minha família que sempre acredita nas minhas conquistas, em especial aos meus irmãos por serem tão únicos e ainda me encherem de sobrinhos, que são uma grande alegria da nossa família.

Ao meu namorado Gabriel, que faltariam linhas para descrever os motivos da minha gratidão, mas aproveito para agradecer por ser meu guru, me fazer ver a vida por uma ótica totalmente nova que transformou a minha jornada. Obrigada pelo companheirismo, compreensão, suporte e por me incentivar a ser sempre melhor.

A minha grande amiga/irmã Andressa Danter que é a minha alma gêmea, que me faz ver o outro lado da moeda mesmo quando eu acho que só existe um lado possível, obrigada por me acolher, entender, apoiar e sempre acreditar que sou capaz. Você é um grande presente Divino na minha vida. Agradeço também à sua mãe Anna Danter, que me acolheu em sua casa como uma mãe acolhe um filho, me dando todo o suporte para aprender a caminhar sozinha. Obrigada por me fazer sentir em casa.

As minhas amigas Irena, Isabela, Joseane e Maria pela amizade de longa data, por estarem presente em minha vida mesmo estando distante geograficamente. Obrigada por me apoiarem em cada etapa da minha vida.

Ao professor orientador André Ben-Hur pelos ensinamentos, conselhos, incentivos, por nos reanimar quando não estamos obtendo os resultados esperados e por acreditar que seus alunos são capazes de vencer todas as barreiras. Obrigada por não me deixar desistir!

Ao professor co-orientador José Carlos Araujo pelos ensinamentos, por me encaixar em sua agenda apertada, por abraçar minhas ideias e acreditar nesse trabalho. Agradeço também ao grupo de pesquisa do laboratório de micro-ondas do IME pela ajuda nas medidas, sugestões e referências bibliográficas.

Ao professor da UERJ José Brant de Campos, que apesar da agenda apertada e com a universidade em greve, se esforçou por contribuir com elevada competência no refinamento de Rietveld.

Ao pesquisador Raphael e ao técnico Paulo do CTEEx, por me receberem no laboratório de medidas eletromagnéticas, pelo grande suporte nas medidas eletromagnéticas e ensinamentos oferecidos sobre MARE.

Ao corpo docente do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais do IME pelo ensino de alto nível, experiências compartilhadas, incentivos e contribuição na minha aprendizagem.

Ao meu amigo/irmão Rudolph que não mediu esforços para me ajudar com as minhas ideias malucas, que fez e refez moldes para eu produzir os CP's. Muito obrigada pela parceria e amizade.

Aos amigos de materiais que entre provas e trabalhos intermináveis tornaram um ambiente de tensão em pura harmonia, com cafés, biscoitos e conversas. Em especial, agradeço a Alberto, Andrey, Fátima, Gláucia e Karollyne pela parceria formada já nas primeiras aulas tornando os desafios transponíveis, fazendo crescer o entusiasmo em cada etapa. Também agradeço com especial carinho a Austim, Ana Paula, Camila, Letícia e Náhrima que muito contribuíram nas várias etapas deste trabalho, colaborando por tornar as dificuldades e desânimos em pausas para o café.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para eu chegar aonde cheguei.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

“ Quando pelos anos não consigas correr, trota.

Quando não possas trotar, caminha.

Quando não possas caminhar, usa bengala.

Mas nunca te detenhas. ”

Madre Teresa de Calcutá

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELA.....	12
LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS.....	13
LISTA DE SIGLAS.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Posicionamento da Proposta.....	18
1.2 Justificativa.....	20
1.3 Objetivos.....	21
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1 Compósitos.....	22
2.2 Ferritas.....	22
2.2.1 Ferrita do Tipo Espinélio.....	23
2.2.2 Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4).....	25
2.2.3 Ferrita de Zinco (ZnFe_2O_4).....	26
2.2.4 Ferrita Mista Ni-Zn.....	26
2.3 Tintas.....	27
2.4 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) na Faixa de Micro-ondas.....	28
2.5 Ferrita Ni-Zn como Absorvedora de Micro-ondas.....	32
2.6 Medidas de Parâmetros S.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Fabricação da Ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo Método de Síntese por Combustão em Solução (SCS)	36
3.2 Preparação do Corpo de Prova (CP)	39

3.3	Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	41
3.3.1	Método de Rietveld para Refinamento de Estrutura.....	42
3.4	Caracterização Eletromagnética.....	43
3.4.1	Método da Linha de Transmissão em Guia de Ondas	45
3.5	Métodos de Calibração dos Analisadores de Rede.....	45
3.5.1	Calibração para a Banda X	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	48
4.2	Caracterização Eletromagnética.....	53
5	CONCLUSÕES.....	59
6	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1	(a) Sítio tetraédrico, (b) Sítio Octaédrico e (c) Representação da célula unitária espinélio.....	24
FIG.2.2	Esquema da transformação da energia eletromagnética em energia térmica pelos MARE.....	28
FIG.2.3	Região do micro-ondas, bandas e frequências.....	30
FIG.2.4	Esquema de dispositivo de duas portas representando os parâmetros S.....	34
FIG.2.5	Esquema da interação da onda eletromagnética - MARE.....	35
FIG.3.1	Fluxograma do procedimento experimental realizado neste trabalho.....	38
FIG.3.2	Espessura da película de transparência. (a) Películas utilizadas para verter os compósitos. (b) Compósitos com espessura de 0,05 mm em matriz de tinta a óleo.....	39
FIG.3.3	Confecção dos CP's. (a) Pesagem da tinta a óleo e ferrita em balança analítica. (b) Mistura da ferrita com a tinta. (c) Banho ultrassônico para dispersar as nanopartículas na matriz de tinta. (d) Confecção de CP em películas de transparências para medidas na banda X.....	40
FIG.3.4	(a) Corpos de provas na matriz de tinta a óleo para as medidas na banda X. (b) Corpo de prova inserido entre os adaptadores do guia de ondas para as medidas dos parâmetros S.....	41
FIG.3.5	Metodologias de caracterização eletromagnética.....	44
FIG.3.6	Guia de onda retangular com amostra sendo inserida.....	44
FIG.3.7	Conjunto de calibração para a banda X pelo método TRM. (1) Isolação. (2) Thru – Conexão direta. (3) Cargas. (4.1) Curto na porta 1. (4.2) Curto na porta 2.....	47
FIG.4.1	Difratograma da ferrita NiFe_2O_4	50
FIG.4.2	Difratograma para a estequiometria $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	50
FIG.4.3	Difratograma para a ferrita $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	51
FIG.4.4	Difratograma para a $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	51
FIG.4.5	Difratograma para a ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	51
FIG.4.6	Difratograma para a ferrita ZnFe_2O_4	52
FIG.4.7	Comparação dos difratogramas experimentais das ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	52

	mostrando os planos cristalográficos característicos da ferrita cúbica.....	
FIG.4.8	Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 10% de ferrita.....	54
FIG.4.9	Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 20% de ferrita.....	54
FIG.4.10	Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 30% de ferrita.....	55
FIG.4.11	Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 40% de ferrita.....	56
FIG.4.12	Comparação de ferritas com a mesma estequiometria e diferentes concentrações em massa. (a) $x=0$. (b) $x=0,2$. (c) $x=0,4$. (d) $x=0,6$. (e) $x=0,8$. (f) $x=1$	58

LISTA DE TABELA

TAB.2.1	Frequências das bandas de radares e suas aplicações.....	31
TAB.3.1	Estequiometrias das nanopartículas de ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	36
TAB.3.2	Reagentes utilizados para a síntese da ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	37
TAB.3.3	Parâmetros utilizados nas análises de DRX.....	42
TAB.3.4	Guia de onda, banda de operação e dimensões da cavidade para as medidas dos parâmetros S.....	45
TAB.4.1	Dados obtidos pelo refinamento pelo método de Rietveld para as ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	49

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

Å	-	Angstrom
nm	-	Nanômetro
µm	-	Micrômetro
µ	-	Permeabilidade Magnética
δ	-	Tangente de perda
λ	-	Comprimento de onda
ε	-	Permissividade elétrica
MFe ₂ O ₄	-	Fórmula geral da ferrita
(Me ²⁺ _{1-x} Fe ³⁺ _x) [Me ²⁺ _x Fe ³⁺ _{2-x}]O ₄	-	Fórmula geral do Espinélio
(Me ²⁺) [Fe ³⁺ ₂]O ₄	-	Espinélio normal
(Fe ³⁺) [Me ²⁺ Fe ³⁺]O ₄	-	Espinélio inversa
(M ²⁺ _{1-x} Fe ³⁺ _x) [M ²⁺ _x Fe ³⁺ _{2-x}]O ₄	-	Espinélio parcialmente inverso
MgAl ₂ O ₄	-	Mineral espinélio
A	-	Sítio tetraédrico
B	-	Sítio octaédrico
E _a	-	Energia atenuada
E _d	-	Energia dissipada
E _i	-	Energia incidente
E _t	-	Energia transmitida
E _r	-	Energia refletida
WR	-	Guia de onda retangular (“Waveguide Rectangular”)
Fe ₃ O ₄	-	Magnetita
GHz	-	Gigahertz
MHz	-	Megahertz
VHF	-	Very High Frequency
UHF	-	Ultra High Frequency
C ₂ H ₅ NO ₂	-	Glicina
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	Nitrato de níquel hexahidratado
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	-	Nitrato de zinco hexahidratado

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-	Nitrato de ferro III nonahidratado
G/N	-	Razão glicina/nitrato
S_{11}	-	Parâmetro de reflexão da porta 1
S_{12}	-	Parâmetro de transmissão da porta 2 para a porta 1
S_{21}	-	Parâmetro de transmissão da porta 1 para a porta 2
S_{22}	-	Parâmetro de reflexão da porta 2
A_1	-	Coefficiente de Absorção
T_1	-	Coefficiente de Transmissão
R_1	-	Coefficiente de Reflexão
POMA	-	Poli (o-metoxianilina)
NF	-	Negro de fumo
dB	-	Decibel
CP	-	Corpo de prova
SOLT	-	Short Open Load Through
TRL	-	Through, Reflect, Line
TRM	-	Trough, Reflect, Match
LRL	-	Line, Reflect, Line
LRM	-	Line, Reflect, Match
θ	-	Ângulo tetha
kV	-	Kilovolt
mA	-	Miliampère
cps	-	Contagem por segundo
Rexp	-	R-esperado
RB	-	R-Bragg
Rwp	-	R-perfill ponderado
GOF	-	Goodness of fit
NiO	-	Óxido de níquel
ZnO	-	Óxido de zinco
Ni_3Fe	-	Tainita
$\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	-	Ferrita mista Ni-Zn
Tc	-	Tamanho de cristalito
SCS	-	Síntese por combustão em solução

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedade Americana de Ensaio de Materiais)
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
DRX	Difração de Raios X
EMI	Electromagnetic Interference (Interferência Eletromagnética)
ICDS	Inorganic Cristal Structure Database
IME	Instituto Militar de Engenharia
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
NRL	Naval Research Laboratory
RAM	Radar Absorbing Materials
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro

RESUMO

Com os avanços tecnológicos, é fundamental o uso de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) para atenuar ou eliminar interferências eletromagnéticas em aparelhos eletrônicos para uso civil e militar. O uso de MARE é estratégico para a defesa e segurança pública, por permitir blindagem eletromagnética de aeronaves, navios e automóveis. O foco deste trabalho é encontrar entre ferritas mistas de níquel e zinco, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, com x entre 0 e 1, com passos de 0,2, a estequiometria que apresenta maior absorção de radiação eletromagnética para ser aplicada como MARE para a banda X (8 – 12 GHz). Foi utilizado o método de síntese por combustão em solução (SCS) para obter as nanopartículas magnéticas. A caracterização estrutural da ferrita foi realizada por difração de raios X (DRX) e utilizou-se o método refinamento de Rietveld para obter informações das fases formadas, tamanho de cristalito das partículas e parâmetro de rede. Foi verificada a formação majoritária da fase ferrita cúbica do tipo espinélio e a presença de partículas na escala nanométrica, com tamanho de cristalito entre 44 e 81 nm. Para a caracterização eletromagnética foi empregado o método da linha de transmissão em guia de ondas retangular. Compósitos de nanopartículas de ferrita em matriz de tinta a óleo foram produzidos nas concentrações de 10, 20, 30 e 40% em peso de ferrita. Concentrações superiores a 40% de ferrita foram testadas e não se obteve uma boa interação entre as partículas e a matriz de tinta a óleo. Os melhores resultados obtidos de absorção de micro-ondas foram para as ferritas com concentração em peso de 40% nas estequiometrias $NiFe_2O_4$ e $Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$.

ABSTRACT

With technological advances, it is essential to use Radar Absorbing Materials (RAM) to reduce or eliminate electromagnetic interference in electronic equipment for civil and military use. The use of RAM is strategic for defense and public security, to allow electromagnetic shielding of aircraft, ships and automobiles. The focus of this work is to find joint between nickel and zinc ferrites, $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, with x between 0 and 1 in steps of 0.2, the stoichiometry of which has increased absorption of electromagnetic radiation to be applied as RAM for X-band (8 - 12 GHz). It used the method of solution combustion synthesis (SCS) for the magnetic nanoparticles. The structural characterization of the ferrite was carried out by X-ray diffraction (XRD) and it was used Rietveld refinement method to obtain information of the phases formed, crystallite size of the particles and lattice parameter. It was observed the majority formation of cubic spinel type ferrite phase and the presence of the nanoscale particles with crystallite size between 44 and 81 nm. For the electromagnetic characterization it was used the transmission line method in rectangular waveguide. Composite ferrite nanoparticles in oil paint matrix were made at concentrations of 10, 20, 30 and 40% by weight of ferrite. Concentrations higher than 40% ferrite were tested and failed to show a good interaction between the particles and the oil paint matrix. The best results observed for microwave absorption were for ferrites with a concentration by weight of 40% over stoichiometry $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and NiFe_2O_4 .

1. INTRODUÇÃO

1.1 POSICIONAMENTO DA PROPOSTA

A ciência e a engenharia da nanotecnologia começaram a ganhar forma na segunda metade do século passado. A partir do desenvolvimento de nanomateriais, surgiram muitos trabalhos multidisciplinares e com diferentes abordagens. É considerado nanomaterial uma substância que apresenta tamanho de partículas com dimensões críticas entre 1 a 100 nm. O grande interesse no desenvolvimento de nanomateriais reside nas suas características singulares, visto que são materiais que apresentam propriedades diferenciadas quando comparados com materiais tanto em nível molecular quanto em estado sólido (ATKINS e SHRIVER, 2008).

Nessas dimensões reduzidas, sistemas nanocristalinos apresentam maior área de superfície, alta reatividade química, estabilidade térmica, propriedades ópticas e elétricas diferenciadas, e especialmente o fenômeno do superparamagnetismo nas nanopartículas magnéticas (MAHMOUDI *et al*, 2011; SINGH *et al*, 2015).

As nanopartículas magnéticas de ferrita têm sido empregadas em um número considerável de pesquisas. Na biomedicina, as ferritas são aplicadas em transporte de medicamentos magnéticos e agentes de contraste para imagem de ressonância magnética, também são aplicadas em catálise, ímãs permanentes, telecomunicações, dispositivos de armazenamento, na recuperação ambiental, supressores de ruídos eletrônicos (EMI) e como absorvedores de radiação eletromagnética (DŽUNUZOVIĆ *et al*, 2015).

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), tradução do termo RAM (*Radar Absorbing Materials*), vem sendo largamente explorados pelo serviço militar, pois se apresenta como uma ferramenta tecnológica capaz de conferir invisibilidade a aeronaves, automóveis e navios, por torná-los imperceptíveis a radares. Esses materiais também encontram utilização em outros setores. Como exemplo, são usados para: absorverem ondas indesejáveis em aparelhos eletrônicos e em componentes de aceleradores de partículas; em antenas de transmissão e recepção de radiofrequência; controle de interferência de sinais de TV; em atenuadores e terminações para guia de ondas e conexões; sistemas de segurança

interna de aeronaves; no revestimento interno de fornos micro-ondas; na blindagem eletromagnética de marca-passos; e ainda no isolamento de câmaras anecóicas, dentre outras (DIAS *et al*, 2000; SGOBBA, 2011; REZENDE *et al*, 2003).

O uso de MARE se estende a certos materiais que têm a capacidade de absorver ondas eletromagnéticas e dissipá-las na forma de energia térmica. Exemplos destes materiais são as ferritas (óxidos cerâmicos), polímeros condutores e materiais carbonosos. A seleção de um destes materiais pode levar a uma redução dos campos magnético ou elétrico. Uma combinação destes pode levar a uma redução simultânea dos campos, sendo esta combinação denominada de material absorvedor híbrido (REZENDE *et al*, 2003).

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética encontram-se na lista de materiais avançados para a defesa nacional e segurança pública, elaborada através de um estudo realizado pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) em conjunto com cientistas vinculados ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). Esse estudo teve como foco reunir materiais avançados e fazer uma análise de dados estratégicos para aplicações em Defesa Nacional e Segurança pública no Brasil. Outro interesse é impulsionar a capacidade nacional para atender as demandas de insumos e matérias-primas que são cada vez mais crescentes com os avanços tecnológicos (CGEE, 2010).

A radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas tem sido extensivamente usada na época atual. Suas principais aplicações estão na área de telecomunicação, como resultado da grande demanda nos setores de telefonia móvel, sistemas de comunicação, antenas de recepção e transmissão, defesa e segurança. Uma vez que a demanda pelo uso desta radiação aumenta, é necessário expandir a busca por novos materiais com a capacidade de atenuar ou eliminar níveis de radiações eletromagnéticas indesejáveis (CGEE, 2010).

Sabendo que o Brasil não tem produção de materiais MARE em escala industrial, faz-se necessário industrializar as soluções nacionais já desenvolvidas em laboratórios de centros de pesquisa, bem como desenvolver novas pesquisas para atender a demandas civis e militares limitadas (CGEE, 2010).

Sendo assim, o presente trabalho deseja contribuir na seleção de uma dada concentração de ferrita de Ni-Zn que tenha o melhor desempenho como material absorvedor de radiação eletromagnética nas frequências que correspondem à banda X (8 – 12 GHz).

Para realizar essa investigação, foram confeccionados materiais compósitos de ferritas magnéticas com diferentes estequiometrias e concentrações nas matrizes de tinta a óleo para avaliar a capacidade destes materiais como MARE.

Para obter nanopartículas de ferrita Ni-Zn em escala industrial utiliza-se o método convencional de mistura de óxidos, que se limita por não ter controle da homogeneidade e da pureza. Em laboratório, tem sido mais conveniente utilizar outros métodos que permitem um maior controle do produto final. Um método que vem sendo bastante explorado é a síntese por combustão em solução (SCS), que permite a obtenção de materiais nanométricos com elevada área superficial e com elevado grau de pureza (COSTA *et al*, 2003). Por esse motivo, neste trabalho as nanopartículas de Ni-Zn foram obtidas por esse método de síntese.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os materiais para blindagem eletromagnética não são produzidos em escala industrial no Brasil, no entanto existe uma grande demanda para aplicações civis e militares. Segundo dados da Anatel (Agência Nacional de Telecomunicações), em maio de 2016 foram registrados 255,23 milhões de linhas na telefonia móvel, demonstrando ser um importante nicho para aplicações de MARE, uma vez que é necessário eliminar ondas eletromagnéticas indesejáveis nesses aparelhos celulares. No setor militar, o Brasil também não pode deixar de se posicionar frente ao uso de MARE para defesa e segurança pública. Dito isso, torna-se indispensável dominar rotas que permitam desenvolver MARE em laboratórios científicos para serem incorporados na indústria nacional (ANATEL, 2016).

A ferrita Ni-Zn vem sendo largamente estudada como absorvedora de radiação eletromagnética. No entanto, são poucas as estequiometrias exploradas pela literatura, o que impossibilita selecionar a de maior eficiência como MARE.

Faz-se necessário variar a concentração de zinco para determinar a ferrita com melhor desempenho na absorção da radiação na faixa de micro-ondas, para posteriormente realizar incrementos em seu processamento, e desta forma potencializar as suas características absorvedoras.

1.3 OBJETIVOS

O principal objetivo desta pesquisa é encontrar entre as ferritas mistas $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com x variando de 0 a 1, com intervalos de 0,2, a que apresenta maior eficiência na absorção de radiação de micro-ondas na banda X (8 – 12 GHz). Especificamente pretende-se:

- Sintetizar ferritas Ni-Zn pelo método de síntese por combustão em solução (SCS) com razão Glicina/Nitrato (G/N) 1,5 para todas as estequiometrias $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com x variando de 0 a 1, com intervalos de 0,2.
- Dispersar ferritas Ni-Zn com concentrações em peso de ferrita de 10%, 20%, 30% e 40% em matriz de tinta a óleo.
- Determinar entre as ferritas, a estequiometria com o melhor desempenho na absorção de micro-ondas nas frequências da banda X.
- Avaliar a influência da concentração da ferrita em massa no seu desempenho como MARE;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são aqueles que incorporam duas ou mais propriedades provenientes de componentes distintos, propriedades estas que não se consegue com os componentes isolados. Neste contexto, os materiais compósitos são criados artificialmente e são constituídos por diferentes fases que são separadas por uma interface quimicamente distinta (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Grande parte dos materiais compósitos é constituída por duas fases, sendo uma delas denominada matriz, a qual corresponde à fase contínua que deve envolver outra fase, designada como fase dispersa. As características dos compósitos são dependentes da relação de alguns parâmetros, como as propriedades das fases que os constituem, da geometria da fase dispersa e das quantidades relativas das fases. Sendo assim, esses materiais classificam-se em três categorias: os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Neste trabalho será considerado o compósito reforçado com partículas, sendo essas partículas constituídas por nanopartículas de ferrita Ni-Zn dispersas na matriz de tinta a óleo.

2.2 FERRITAS

As ferritas são representadas pela fórmula geral MFe_2O_4 , onde M corresponde a um metal divalente, como o Co, Ni, Zn, Cu, Mn, dentre outros. As ferritas são encontradas na natureza na forma de magnetita, Fe_3O_4 , e podem ser escritas como $Fe^{2+}O^{2-} - (Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, onde o Fe pode ser encontrado tanto no estado de oxidação Fe^{2+} ou Fe^{3+} . A presença destes dois tipos de íons resulta em 4 e 5 magnétons de Bohr (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

As ferritas também podem ser obtidas em laboratórios por rotas sintéticas. O primeiro procedimento de síntese para ferritas foi patenteado pelo laboratório Philips na década 40. O

método foi criado por Snoek (1936) e aplicado a ferritas de Cu-Zn, Mg-Zn, Mn-Zn, Ni-Zn, Mn, que ganharam os nomes comerciais Ferroxcube I, Ferroxcube II, Ferroxcube III, Ferrocube IV e Ferroxcube V, respectivamente. O nome consiste em ‘fer’ para ferro, ‘ox’ para óxido e ‘cube’ para indicar que são estruturas cristalinas cúbicas das cerâmicas (VRIES, 2006).

As ferritas podem ser agrupadas cristalograficamente em três subgrupos: granada, hexagonal e espinélio. Os espinélios são os mais estudados, sendo que neste trabalho, será dada especial atenção à ferrita Ni-Zn que apresenta esse tipo de estrutura (SMIT e WIJN, 1959).

2.2.1 FERRITA DO TIPO ESPINÉLIO

Espinélios são estruturas de óxidos relacionados ao mineral espinélio, $MgAl_2O_4$. Ferritas espinélio são representadas pela fórmula geral $(Me^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_x) [Me^{2+}_xFe^{3+}_{2-x}]O_4$, onde Me^{2+} representa íons divalentes com raio iônico entre 0,6 e 1 Å. Nessa representação, os parênteses representam o sítio A e os colchetes o sítio B. A variável x indica uma proporção de geometrias tetraédricas ocupadas pelo cátion Fe^{3+} denominada grau de inversão. Sendo assim, quando $x=0$ obtém-se a estrutura de espinélio normal, em que Me^{2+} está localizado no sítio A e o Fe^{3+} está localizado no sítio B, como representado na equação 2.1. Quando $x=1$ tem-se a estrutura de espinélio inversa, onde o Fe^{3+} ocupa ambas as geometrias, com o Me^{2+} ocupando metade dos interstícios do sítio B, como pode ser visto na equação 2.2. Outra configuração adotada por esses íons está descrita pela equação 2.3. Neste caso, $0 < x < 1$ e tanto Me^{2+} quanto Fe^{3+} estão distribuídos em ambas às geometrias tetraédricas e octaédricas. Este tipo de estrutura é encontrado em ferritas mistas, sendo denominada espinélio parcialmente inverso (CULLITY e GRAHAM, 2009; SMIT e WIJN, 1959).



O sítio tetraédrico ou sítio A apresenta um íon metálico no interior do tetraedro e íons de oxigênio nos seus vértices, como esquematizado pela FIG. 2.1 (a). O outro sítio é denominado sítio octaédrico ou sítio B, por apresentar um íon metálico no centro do octaedro com íons oxigênio ocupando as extremidades deste (FIG. 2.1 (b)). A FIG. 2.1 (c) mostra um esquema de uma célula unitária do tipo espinélio, onde as partes sombreadas correspondem às geometrias octaédricas e as brancas às geometrias tetraédricas. As formas ampliadas destas geometrias podem ser visualizadas pela FIG. 2.1 (d).

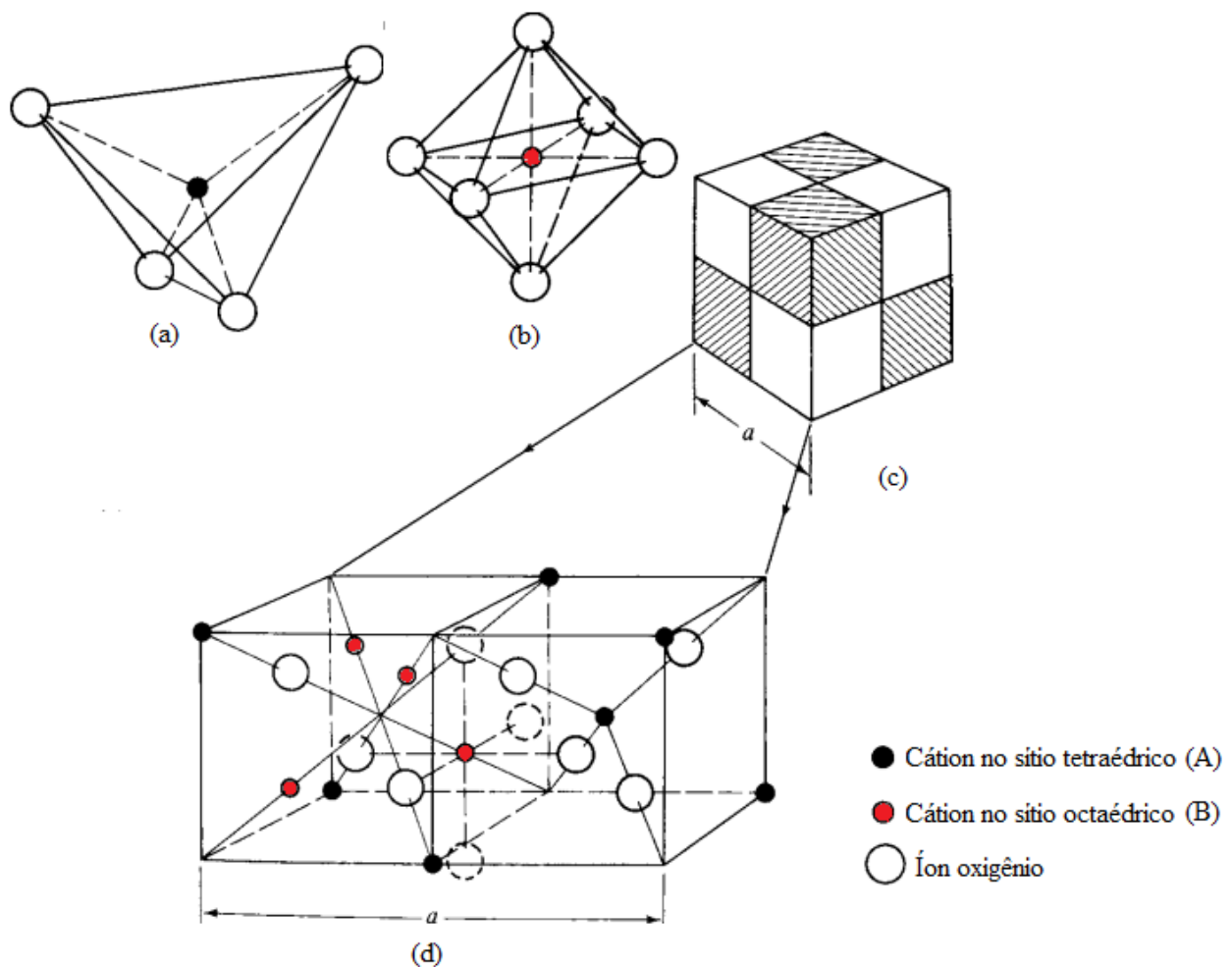


FIG. 2.1. Representação da célula unitária (a) Posição tetraédrica, (b) Posição octaédrica, (c) Estrutura espinélio d) Ampliação das repetições das geometrias A e B (Adaptado de CULLITY e GRAHAM, 2009).

Óxidos com esta estrutura apresentam propriedades magnéticas dependentes do tipo de cátions presentes e da distribuição destes entre as posições tetraédricas e octaédricas. A estrutura espinélio da ferrita apresenta 32 ânions O^{2-} e 24 cátions em cada célula unitária. Estes cátions podem ocupar 96 posições diferentes, onde 64 são tetraédricas e 32 são octaédricas.

Entretanto, são ocupadas apenas 8 posições tetraédricas e 16 octaédricas, o que resulta na ocupação de um oitavo dos sítios tetraédricos e da metade dos sítios octaédricos (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Diferentes composições de metais de transição (Fe, Co, Zn, Ni, Mn, Mg, dentre outros) podem originar ferritas simples com a adição de um destes metais ou ferritas mistas com a combinação de dois ou mais metais divalentes. Neste trabalho, foram obtidas por meio da síntese por combustão em solução, ferritas simples (NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4) e mistas ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$).

2.2.2 FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4)

Ferritas de níquel apresentam estrutura espinélio inversa, em que os cátions Fe^{3+} ocupam ambas as geometrias tetraédricas e octaédricas e os cátions Ni^{2+} ocupam metade dos interstícios octaédricos. Desta forma, esse composto pode ser representado pela fórmula $(\text{Fe}^{3+}_{1.0}) [\text{Ni}^{2+}_{1.0}\text{Fe}^{3+}_{1.0}]\text{O}^{2-}_4$, apresentando comportamento ferrimagnético (CULLITY e GRAHAN, 2009; KASAPOGLU *et al*, 2007).

Em um estudo realizado por Chinnasamy *et al* (2001), foi verificado através das técnicas Mossbauer, magnetização e EXAFS que a ferrita de níquel pode apresentar estrutura espinélio parcialmente invertido quando o tamanho de grão é reduzido a alguns nanômetros. Essa mudança na estrutura é atribuída ao comportamento superparamagnético destas ferritas nanométricas.

Ferritas de níquel são amplamente estudadas por apresentar excelente desempenho magnético. Estas ferritas encontram aplicações em dispositivos magnéticos de alta densidade de gravação, refrigeração magnética, absorvedor de micro-ondas, em sistemas de repulsão para levitação ferroviária, catalisação de reações químicas, fluídos magnéticos. Essas ferritas apresentam propriedades físicas e químicas extraordinárias quando estão em tamanhos reduzidos dentro da escala nanométrica (KASAPOGLU *et al*, 2007).

2.2.3 FERRITA DE ZINCO (ZnFe_2O_4)

A ferrita de zinco apresenta a estrutura espinélio normal e com essa configuração apresenta comportamento paramagnético, sendo esta uma ferrita não magnética (CULLITY e GRAHAM, 2009).

As ferritas de zinco são largamente aplicadas em áreas biomédicas, incluindo hipertermia, sistema de entrega de medicamentos, biossensor, imagem por ressonância magnética, dentre outras (ALHADLAQ *et al*, 2015).

Na indústria, a ferrita de zinco tem atraído muita atenção em função das suas propriedades. Ela pode ser aplicada a dispositivos eletrônicos, materiais magnéticos, absorvedores de micro-ondas, catalisadores, células foto-eletróquímicas, dentre outras (DERAZ e ALARIFI, 2012).

2.2.4 FERRITA MISTA Ni-Zn

Ferritas podem ser obtidas a partir da combinação de dois ou mais tipos de cátions divalentes, (Ni^{2+} , Zn^{2+}) O. Fe_2O_3 , sendo esse tipo de ferrita conhecido como ferrita mista. As ferritas mistas são mais utilizadas comercialmente, uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas pela estequiometria escolhida (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A composição química da ferrita Ni-Zn é $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}) [\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x]\text{O}_4$, em que cátions $\text{Fe}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ estão na posição tetraédrica e $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ estão na posição octaédrica (JIANG *et al*, 2016).

A microestrutura e as propriedades magnéticas da ferrita mista Ni-Zn são dependentes da concentração de íons de Zn^{2+} que são incorporados em sua composição. Harris *et al* (1995) reportou em um estudo que o aumento da concentração do cátion Zn^{2+} (que prefere o sítio A) provoca uma perturbação na estrutura da ferrita Ni-Zn e desloca os íons de Fe da posição tetraédrica (A) para a posição octaédrica (B), com os íons de ferro ocupando tanto os sítios A quanto os sítios B, onde a disposição desses íons em tais sítios são dependentes da concentração de zinco incorporado na ferrita Ni-Zn.

Ainda segundo Harris *et al* (1995) as estruturas espinélio influenciam as propriedades magnéticas das ferritas, podendo levar a uma magnetização máxima quando se adiciona uma

determinada concentração de zinco. Além disso, como essa estrutura espinélio situa-se na classe de ferritas moles, que se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade e apresentam alta resistividade elétrica, permissividade e permeabilidade magnética, podem encontrar aplicação em altas frequências (DIAS *et al*, 2000; BRITO, 2006; ZHOU *et al*, 2015).

Essas ferritas Ni-Zn são amplamente usadas em tecnologias da informação, tais como telecomunicação, transformador de energia, dispositivos de micro-ondas, em materiais absorvedores de micro-ondas, dentre outras (JIANG *et al*, 2016).

Ferritas mistas de Ni-Zn apresentam propriedades dielétricas e magnéticas descritas pela permeabilidade complexa e permissividade complexa. Essas ferritas são muito usadas em altas frequências (0,8-18 GHz), portanto, é imprescindível investigar a influência da concentração de íons Zn^{2+} nessas faixas de frequências (JIANG *et al*, 2016).

2.3. TINTAS

As tintas são constituídas por uma parte sólida, que é responsável pela formação da película aderente à superfície a ser pintada, e uma parte volátil, que pode ser à base de água ou solventes orgânicos. As tintas são formadas por uma combinação estável de elementos como resinas, solventes, aditivos e pigmentos que se misturam para formação de um líquido geralmente viscoso (DONADIO, 2011).

As resinas são responsáveis pelas principais características químicas e físicas das tintas, representam a parte não volátil que aglomera as partículas de pigmentos. São responsáveis também por conferirem brilho, resistência química e física, a secagem, a aderência, e outras. As principais resinas utilizadas são as alquídicas, poliuretânicas, acrílicas, epóxi, vinílicas e nitrocelulose (GUIA TÉCNICO AMBIENTAL TINTAS E VERNIZES - SÉRIE P+L, 2006).

A tinta a ser utilizada para formação dos compósitos deste trabalho é da marca Coral Esmalte Sintético Coralit Tradicional Alto Brilho Branco. Esta tinta é à base de solvente e constituída por resina alquídica, sendo esta resina formada por um polímero esterificado a partir de poliácidos e ácidos graxos com poliálcoois (GUIA TÉCNICO AMBIENTAL TINTAS E VERNIZES - SÉRIE P+L, 2006).

A escolha do uso de uma tinta a óleo como matriz dispersante dos pós de ferrita fez-se necessária para simular a aplicação deste MARE na blindagem eletromagnética de superfícies metálicas.

2.4 MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (MARE) NA FAIXA DE MICRO-ONDAS

O material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) apresenta a capacidade de transformar a energia incidente de radiação eletromagnética em energia térmica, como mostra o esquema da FIG. 2.2. Esse processo ocorre através da interação onda/matéria, isto é, a onda eletromagnética incide no material e excita a sua estrutura molecular (REZENDE *et al*, 2003; DIAS *et al*, 2000).

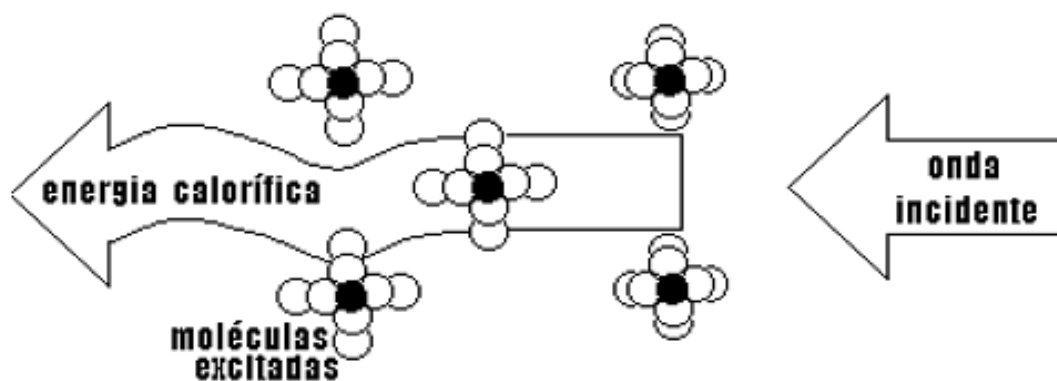


FIG. 2.2 Esquema da transformação da energia eletromagnética em energia térmica pelos MARE (REZENDE *et al*, 2003).

Os materiais absorvedores de radiação compreendem aqueles que absorvem os campos elétrico e magnético. Os que absorvem o campo elétrico têm suas propriedades relacionadas com a permissividade elétrica (ϵ) e a tangente de perda ($\tan\delta$). Estes podem ser obtidos através da adição de partículas de carbono, fibras de carbono, polímeros condutores e partículas de metal em matrizes poliméricas. Por outro lado, os que absorvem o campo magnético têm as propriedades relacionadas com a permeabilidade magnética (μ) e a histerese dos materiais. Essas propriedades podem ser ajustadas pela adição de partículas magnéticas de ferrita em matrizes poliméricas. Há ainda aqueles materiais que absorvem os campos magnético e elétrico simultaneamente, sendo estes denominados materiais absorvedores híbridos (REZENDE *et al*, 2003).

Materiais absorvedores de ondas eletromagnéticas são utilizados com a finalidade de atenuar ou eliminar reflexões e transmissões da radiação incidente em superfícies. Esses materiais são comercializados na forma de espuma, folha, tintas magnéticas ou gás ionizado (plasma). Existem dois tipos básicos de materiais absorvedores: ressonantes ou banda estreita e de banda larga (*broadband absorbers*). Absorvedores ressonantes são sensíveis ao comprimento de onda, pois operam em frequências específicas. Exemplos comerciais destes absorvedores são a tela de Salisbury e o absorvedor de Dallenbach. Já os absorvedores de banda larga são eficientes em uma ampla faixa de frequências. Um exemplo importante deste tipo é absorvedor Jaumann (CGEE, 2010; LAIRD TECHNOLOGIES, 2006; REZENDE *et al*, 2003).

Estudos vêm sendo realizados para desenvolver materiais para blindagem eletromagnética e encontrar alternativa para o uso dos materiais encontrados no mercado, uma vez que estes materiais são importados, levando a um grande custo final na sua utilização. Polímeros condutores e compósitos poliméricos estão entre os materiais que se encontram em estudo nos centros de pesquisa (CGEE, 2010).

Dias *et al* (2005) processaram tintas poliuretânicas com negro de fumo e ferritas de Ni-Zn e Mn-Zn para formação de compósitos para utilização como MARE para a banda X. Realizaram medidas de refletividade pela técnica do arco NRL e encontraram resultados de atenuação da radiação com valores que se aproximam de 70% para os compósitos que possuem formulação de negro de fumo e ferrita de Mn-Zn.

Um estudo desenvolvido por Pinto e Rezende (2012) para MARE à base de poli (o-metoxianilina) (POMA) e negro de fumo em resina epóxi encontrou valores de atenuação da radiação eletromagnética para a banda X de até 99,5% em 11,7 GHz para compósitos com NF-10%/POMA. As medidas eletromagnéticas foram realizadas via refletividade em guia de ondas retangular pelo método da linha de transmissão

As ondas eletromagnéticas na faixa de micro-ondas compreendem a região do espectro entre as ondas no infravermelho e rádio. As frequências correspondentes a essa faixa espectral situam-se entre 300 MHz e 300 GHz, com o comprimento de onda variando de 1 m a 1 mm. A FIG. 2.3 mostra um esquema das bandas localizadas na faixa de micro-ondas, com suas respectivas faixas de frequência, bem como os comprimentos de onda que compreendem estas faixas (SANSEVERINO, 2002).

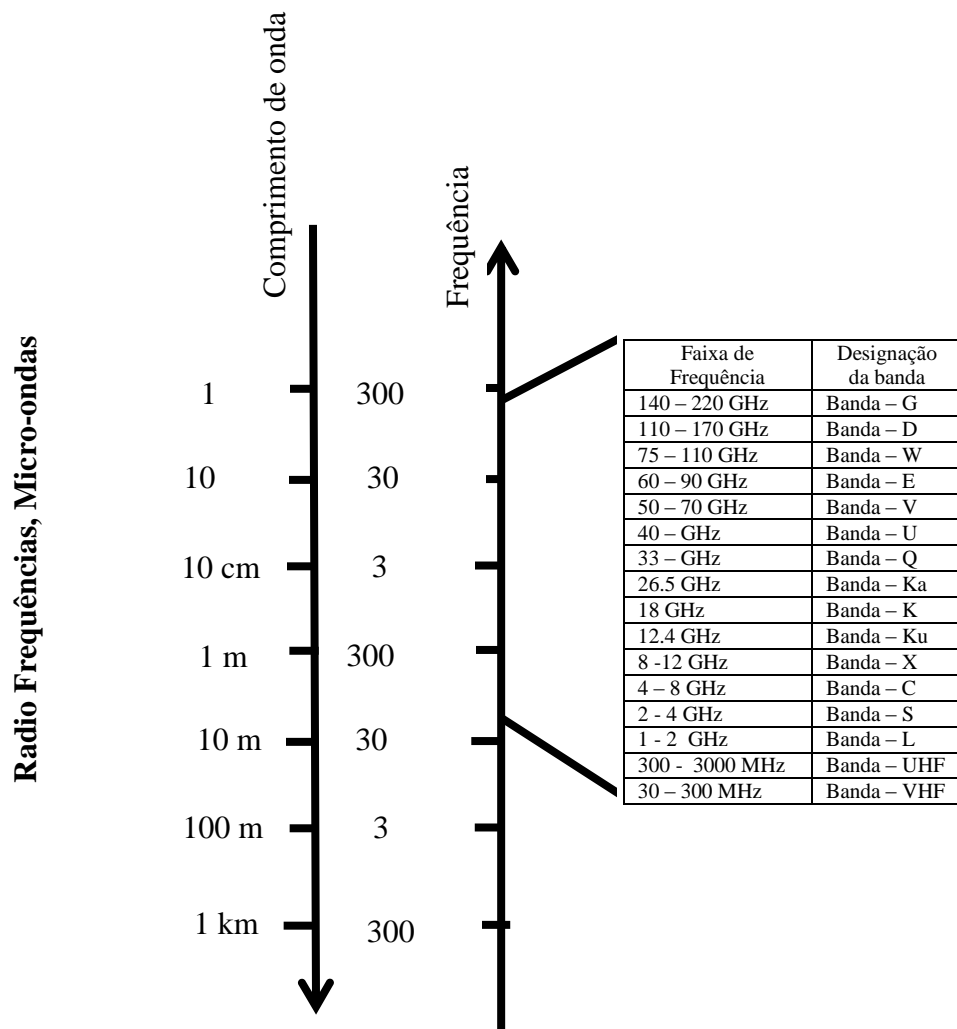


FIG. 2.3 Região do micro-ondas, bandas e frequências (Adaptado de HONG e LANCASTER, 2001).

O uso da faixa de micro-ondas se estende a navegação, comunicação, radioastronomia, sensoriamento, dentre outras (HONG e LANCASTER, 2001). As micro-ondas são muito utilizadas em RADAR (*Radio Detection and Ranging*), dispositivo desenvolvido inicialmente para uso militar na década de 50.

Os radares operam em bandas específicas na faixa de frequências de micro-ondas, sendo as mais comumente utilizadas, as bandas L, S, C, X e Ku. Há um número significativo de radares que operam nas bandas UHF e VHF, sendo utilizados para sistemas de vigilância de longo alcance (HONG e LANCASTER, 2001). A TAB. 2.1 relaciona exemplos de aplicações destas bandas com suas respectivas frequências de operação.

TAB. 2.1 Frequências das bandas de radares e suas aplicações.

Designação da banda	Banda de frequência	Uso geral
VHF	50-300 MHz	Vigilância de muito longo alcance
UHF	300-1000 MHz	Vigilância de muito longo alcance
L	1-2 GHz	Vigilância de longo alcance Controle de tráfego de rotas
S	2-4 GHz	Vigilância de alcance moderado Terminal de controle de tráfego Previsões meteorológicas Radares Militares
C	4-8 GHz	Rastreamento de longo alcance Detecção climática
X	8-12 GHz	Rastreamento de curto alcance Direcionamento de mísseis Mapeamento, Radar marítimo Intercepção de movimentação aérea
Ku	12-18 GHz	Mapeamento de alta resolução Altímetro via Satélite
K	18-27 GHz	Pouco usado (absorção de vapor de água)
Ka	27-40 GHz	Mapeamento de altíssima qualidade Vigilância aérea

(Adaptado de KNOTT *et al*, 2004)

Os radares baseiam-se na transmissão e recepção de pulsos em uma faixa estreita de comprimentos de onda. O radar apresenta um receptor capaz de identificar um alvo pela refletividade do sinal incidente sobre o mesmo (REZENDE *et al*, 2003).

O sinal emitido pelo radar pode ser atenuado por materiais que absorvem radiação eletromagnética na sua faixa de frequência. Isto é, a onda incidente no material é absorvida e retorna com uma intensidade reduzida ao receptor do radar, fazendo com que o objeto não seja identificado pelo radar.

O MARE desenvolvido neste trabalho encontra aplicação para a banda X, que é usada para rastreamento de curto alcance, mapeamento, radar marítimo e interceptação de movimentação aérea.

2.5 FERRITA Ni-Zn COMO ABSORVEDORA DE MICRO-ONDAS

As ferritas são materiais que apresentam propriedades magnéticas que dependem da adição de metais. Em função de sua estrutura, podem ser utilizadas na composição de MARE para possibilitar a absorção nas mais variadas frequências de micro-ondas (COSTA *et al*, 2003; PAULO *et al*, 2004).

As ferritas de Ni-Zn podem ser aplicadas a uma extensa faixa de frequências que se estende até vários Gigahertz. Essas ferritas conseguem agrupar propriedades magnéticas e dielétricas, apresentando grande versatilidade em suas aplicações como absorvedoras de radiação. O principal mecanismo pelo qual a ferrita absorve na faixa do micro-ondas é a ressonância giromagnética, que ocorre quando o material é submetido a um campo eletromagnético (COSTA *et al*, 2003; PAULO *et al*, 2004).

Costa *et al* (2007) fizeram um ensaio de refletividade em guia de ondas na faixa de frequência de 8 – 12 GHz com pós de ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, preparados por reação de combustão e expostos a um processo de sinterização nas temperaturas de 800, 1000 e 1200°C/2h. Os resultados foram comparados com os valores de refletividade de uma amostra sem o tratamento térmico. Observaram que a amostra sem tratamento térmico obteve o melhor desempenho na frequência de 12 GHz. À medida que se aplica a temperatura de 800 e 1000°C/2h a refletividade diminui e se mantém constante na faixa de 8,0 a 12,0 GHz. Já para a temperatura de 1200°C/2h a ferrita obteve a máxima refletividade para frequências inferiores a 8 GHz e para a frequência de 12 GHz houve uma queda. O que torna esse tipo de ferrita estratégico para aplicações em MARE para uso em plataformas militares.

Outro estudo desenvolvido para MARE na banda X foi realizado por Pessoa *et al* (2013) com ferrita Ni-Zn dopada com magnésio e cobre. Os pós das ferritas foram calcinados a 350, 500 e 900°C para confecção de compósitos em matriz de resina epóxi. Os compósitos foram caracterizados via refletividade por guia de ondas e foi encontrado 77% de atenuação da radiação para 8,2 GHz para pós calcinados a 900°C/3h. Foi verificado o aumento da absorção de radiação eletromagnética com o aumento de partículas ($> 0,4 \mu\text{m}$).

Paulo *et al* (2004) obtiveram compósitos de ferrita Ni-Zn com composição $\text{Ni}_{0,32}\text{Zn}_{0,64}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dispersa em uma matriz de policloropreno pelo processo de mistura/moagem. A mistura foi realizada com adição dos agentes de vulcanização, resultando em 80:20 em peso de ferrita Ni-Zn: CR. Esse estudo concentrou-se em variar a espessura do

compósito e fazer ensaios de refletividade pelo método Transmissão/Reflexão (T/R) na faixa de frequência de 2 a 4 GHz (banda S). Em seus resultados, o compósito 80:20 de Ni-Zn:CR com espessura de 6 mm mostrou o melhor desempenho com absorção superior a 96,9% (-15 dB) para toda a faixa da banda S.

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas para aplicações da ferrita Ni-Zn e uma vez que o seu desempenho como MARE pode variar em função do método de síntese, pela composição estequiométrica de Ni-Zn, pela presença de metais dopantes e pelo tratamento térmico empregados, torna-se indispensável avaliar tais fatores para obter ferritas com o melhor desempenho como MARE. Além disso, é importante conhecer os parâmetros que tornam a ferrita Ni-Zn um bom material para absorção de micro-ondas.

Para a caracterização eletromagnética de materiais, um importante parâmetro a ser determinado é o parâmetro de espalhamento, ou simplesmente parâmetro S, que será elucidado no item a seguir.

2.6 MEDIDAS DE PARÂMETROS S

Na caracterização eletromagnética de materiais, equipamentos que realizam análise de sinais eletromagnéticos como analisador de redes vetorial, analisador de redes escalar e analisador de espectro podem fornecer informações da energia da onda eletromagnética após interagir com o material caracterizado (PEREIRA, 2007).

Os parâmetros S que são obtidos pelo analisador de redes carregam informações de espalhamento das ondas eletromagnéticas que são refletidas e transmitidas pela amostra. De forma genérica, os parâmetros S são representados por S_{ij} , em que i indica a porta de saída do sinal que interage com a amostra analisada e j indica a porta de entrada do sinal que estimulará a amostra. Em um dispositivo de duas portas simples, os parâmetros S são expressos como S_{11} , S_{21} , S_{22} e S_{12} como esquematizado pela FIG. 2.4.

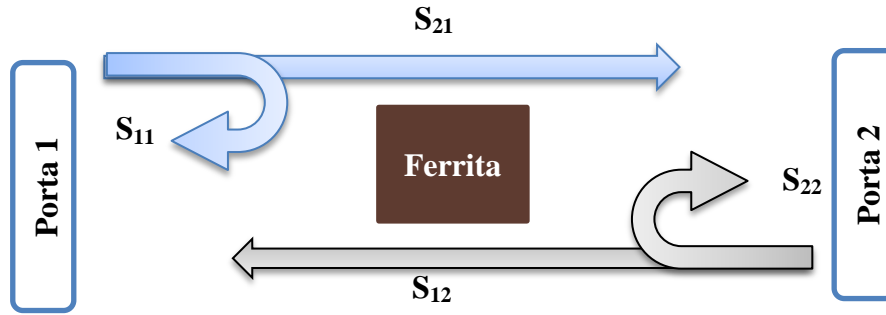


FIG. 2.4 Esquema de dispositivo de duas portas representando os parâmetros S (Adaptado de NATIONAL INSTRUMENTS, 2016).

Nesse esquema, S_{11} e S_{22} representam a energia refletida na porta 1 e porta 2, respectivamente. S_{21} e S_{12} expressam a energia transmitida da porta 1 para a porta 2 e da porta 2 para a porta 1, respectivamente (COLLIN, 1992). Resumidamente tem-se:

$$S_{11} = \frac{\text{Onda de Potência Refletida para a Porta 1}}{\text{Onda de Potência Incidente da Porta 1}}$$

$$S_{21} = \frac{\text{Onda de Potência Transmitida para a Porta 2}}{\text{Onda de Potência Incidente da Porta 1}}$$

$$S_{22} = \frac{\text{Onda de Potência Refletida para a Porta 2}}{\text{Onda de Potência Incidente da Porta 2}}$$

$$S_{12} = \frac{\text{Onda de Potência Transmitida para a Porta 1}}{\text{Onda de Potência Incidente da Porta 2}}$$

Os coeficientes de Reflexão (R_I) e Transmissão (T_I) podem ser obtidos pelo quadrado dos módulos dos valores encontrados dos parâmetros S_{11} ou S_{22} e S_{21} ou S_{12} , respectivamente (SILVA, 2014). A radiação absorvida pelo material pode ser então determinada pela relação:

$$A_1 = 1 - 10^{S_{11} [dB]/10} - 10^{S_{12} [dB]/10} \quad (2.4)$$

Tendo em vista que a onda eletromagnética passa através da amostra de ferrita, a energia incidente (E_i) pode ser totalmente ou parcialmente refletida (E_r), transmitida (E_t), dissipada (E_d). O somatório destas energias está expresso pela equação 2.5 e o esquema que relaciona as variáveis da interação onda eletromagnética – MARE dentro da guia de onda, pelo método da linha de transmissão, está representado pela FIG. 2.5 (SILVA *et al*, 2009).

$$E_i = E_r + E_t + E_d \quad (2.5)$$

Sendo:

E_i : Energia incidente;

E_r : Energia refletida;

E_t : Energia transmitida;

E_d : Energia dissipada.

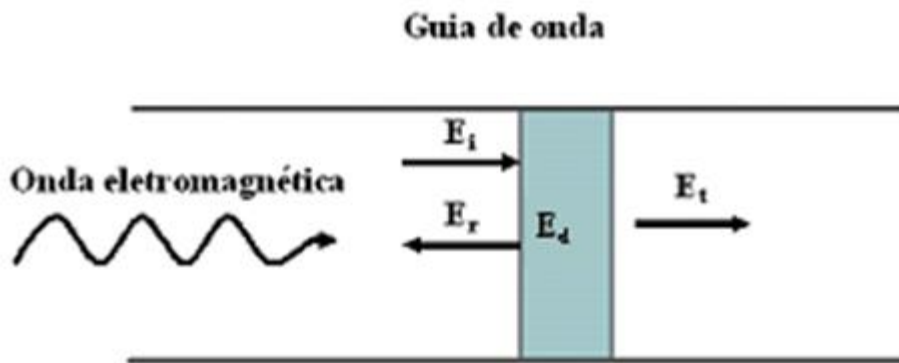


FIG. 2.5 Esquema da interação da onda eletromagnética-MARE. (Adaptado de SILVA *et al*, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DA FERRITA $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ PELO MÉTODO DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)

As nanopartículas de ferrita Ni-Zn foram obtidas pelo método de síntese por combustão em solução. As estequiometrias das ferritas mistas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foram calculadas variando-se o x de 0 até 1, com passos de 0,2, conforme especificado na TAB. 3.1.

TAB. 3.1 Estequiometrias das nanopartículas de ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Ferrita	x
$NiFe_2O_4$	0
$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	0,2
$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	0,6
$Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	0,8
$ZnFe_2O_4$	1

As nanopartículas de ferrita podem ser obtidas por diversos métodos de síntese, incluindo a co-precipitação, reações no estado sólido, citrato precursor (método Pechini), processo sol-gel e métodos térmicos, como por exemplo, a síntese por combustão em solução. Cada método tem suas próprias características de grau de pureza, morfologia e grau de aglomeração. A síntese por combustão em solução ganha especial destaque por apresentar uma rota simples e uma reação exotérmica que se processa rapidamente (CASBEER *et al*, 2012; THOLKAPPIYAN e VISHISTA, 2015; ZHANG e STANGLE, 1994).

Esse método de síntese vem sendo explorado por pesquisadores por resultar em nanopartículas com alto grau de pureza, homogeneidade química em uma escala atômica, morfologia, partículas de tamanhos pequenos e quase sempre em tamanho nanométrico. Uma particularidade deste método é a sua natureza autossustentável, pois o calor para ocorrer a

síntese é fornecido pela própria reação, não sendo necessário aplicar uma fonte de calor externa para dar continuidade ao processo (COSTA *et al*, 2003; ZHANG & STANGLE, 1994).

Costa *et al* (2003) realizou um estudo que relaciona as propriedades da ferrita Ni-Zn obtida por síntese de combustão. Como resultado da síntese foi encontrada uma única fase da estrutura espinélio cúbica, partículas de alta pureza e de tamanho entre 18-27 nanômetros, o que confirma a eficiência do método para obtenção de nanopartículas magnéticas.

Todos os reagentes (TAB. 3.2) utilizados na síntese foram pesados em balança analítica da marca Bioprecisa, modelo FA2104N, com quatro casas decimais, em proporções estequiométricas com uma razão molar glicina/nitrato (G/N) de 1,5.

TAB. 3.2 Reagentes utilizados para a síntese da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_3O_4$.

Reagentes	Origem	Pureza (%)
Ni (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	CRQ	98
Zn (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec	98
Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Aldrich	98
C ₂ H ₅ NO ₂	Vetec	98,5

A síntese das ferritas envolveu uma mistura de nitratos metálicos (agente oxidante – fonte de íons metálicos), glicina (agente redutor - combustível da reação) e água deionizada (FIG. 3.1 (a)). A solução aquosa formada foi levada a uma placa de aquecimento a uma temperatura de 100°C, em capela com exaustão. Com a evaporação da água, a solução tornou-se viscosa provocando o aparecimento de bolhas e volatilização dos gases, até a completa ignição, FIGs. 3.1 (b) e 3.1 (c), respectivamente. O produto formado apresentou um aspecto esponjoso (FIG. 3.1 (d)) e foi macerado em almofariz, resultando em um pó magnético com partículas finas, como mostra a FIG. 3.1 (e).

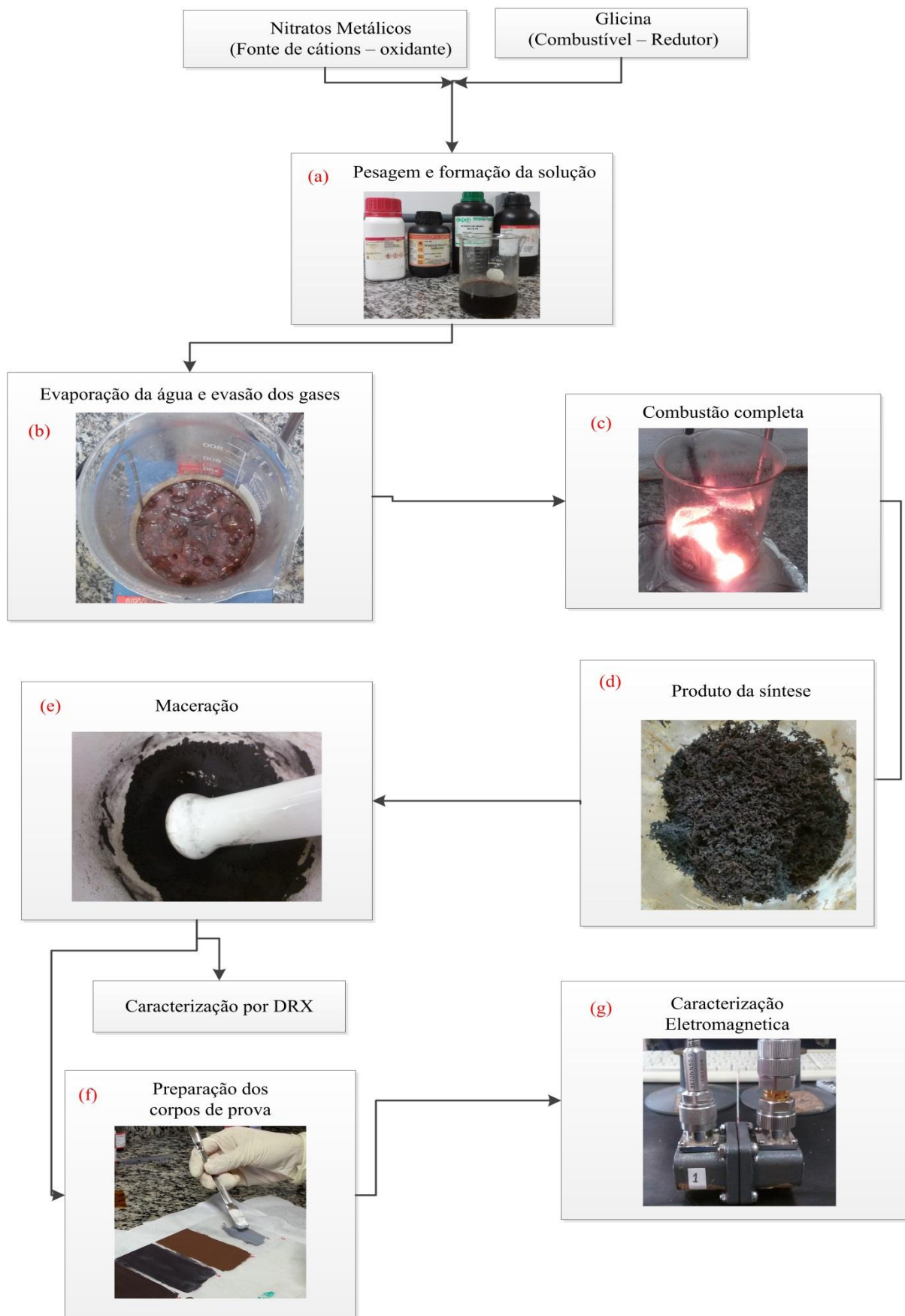


FIG. 3.1 Fluxograma do procedimento experimental realizado neste trabalho.

O pó de ferrita obtido nesta síntese foi caracterizado por difração de raios X (FIG. 3.1 (e)). Os corpos de prova foram confeccionados a partir do pó da ferrita obtido na maceração (FIG. 3.1 (f)) de acordo com o procedimento descrito no próximo item para serem utilizados para obter parâmetros S na banda X, como descrito na seção 3.4.

3.2 PREPARAÇÃO DO CORPO DE PROVA (CP)

Os métodos para avaliar o desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética requerem rigoroso cuidado no preparo do corpo de prova (CP), pois este deve apresentar as dimensões exatas da cavidade do guia de ondas, uma vez que frestas entre as paredes do guia e a superfície da amostra podem provocar vazamento de radiação eletromagnética e fornecer resultados inconsistentes.

Tendo em vista essa dificuldade, optou-se por depositar os compósitos em matriz de tinta a óleo em películas de transparências, com espessura de 0,15 mm como ilustrada pela FIG. 3.2 (a). A espessura da camada do compósito depositado na película foi de 0,05 mm, como pode ser observado na FIG. 3.2 (b). Esse procedimento permitiu eliminar uma série de erros na confecção dos CP's.

Esses CP's foram confeccionados nas proporções em massa de ferrita de 10, 20, 30 e 40% para serem analisados na banda X. As ferritas utilizadas serão identificadas conforme foram discriminadas na TAB. 3.1.

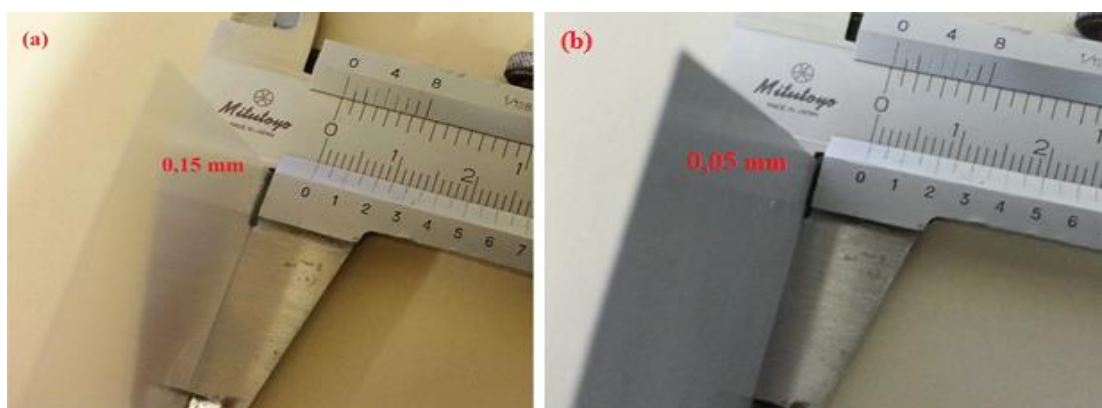


FIG. 3.2 Espessura da película de transparência. (a) Películas utilizadas para verter os compósitos. (b) Compósitos com espessura de 0,05 mm em matriz de tinta a óleo.

O procedimento para a confecção dos CP's consiste em macerar em almofariz o pó das nanopartículas de ferrita sintetizado e pesar em balança analítica proporções estequiométricas de ferrita e tinta a óleo, com a ferrita em peso de 10, 20, 30 e 40%, conforme ilustrado pela FIG. 3.3 (a). A mistura do pó nanométrico e da tinta foi realizada em um béquer com o auxílio de uma espátula (FIG.3.3 (b)). Em seguida, a mistura foi submetida a um banho ultrassônico por 10 min (FIG.3.3 (c)) para melhorar a dispersão das nanopartículas na matriz. O compósito resultante foi depositado com o auxílio de uma espátula em películas de transparências em dimensões padrões para a banda X como ilustrado na FIG. 3.3 (d).

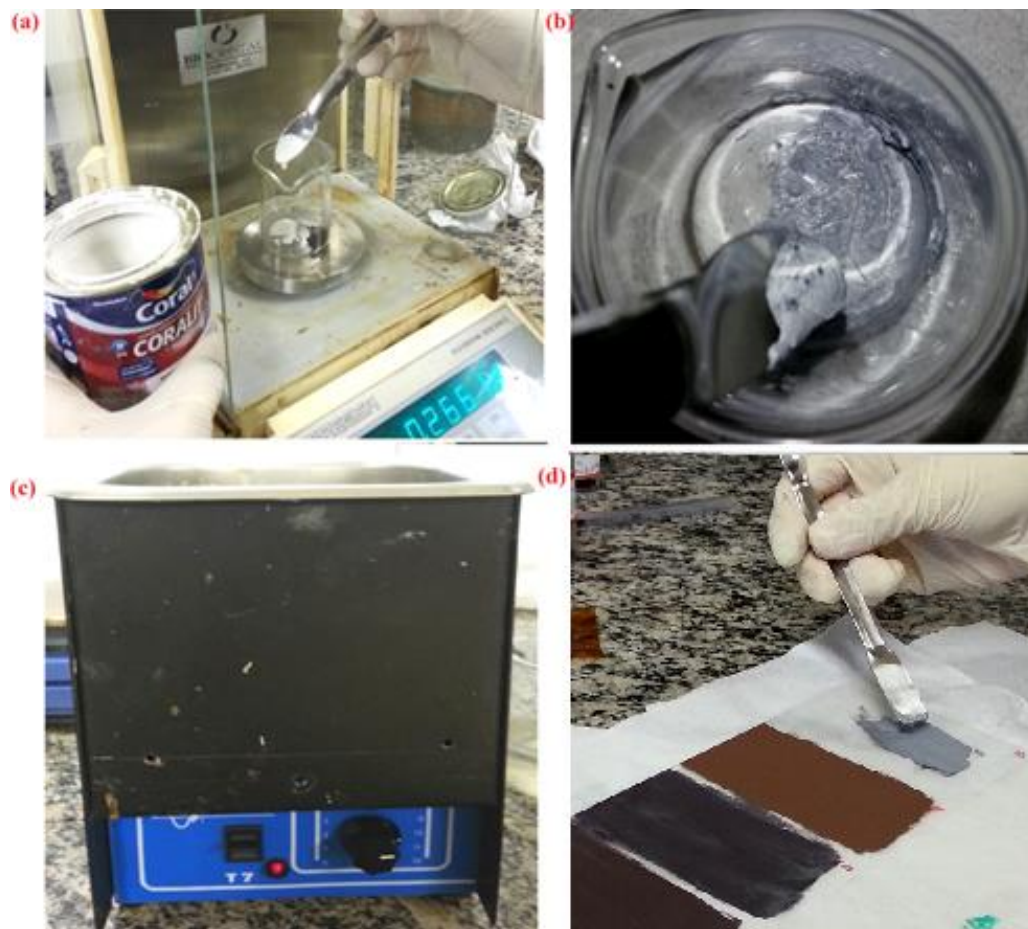


FIG. 3.3. Confecção dos CP's. (a) Pesagem da tinta a óleo e ferrita em balança analítica. (b) Mistura da ferrita com a tinta. (c) Banho ultrassônico para dispersar as nanopartículas na matriz de tinta. (d) Confecção de CP em películas de transparências para medidas na banda X.

Os compósitos confeccionados (FIG. 3.4 (a)) em películas para as medidas na banda X foram posicionados entre os encaixes dos adaptadores do guia de ondas como mostra a FIG. 3.4 (b), que ilustra uma parte do analisador rede utilizado nas medidas no CTE_x.

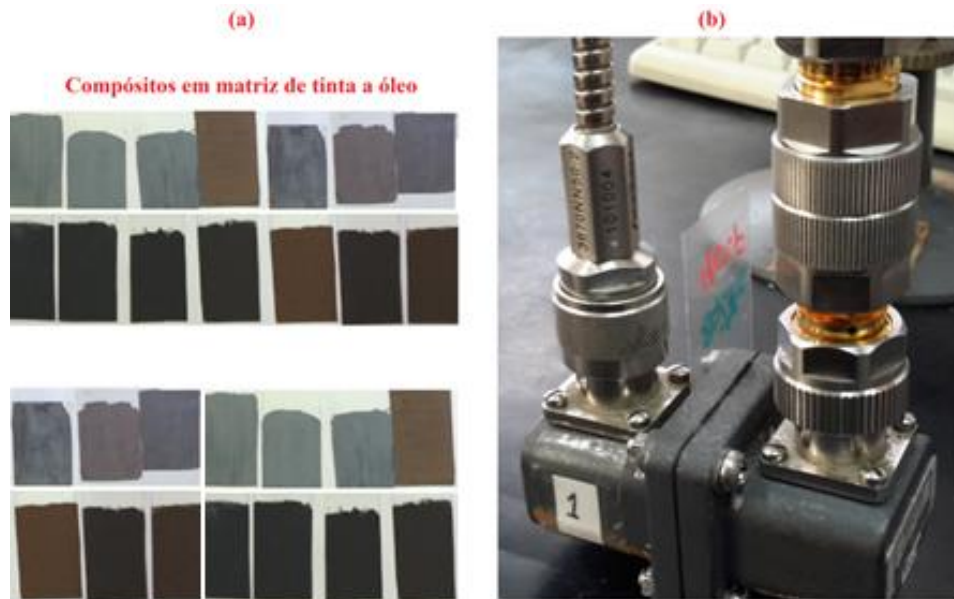


FIG. 3.4 (a) Corpos de provas na matriz de tinta a óleo para as medidas na banda X. (b) Corpo de prova inserido entre os adaptadores do guia de onda para as medidas dos parâmetros S.

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a caracterização das nanopartículas de ferrita, foi utilizada a técnica de difração de raios X. Por esta técnica foi possível confirmar a presença da fase ferrita do tipo espinélio, identificar a presença de outras fases, como óxido de zinco, óxido de níquel e tainita. Também foi possível determinar o tamanho médio de cristalito das diferentes estequiometrias de ferrita, obter parâmetros de rede e tipo de estrutura cristalina.

A difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de fases cristalográficas de materiais cerâmicos. A difração ocorre nesses materiais, pois estes apresentam átomos que estão arranjados em planos cristalinos com distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS *et al*, 2002).

Para a caracterização de todas as fases existentes foi utilizado o método de refinamento Rietveld através da comparação do padrão de difração de raios X observado com um padrão calculado das fases existentes (parâmetros cristalográficos).

Os difratogramas foram obtidos por difratômetro com detector angular e fonte de cobre (XCELERATOR) X'PERT PRO da PANalytical disponibilizado pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Os parâmetros ajustados para análise encontram-se especificados na TAB. 3.3.

Os padrões obtidos foram refinados pelo método Rietveld que utiliza parâmetros fundamentais através do *software* TOPAS-Academic, versão 4.1, e as fichas de indexação foram extraídas do banco de dados *Inorganic Cristal Structure Database* (ICSD). A qualidade do refinamento foi avaliada pelo parâmetro *goodness of fit* (GOF), sendo aceitáveis valores entre 1,0 e 4,5.

TAB. 3.3 Parâmetros utilizados nas análises de DRX.

Parâmetros	Valores
Fonte de radiação (Cu)	$\lambda = 1,54056\text{\AA}$
Voltagem do tubo	40 kV
Corrente do tubo	40 mA
Monocromador	Grafite
Step size	0,05°
Contagem por segundo (cps)	160 s
Scan range	10 θ – 110 θ

3.3.1 MÉTODO DE RIETVELD PARA REFINAMENTO DE ESTRUTURA

O método de Rietveld é o método utilizado na caracterização de materiais cristalinos com distribuição aleatória na forma de pó. Este método baseia-se na comparação do padrão de difração de raios X experimental com um padrão obtido por cálculos dos dados de estruturas de parâmetros cristalográficos das fases existentes.

O refinamento de estruturas realizado pelo método de Rietveld baseia-se no método matemático de mínimos quadrados para refinar os padrões de difração experimentais até obter o melhor ajuste com o padrão teórico dos picos de difração (YOUNG, 1993).

Os parâmetros que podem ser ajustados nessa técnica são a estrutura cristalina, características da amostra, largura da fenda do detector, o comprimento da fenda do detector, tamanho da fonte de raios X, o ângulo de divergência do feixe incidente, o coeficiente de atenuação de raios X da amostra e o tamanho de cristalito (CHEARY e COELHO, 1992).

Uma importante característica deste método é que durante o refinamento, é possível observar a sobreposição dos padrões observado e teórico para efeito de comparação do progresso do tratamento. Nessa sobreposição, a qualidade do ajuste é avaliada por parâmetros estatísticos para inferir sobre a qualidade do refinamento. Alguns desses parâmetros são R-perfil ponderado (*Rwp*), R-esperado (*Rexp*), R-Bragg (*RB*) e *goodness of fit* (GOF). No refinamento realizado nas ferritas de Ni-Zn deste trabalho, foi utilizado o GOF, como mencionado no item anterior.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A caracterização eletromagnética de materiais pode ser realizada por variadas metodologias. As principais metodologias utilizadas compreendem Espaço Livre, Linha de Transmissão e Não Convencionais, de acordo com o esquema da FIG. 3.5.

O método adotado para caracterização dos MAREs neste trabalho é do tipo Linha de Transmissão, em que a onda eletromagnética se propaga em uma cavidade confinada como uma guia de onda ou cabo coaxial. Para medidas em guia de onda a amostra deve ser retangular e em cabo coaxial deve ser toroidal. Nas medidas realizadas na banda X, utilizou-se guia de onda retangular apropriada para as frequências de operação (TAB. 3.4).

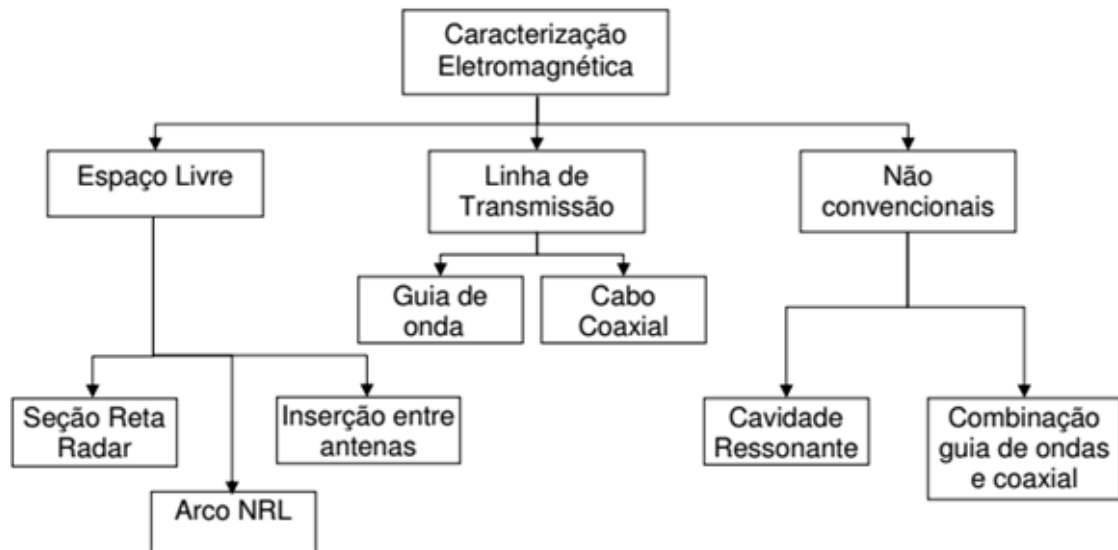


FIG. 3.5 Metodologias de caracterização eletromagnética (PEREIRA, 2007).

A técnica para o ensaio de absorção em linha de transmissão por guia de onda consiste em posicionar o corpo de prova cuidadosamente no interior da guia de onda (ilustração da FIG. 3.6) e acoplar a um analisador de rede devidamente calibrado para obter as medidas de parâmetros S. Porém, como mencionado no item anterior, nesse trabalho optou-se por posicionar as películas com os compósitos entre os encaixes dos adaptadores (FIG. 3.4 (b)).

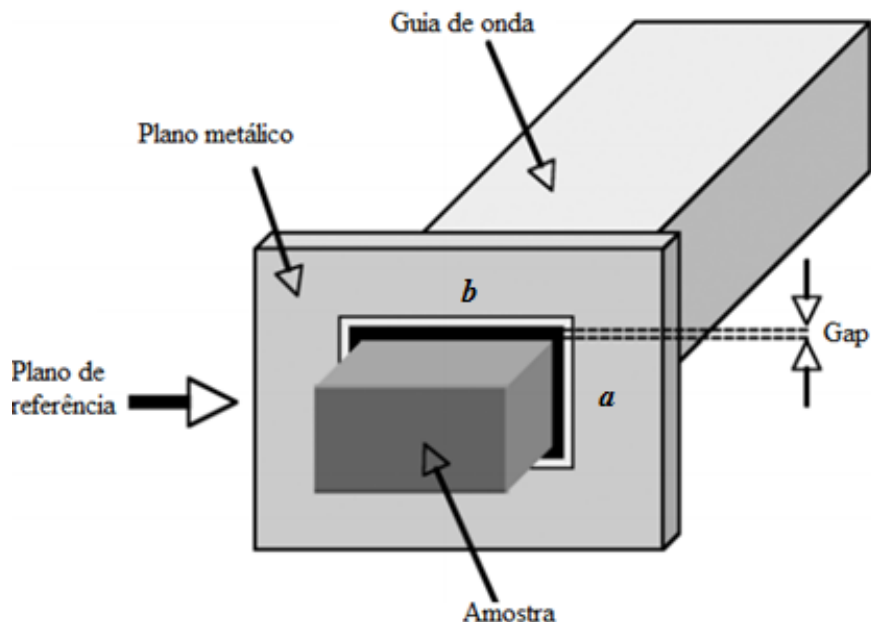


FIG. 3.6 Guia de onda retangular com amostra sendo inserida (ASTM, 2015).

3.4.1 MÉTODO DA LINHA DE TRANSMISSÃO EM GUIA DE ONDA

A guia de onda é um dispositivo metálico construído com elevada precisão mecânica, no qual as ondas eletromagnéticas propagam-se no interior de sua cavidade. As dimensões da guia, e conseqüentemente da amostra, são determinadas em função da frequência de operação. Quanto maior a faixa de frequência, menor é a guia de onda, uma vez que o comprimento de onda se torna menor (NOHARA *et al*, 2003).

A guia de onda a ser utilizada nesse trabalho para as medidas de absorção eletromagnética é o guia de onda retangular com tamanhos padrão WR-90, onde o termo WR equivale a guia de onda retangular, traduzido do inglês *Waveguide Rectangular*, e o número 90 indica as dimensões internas da guia de onda em centésimos de polegadas como especificado pela TAB. 3.4 (GABRIELLI, 2014).

TAB. 3.4 Guia de onda, banda de operação e dimensões da cavidade para as medidas dos parâmetros S.

Guia de onda	Banda (GHz)	Dimensão (pol.)
WR-90	8 – 12	3.400 x 1.700

3.5 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO DOS ANALISADORES DE REDE

A calibração é um procedimento de fundamental importância nas medidas de parâmetros S. Uma calibração adequada permite obter resultados confiáveis e repetitivos.

A aferição de um instrumento de medidas de micro-ondas envolve o retorno deste instrumento periodicamente a um laboratório acreditado para garantir o seu correto funcionamento.

Além desta calibração periódica, antes de realizar medidas de parâmetros S é necessário executar uma calibração pelo usuário com um conjunto de padrões de calibração para analisadores de rede. Para essa calibração, deve-se adotar um conjunto de operações específicas para cada metodologia de caracterização eletromagnética. Nesta calibração são eliminados os erros sistemáticos, presentes no setup de medidas.

Os métodos de calibração normalmente utilizados na calibração de analisadores de rede são os métodos SOLT (*Short Open Load Through*), TRL (*Through, Reflect, Line*), TRM (*Trough, Reflect, Match*), LRL (*Line, Reflect, Line*) e LRM (*Line, Reflect, Match*) (AGILENT TECHNOLOGIES, 2013; NATIONAL INSTRUMENTS, 2012)

Para este trabalho, o método de calibração empregado para a banda X foi o método TRM (*Through, Reflect, Match*), sendo aplicado um conjunto de procedimentos e padrões de calibração.

3.5.1 CALIBRAÇÃO PARA A BANDA X

Os instrumentos e acessórios utilizados nas medidas na banda X foram um analisador de rede vetorial da família Anritsu (40 MHz – 20 GHz), modelo 37247D, cabo coaxial marca Anritsu, modelo 3670nn50-2, guia de ondas WR – 90, fabricante Silver-Lab-Philips, modelo pn7366x, incluindo os adaptadores da marca HP, modelo X281A, carga e um curto para guia de ondas.

Para a calibração do analisador de rede, o curto, o ‘thru’ e a carga foram utilizados como padrões. O método utilizado para esse procedimento de calibração foi o TRM, onde as seguintes etapas foram adotadas:

- (1) Isolação – Nessa etapa as cargas foram conectadas entre os adaptadores (FIG. 3.7 (1)).
- (2) Thru – Foi realizada uma conexão direta entre os adaptadores, conforme ilustrado pela FIG. 3.7 (2).
- (3) Cargas – Terminação casada em guia de ondas conectados conforme a FIG. 3.7 (3).
- (4) Curto:
 - (4.1) Curto (Terminação reflexiva) foi colocado na porta 1, deixando a porta 2 livre, conforme representado pela FIG. 3.7 (4.1).
 - (4.2) O curto foi colocado na porta 2, deixando a porta 1 livre, como é mostrado na FIG. 3.7 (4.2).

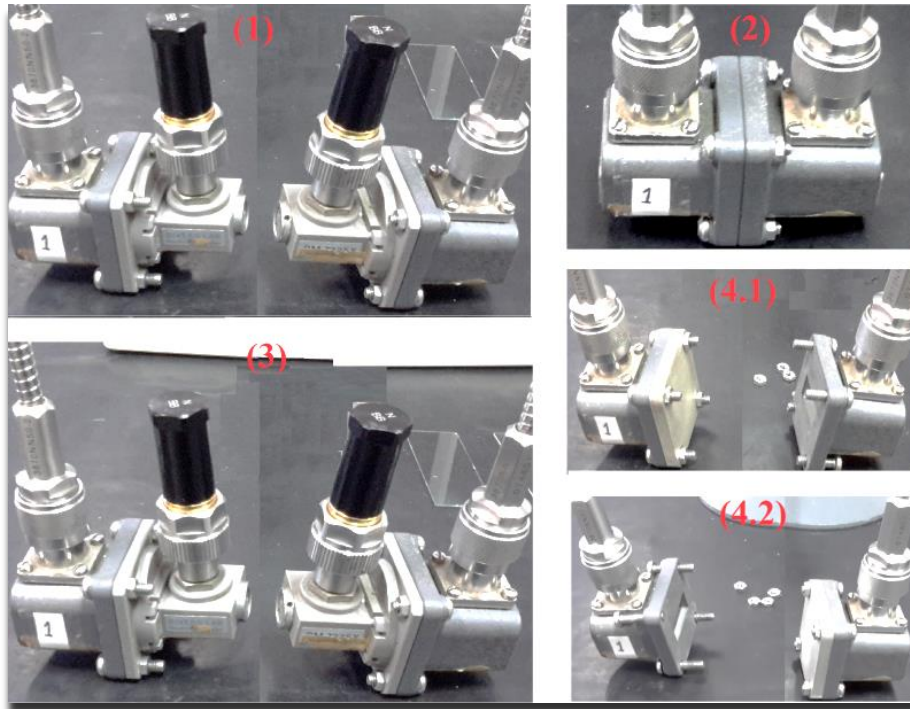


FIG. 3.7 Conjunto de calibração para a banda X pelo método TRM. (1) Isolação. (2) Thru – Conexão direta. (3) Cargas. (4.1) Curto na porta 1. (4.2) Curto na porta 2.

Ao final do processo de calibração, foi realizada uma medida do ar atmosférico para ser empregada como referência para as medidas eletromagnéticas dos compósitos de ferrita. Nesta medida encontraram-se $R = 0\%$, $A = 0\%$ e $T = 100\%$ como pode ser verificado nas figuras do item 4.2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Todos os difratogramas obtidos experimentalmente foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld no *software* Topas-Academic versão 4.1. Para o refinamento de todas as fases encontradas durante a análise, foram utilizadas fichas cristalográficas extraídas do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo parâmetro *goodness of fit* (GOF), com valores aceitáveis entre 1 e 4,5. Nas FIGs. 4.1 a 4.7 os difratogramas experimentais estão representados pelas curvas azuis, enquanto que os difratogramas teóricos obtidos após o ajuste estão representados pelas curvas vermelhas. A diferença entre o difratogramas experimental e teórico está indicada pela curva cinza.

Os difratogramas de todas as estequiometrias mostrados nesta seção referem-se às amostras de nanopartículas da forma que foram produzidas pelo método de síntese por combustão em solução.

Com o ajuste realizado no refinamento de Rietveld foi possível obter informações da quantidade de fases formadas durante síntese, tamanho de cristalito, parâmetros de rede e tipo de estrutura cristalina, como pode ser verificado na TAB. 4.1.

Os padrões de DRX obtidos confirmaram a formação da fase cristalina majoritária de ferrita cúbica do tipo espinélio, com traços de óxido de níquel (NiO), óxido de zinco (ZnO) e tainita (Ni₃Fe).

No ajuste de todas as amostras que apareceram as fases tainita (FIGs. 4.1 a 4.3; e 4.5) e óxido de níquel (FIGs. 4.1 a 4.5) foram utilizadas as fichas cristalográficas ICSD 103556 e ICSD 76669, respectivamente. A ficha cristalográfica ICSD 34477 para o ajuste da fase óxido de zinco foi empregada para as amostras com composição de $x=0,8$ e $x=1$.

Na TAB. 4.1 é verificada uma redução do tamanho de cristalino à medida que se aumenta a concentração de zinco na ferrita Ni-Zn. Este comportamento está em conformidade com os resultados obtidos em um estudo realizado por Carvalho (2012), onde se verificou uma diminuição do tamanho de cristalito com a adição de zinco para metade das estequiometrias de ferritas Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄, com $x=0,0-1,0$, com passos de 0,2, sintetizadas pelo método sol/gel

combustão. Uma vez que a distribuição de tamanho de partículas é sensível ao método de síntese empregado, é aceitável encontrar desvios nos resultados observados por Carvalho (2012).

Ao observar os parâmetros de rede descritos na TAB. 4.1 observa-se que estão de acordo com o comportamento verificado em estudos realizados previamente por Priyadharsini *et al* (2009) e Carvalho (2012), onde foram produzidas ferritas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, com $x= 0,0-1,0$, com passos de 0,2 pelos métodos de síntese por combustão em solução e sol/gel combustão, respectivamente. Nestes trabalhos foi verificado que os parâmetros de rede aumentam com o acréscimo de zinco. Esse comportamento também é verificado para a maioria das estequiometrias sintetizadas. No entanto, a ferrita com estequiometria de $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ teve seu valor deslocado desta distribuição linear. Flutuações na temperatura de síntese podem ter provocado essa mudança de comportamento.

TAB. 4.1 Dados obtidos pelo refinamento pelo método de Rietveld para as ferritas com estequiometrias $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, com $x= 0,0-1,0$, com passos de 0,2.

x	Estequiometria da Ferrita	Fase formada	% Fase	Estrutura Cristalina	Tc (nm)	a (Å)	GOF
0,0	$NiFe_2O_4$	Ferrita	75,40	Cúbica	81	8,35	1,47
		Ni_3Fe	9,03	Cúbica	98		
		NiO	15,57	Cúbica	26		
0,2	$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	Ferrita	77,49	Cúbica	63	8,35	1,77
		Ni_3Fe	9,53	Cúbica	77		
		NiO	12,98	Cúbica	21		
0,4	$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	Ferrita	82,63	Cúbica	57	8,38	2,16
		Ni_3Fe	1,29	Cúbica	56		
		NiO	16,08	Cúbica	26		
0,6	$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	Ferrita	92,24	Cúbica	52	8,36	1,83
		Ni_3Fe	0,92	Cúbica	167		
		NiO	6,84	Cúbica	20		
0,8	$Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	Ferrita	98,52	Cúbica	50	8,39	2,02
		ZnO	1,48	Hexagonal	53		
1,0	$ZnFe_2O_4$	Ferrita	98,22	Cúbica	44	8,40	1,91
		ZnO	1,78	Hexagonal	51		

A FIG. 4.1 exibe o difratograma da ferrita NiFe_2O_4 ($x=0$) Encontrou-se 75,40% da fase ferrita, 9,03% da fase tainita e 15,57% da fase óxido de níquel (NiO). Nesta análise foi utilizada a ficha cristalográfica ICSD 40040 para fase ferrita, que teve tamanho de cristalito de 81 nm. Ao final do ajuste obteve-se um GOF de 1,47.

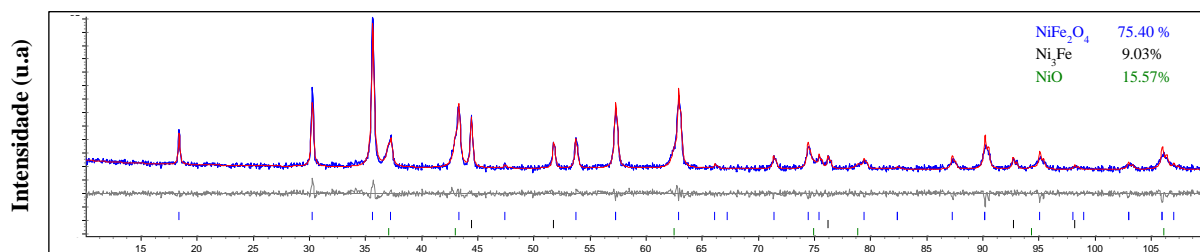


FIG. 4.1 Difratograma da ferrita NiFe_2O_4 .

Para a estequiometria $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,2$) representada na FIG. 4.2 obteve-se 77,49% da fase ferrita, 9,53% da fase tainita e 12,98% da fase óxido de níquel. Para este tratamento foi utilizada a ficha cristalográfica ICSD 167785 para a fase ferrita, com o tamanho de cristalito de 63 nm. Neste ajuste obteve-se um GOF de 1,77.

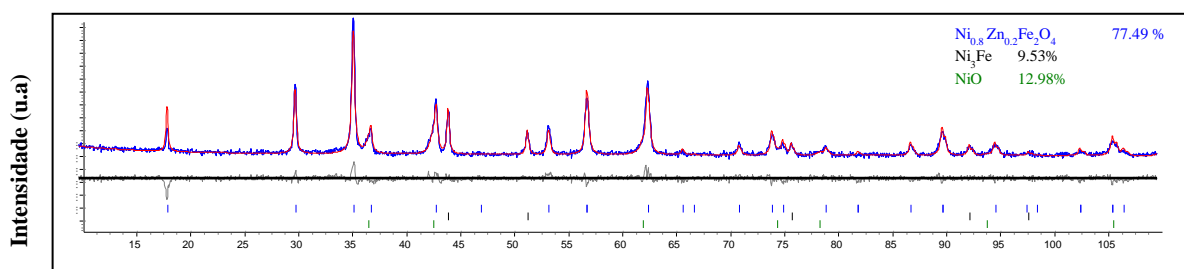


FIG. 4.2 Difratograma para a estequiometria $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A amostra $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,4$) do difratograma da FIG. 4.3 foi refinada com o auxílio da ficha cristalográfica ICSD 163784. No ajuste obteve-se 82,63% da fase ferrita com tamanho de cristalito de 57 nm, 1,29% da fase tainita e 16,08% da fase óxido de níquel. O GOF obtido foi de 2,16.

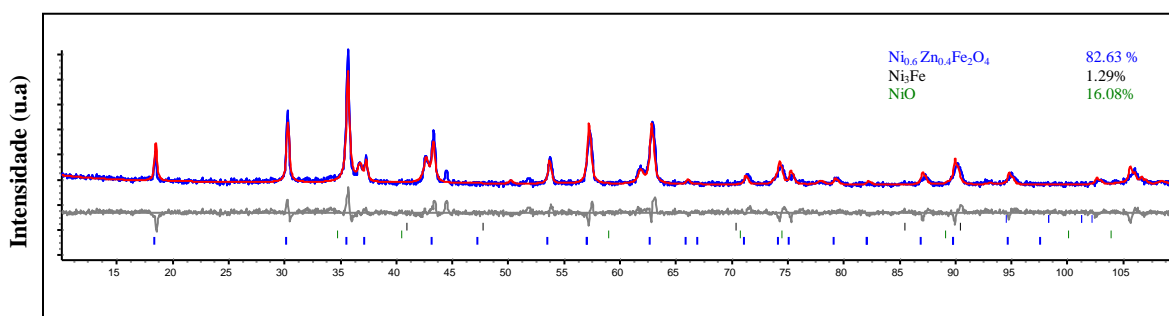


FIG. 4.3 Difratoograma para a ferrita $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Na FIG. 4.4 está representado o difratograma para a amostra $x=0,6$ - $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Encontrou-se 92,24% da fase ferrita com tamanho de cristalito de 52 nm, 0,92% da fase tainita e 6,84% da fase óxido de níquel, com o GOF de 1,83; A ficha cristalográfica ICSD 163783 foi utilizada para o ajuste da fase ferrita.

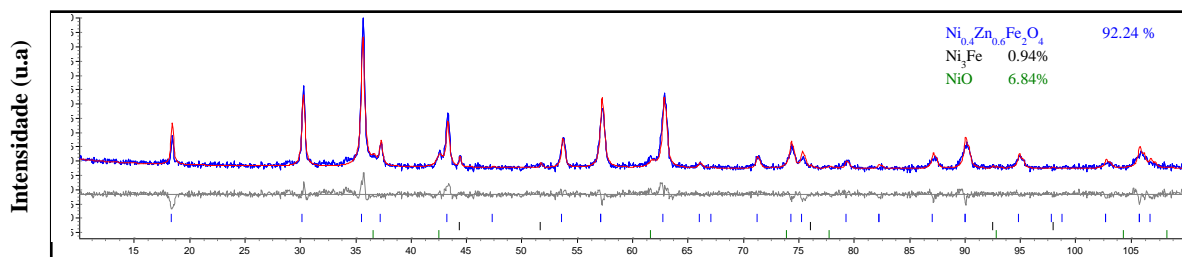


FIG. 4.4 Difratoograma para a $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A FIG. 4.5 mostra o difratograma da ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,8$). Para a análise desta amostra foi empregada a ficha cristalográfica ICSD 163782. Encontrou-se 98,58% da fase ferrita, com 50 nm de tamanho de partícula e 1,42% da fase óxido de zinco.

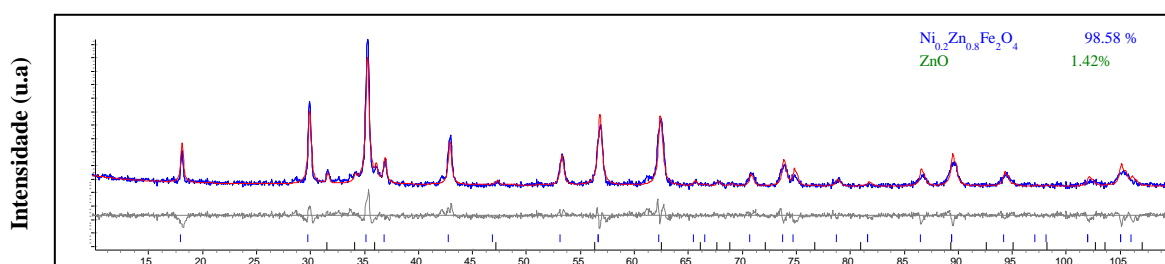


FIG. 4.5 Difratoograma para a ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

E por último, a FIG. 4.6 representa o difratograma da ferrita ZnFe_2O_4 ($x=1$). No refinamento realizado nesta amostra encontrou-se 98,22% da fase ferrita com tamanho de cristalito de 44 nm e 1,78% da fase óxido de zinco. A ficha ICSD 91827 foi utilizada para realizar o ajuste da fase ferrita.

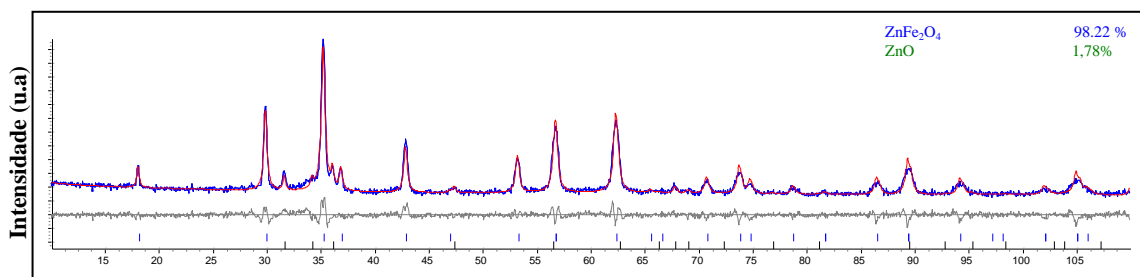


FIG. 4.6 Difratoograma para a ferrita ZnFe_2O_4 .

Uma comparação de todos os difratogramas experimentais das ferritas com x de 0 até 1 e com passos de 0,2 está esquematizada pela FIG. 4.7. Esses difratogramas foram obtidos a partir das amostras como foram produzidas. Os parâmetros de rede, densidade, tamanho de cristalito para as diferentes concentrações obtidas por DRX encontram-se discriminados na TAB. 4.1. No difratograma da amostra com $x=0,0$, estão representados os planos cristalográficos característicos da ferrita cúbica do tipo espinélio, que estão de acordo com os resultados de trabalhos anteriores (PRIYADHARSINI *et al*, 2009). Os demais picos menos intensos são referentes às fases minoritárias que se formaram durante a síntese. Essas fases são o óxido de zinco, o óxido de níquel e a tainita, que tem suas porcentagens relativas descritas na TAB. 4.1.

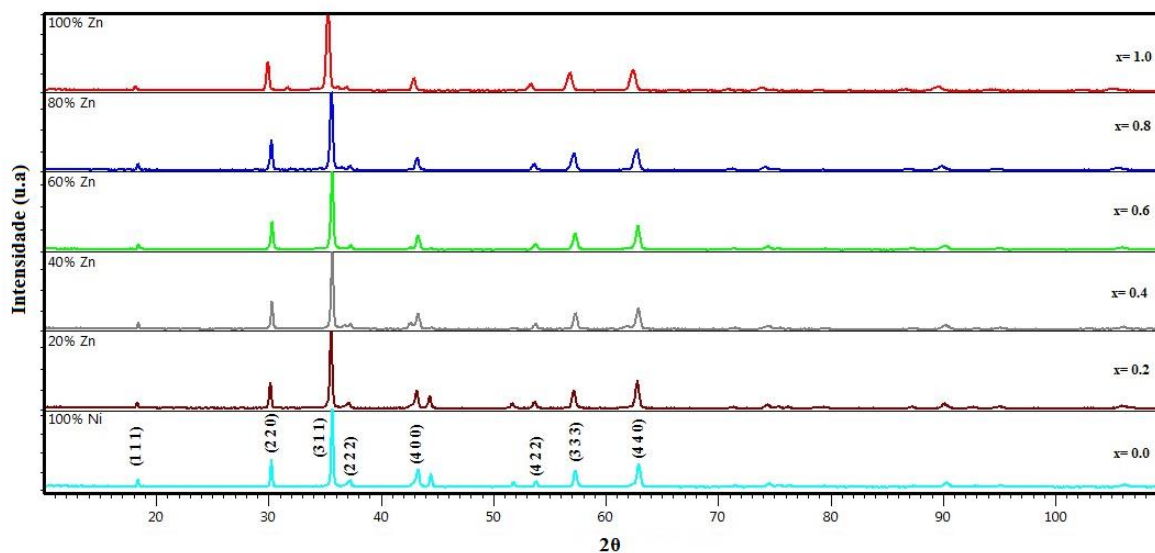


FIG. 4.7 Comparação dos difratogramas experimentais das ferritas $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostrando os planos cristalográficos característicos da ferrita cúbica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Os resultados de absorção eletromagnética apresentados neste trabalho foram obtidos a partir da conversão dos parâmetros S fornecidos pelo analisador de rede em coeficiente de absorção de acordo com a equação 2.4 e representados como porcentagem de absorção nas frequências da banda X. Foi realizada uma medida de referência para o ar, em que $R = 0\%$, $A = 0\%$ e $T = 100\%$ e está representada pelas retas marrom das FIGs. 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 e amarela da FIG. 4.12. Para efeito de comparação do desempenho absorvedor das ferritas, foi realizada uma medida da absorção da matriz de tinta a óleo com 0% de ferrita, que está representada pelas curvas azul marinho e rosa nas FIGs. 4.8-4.11 e 4.12, respectivamente.

É importante voltar a mencionar que todos os resultados de absorção eletromagnética foram obtidos a partir das nanopartículas de ferrita como foram produzidas, sendo realizada uma mistura do pó desta nanopartícula com a matriz de tinta a óleo, como descrito no item 3.2.

As FIGs. 4.8-4.11 apresentam os resultados do estudo da influência da concentração de zinco e ainda do aumento da concentração de nanopartículas de ferrita na matriz de tinta a óleo. Ou seja, faz-se uma comparação do desempenho absorvedor das nanopartículas com $x=0$, $x=0,2$, $x=0,4$, $x=0,6$, $x=0,8$ e $x=1$. Para cada uma destas estequiometrias variou-se a concentração de nanopartículas em peso de 10, 20, 30 e 40% na matriz de tinta a óleo.

Pode-se observar que a absorção das nanopartículas da forma como foram produzidas forneceram resultados com baixos valores de absorção de radiação, alcançando absorção máxima de 14,8 % no compósito com 40% em peso de ferrita (FIG. 4.11).

As FIGs. 4.8, 4.9 e 4.10 exibem concentrações de 10, 20 e 30% de ferrita. Nestas concentrações encontram-se baixos valores de absorção e com bastante oscilação, onde se encontram valores de absorção superiores para a matriz de tinta com 0% de ferrita em torno de 8,7 GHz, dificultando avaliar a estequiometria com melhor capacidade como MARE. As oscilações nos valores de absorção encontradas para estas concentrações podem estar relacionadas com o procedimento de confecção dos compósitos magnéticos, sendo necessário aplicar métodos de homogeneização mais eficientes.

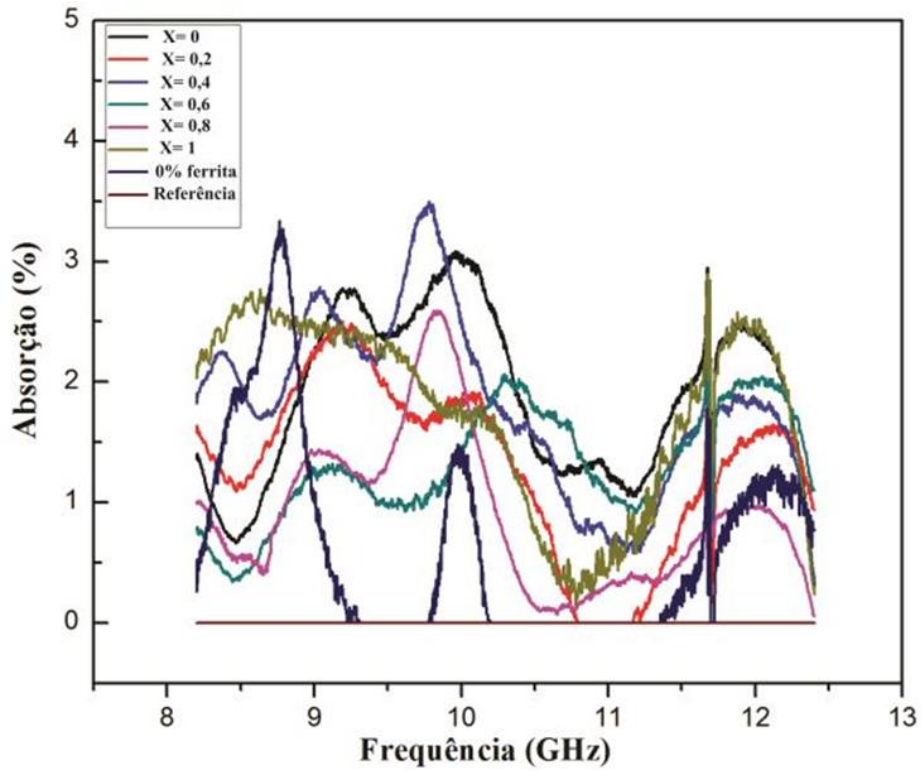


FIG. 4.8 Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 10% de ferrita.

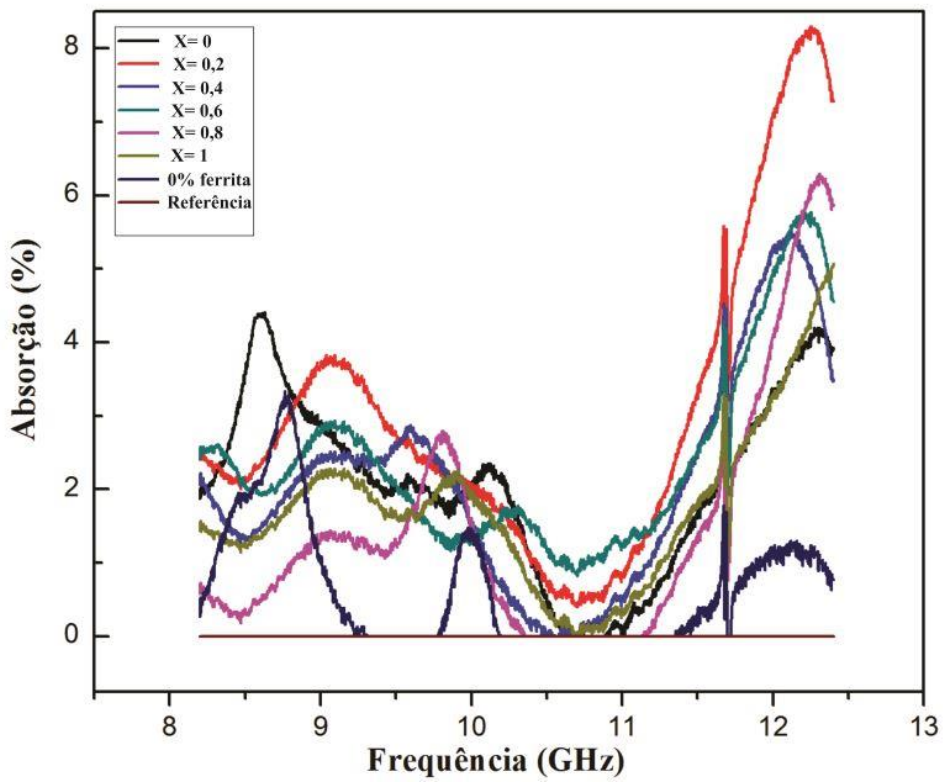


FIG. 4.9 Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 20% de ferrita.

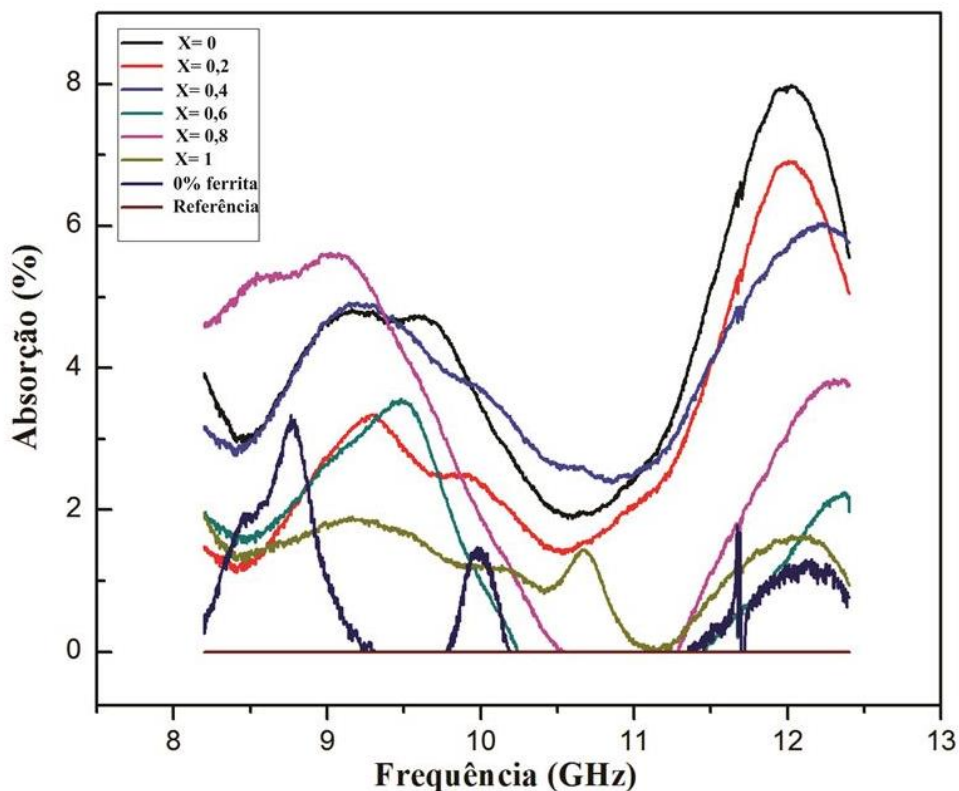


FIG. 4.10 Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 30% de ferrita.

Na FIG. 4.11 onde se aumenta a concentração em peso de ferrita para 40%, podem-se observar valores maiores de absorção. Nesses resultados nota-se um comportamento absorvedor similar para todas as estequiometrias. Encontram-se valores máximos de absorção para frequências entre 9 e 9,5 GHz e entre 11,6 e 12,2 GHz, ocorrendo uma queda da absorção nas frequências entre 8,4 e 8,5 GHz, entre 10 e 11 GHz e acima de 12,25 GHz.

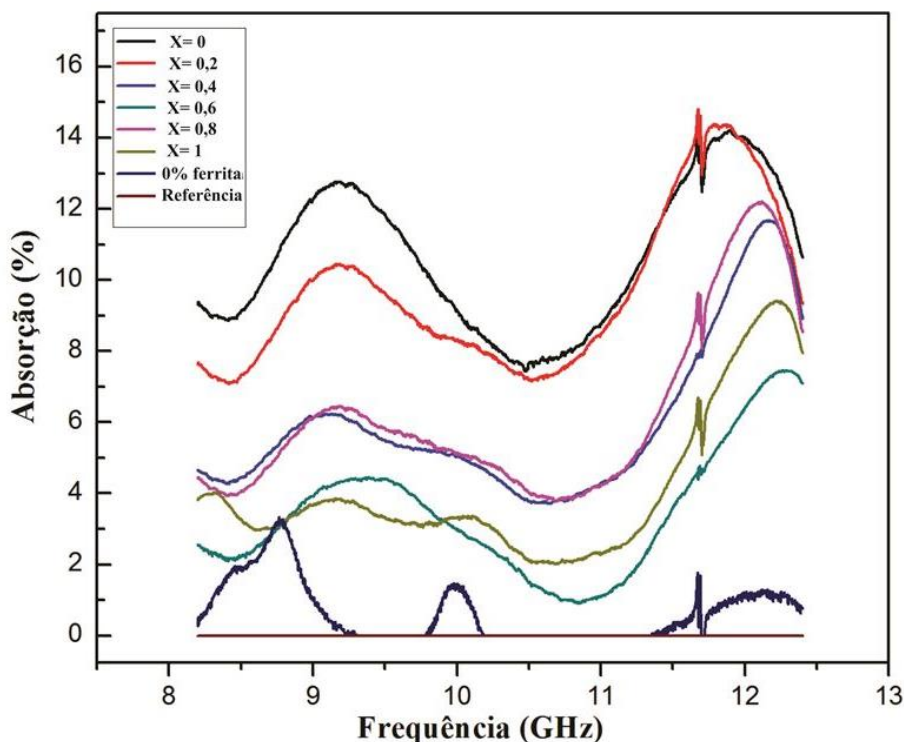


FIG. 4.11 Absorção eletromagnética para todas as estequiometrias em 40% de ferrita.

Relacionando a capacidade como MARE e os tamanhos de cristalito das ferritas descritos na TAB. 4.1, observa-se que para cristalitos maiores a absorção foi melhor, como foi o caso das ferritas com $x=0$ e $x=0,2$ com tamanhos de cristalito de 81 nm e 63 nm, respectivamente. As ferritas com $x=0,4$ e $x=0,8$ apresentaram curvas de absorção bem próximas. As ferritas com $x=0,6$ e $x=1$ mostraram-se menos eficientes como MARE em todas as frequências quando comparadas às demais estequiometrias.

A FIG. 4.12 faz uma comparação da capacidade absorvedora das ferritas nas estequiometrias $x=0$, $x=0,2$, $x=0,4$, $x=0,6$, $x=0,8$ e $x=1$ nas diferentes concentrações em peso de ferrita (10, 20, 30 e 40%). Pode-se notar que a absorção para as concentrações de 10, 20 e 30% de ferrita é bastante próxima da tinta com 0% de ferrita, mostrando-se inferior a 8,3% para todas as estequiometrias. As curvas com 30% de ferrita, apesar de apresentarem baixa absorção, exibiram um perfil de absorção semelhante às curvas com 40% de ferrita para a maioria das estequiometrias, com picos de absorção entre 9 e 9,5 GHz e entre 11,67 e 12,25 GHz, tendo uma queda na absorção para frequências entre 10,25 e 10,85 GHz.

Nos compósitos com concentração de 40% em peso de ferrita, nanopartículas com estequiometrias de $x=0$ e $x=0,2$ apresentaram absorção acima de 14% na frequência de 11,6

GHz. A ferrita $x=0$ apresentou absorção acima de 7,43% em toda a banda X, alcançando para algumas faixas de frequências absorções superiores. Para frequências de 8,4 a 10,02 GHz obteve absorção acima de 9%, e para as frequências de 11,2 a 12,4 GHz apresentou absorção superior a 10%. A ferrita de estequiometria $x=0,2$ também apresentou absorção em amplas faixas de frequências, com absorção superior a 7,08% para toda a banda X. Para frequências de 8,64 a 10,16 GHz, teve absorção superior a 8% e para frequências de 11,09 a 12,4 GHz apresentou absorção superior a 9%.

Explorando ainda a concentração com 40% de ferrita, as estequiometrias com $x=0,4$, $x=0,6$, $x=0,8$ e $x=1$ expressaram uma absorção mais pronunciada para frequências superiores a 12 GHz. As estequiometrias de $x=0,4$, $x=0,6$, $x=0,8$ e $x=1$ exibiram um máximo de absorção de 11,68% para 12,16 GHz, 7,45% em 12,26 GHz, 12,21% em 12,12 GHz e 9,42% em 12,22, respectivamente. Nota-se que as estequiometrias de $x=0,6$ e $x=1$ apresentaram desempenho inferior como absorvedoras de micro-ondas na banda X.

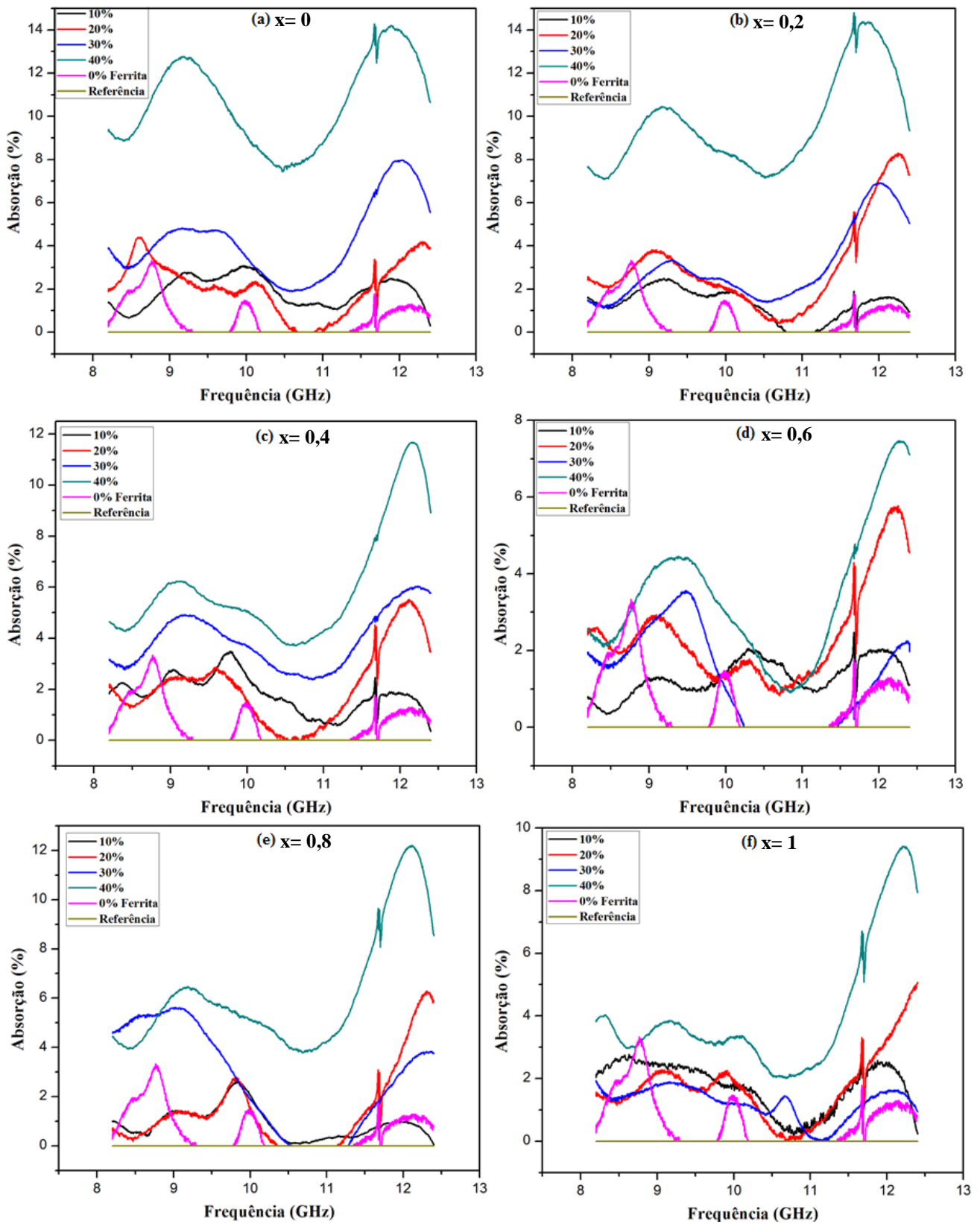


FIG. 4.12 Comparação de ferritas com a mesma estequiometria e diferentes concentrações em massa. (a) $x=0$. (b) $x=0,2$. (c) $x=0,4$. (d) $x=0,6$. (e) $x=0,8$. (f) $x=1$.

5 CONCLUSÕES

O método de síntese por combustão em solução (SCS) mostrou-se eficiente para produzir ferritas de Ni-Zn em fases majoritárias e em tamanho nanométrico como pôde ser confirmado através da técnica de difração de raios X e recorrendo-se ao refinamento pelo método de Rietveld. São notáveis as vantagens em utilizar esse método de síntese, como a simplicidade e o baixo custo do processo, e ainda a rapidez na execução das etapas de produção das nanopartículas.

A difração de raios X com posterior tratamento matemático por Rietveld confirmou a formação das fases ferritas para todas as amostras, indicando a presença de fases minoritárias de óxido de zinco, óxido de níquel e tainita. O tamanho dos cristalitos das ferritas encontram-se na escala nanométrica, com tamanhos de cristalitos variando de 44 nm para a estequiometria $x= 1$ a 81 nm para a estequiometria $x= 0$.

A caracterização eletromagnética pelo método da linha de transmissão em guia de ondas para a banda X forneceu os melhores resultados de absorção de micro-ondas para compósitos com concentrações em peso de ferrita de 40%. Concentrações de 10, 20 e 30% apresentaram bastante oscilação nos resultados de absorção, impossibilitando inferir o desempenho dos compósitos nessas concentrações.

As ferritas $x= 0$ e $x= 0,2$ exibiram valores mais altos de absorção de radiação em compósitos com 40% em peso de ferrita, alcançando absorção de 14% na frequência de 11,6 GHz.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A proposta inicial desta pesquisa foi encontrar uma estequiometria de ferrita Ni-Zn que apresentasse o melhor desempenho de absorção de micro-ondas para a banda X e também avaliar a influência da concentração em peso de ferrita nos compósitos confeccionados. Foi encontrado o melhor desempenho para as ferritas de estequiometrias $x=0$ e $x=0,2$ no compósito de concentração de 40% em peso de ferrita.

Para dar continuidade ao trabalho desenvolvido aqui é indispensável aperfeiçoar o processo de produção do MARE utilizando as ferritas $x=0$ e $x=0,2$. Algumas melhorias que podem ser aplicadas são as seguintes:

- 1) Realizar tratamento térmico nas nanopartículas para avaliar a influência do tamanho de cristalito das partículas na absorção de radiação eletromagnética;
- 2) Produzir nanopartículas de ferrita com 2 ou mais metais dopantes;
- 3) Confeccionar compósitos com as ferritas Ni-Zn em outras matrizes poliméricas, como tinta poliuretânica, resina epóxi, policloropreno;
- 4) Confeccionar compósitos de ferrita com negro de fumo para potencializar a capacidade absorvedora de micro-ondas;
- 5) Determinar as constantes permissividade elétrica e permeabilidade magnética dos compósitos de ferrita;
- 6) Fazer caracterização eletromagnética em outras bandas de frequências, como as bandas L, S, C, e Ku;
- 7) Realizar ensaios de névoa salina para estudar a resistência dos compósitos em ambientes marítimos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE TELECOMUNICAÇÃO. **Telefonia Móvel – Acessos**. Disponível em: <http://www.anatel.gov.br/dados/index.php/destaque-1/283-movel-acessos-maio>. Acesso em 10/08/2016.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction)**. Cerâmica, v. 48, n° 305. 2002. p. 34- 37.
- ALHADLAQ, H. A.; AKHTAR, M. J.; AHAMED, M. **Zinc ferrite nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative stress in different human cells**. Cell & Bioscience (2015) 5:55. p. 1-11.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ‘ASTM D5568-08: **Standard Test Method for Measuring Relative Complex Permittivity and Relative Magnetic Permeability of Microwave Frequencies Using Waveguide**. 2015.
- ATKINS, P.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. Trad. Sob a direção de Roberto de Barros Faria. 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.
- BRITO, V. L. O. **Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica**. Cerâmica, v. 52, 2006. p. 221-231.
- CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. Trad. Sob a direção de Sergio M. S. Soares. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.
- CARVALHO, D. G. **Nanopartículas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizadas pelo método de solgel/combustão**. 2012. 85 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2012.
- CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X. Z. **Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review**. Separation and Purification Technology. v. 8, 2012. p. 1–14.
- CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO. **Materiais Avançados no Brasil 2010 – 2020**. Brasília, 2010. 360 p. Disponível em: www.cgee.org.br/publicacoes/materiais_avancados.php. Acesso em 19/07/2016.
- CHEARY, R. W.; COELHO, A. **A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting**. Journal of Applied Crystallography. (1992). 25, 109-121.

- CHINNASAMY, C. N.; NARAYANASAMY, A.; PONPANDIAN, N.; CHATTOPADHYAY, K.; SHINODA, K.; JEYADEVAN, B.; TOHJI, K.; NAKATSUKA, K.; FURUBAYASHI, T.; NAKATANI, I.; **Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄**. Physical Review B, v. 63. p. 1841081-1841086. 2001.
- COLLIN, R.E. **Foundations for Microwave Engineering**. 2nd Ed., McGraw-Hill, 1992.
- COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; DINIZ, A. P.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; GAMA, A. M.; REZENDE, M. C. ; GAMA, L. **Ferritas Ni-Zn para o uso em materiais absorvedores de radiação eletromagnética: influência do tratamento térmico**. Simpósio de Aplicações Operacionais em Áreas de Defesa - ITA, 9º, 2007, São José dos Campos – SP.
- COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E., MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização**. Cerâmica. v. 40, 2003. p. 133–140.
- CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.
- DERAZ, N. M.; ALARIFI, A. **Microstructure and Magnetic Studies of Zinc Ferrite NanoParticles**. International Journal of Electrochemical Science. 7 (2012) 6501 – 6511.
- DIAS, C. J.; SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. **Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico**. Revista de Ciência e tecnologia, Piracicaba, SP, v. 8, n. 15, 2000.
- DIAS, J. C.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. **Refletividade de Fotons Microondas por Tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn**. Revista de Física Aplicada e Instrumentação. v. 18, No. 1. 2005. p. 24 – 33.
- DŽUNUZOVIĆ, A.S.; ILIĆ, N.I.; PETROVIĆ, M.M. V.; BOBIĆ, J.D.; STOJADINOVIĆ, B.; MITROVIĆ, Z. D.; STOJANOVIĆ, B.D. **Structure and properties of Ni–Zn ferrite obtained by auto-combustion method**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Amsterdam, v. 374, 2015. p. 245-251.
- DONADIO, P. A. **Manual básico sobre tintas**. Águia Química. 2011. 15 p.
- GABRIELLI, L. H. **Guias de Onda: Guias Metálicos Retangulares**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. 2014.
- GUIA TÉCNICO AMBIENTAL TINTAS E VERNIZES - SÉRIE P+L**. Governo do Estado de São Paulo. Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. 2006. 70 p.
- HARRIS, V.G.; KOON, N.C.; WILLIAMS, C.M.; ZHANG, Q.; ABE, M.; KIRKLAND, J.P.; MCKEOWN, D.A.. **Direct Measurement of Octahedral and Tetrahedral Site Environments in NiZn-Ferrites**. IEEE Transactions on Magnetism, V. 31, Nº 6. 1995. p. 3473-3475.

- HONG, J. S.; LANCASTER, M. J. **Microstrip filter for RF/Microwave**. 1ª edição. John Wiley & Sons, Inc. 2001. 490 p.
- JIANG, N. N., YANG, Y. X., ZHANG, Y. X., ZHOU, J. P.; LIU, P.; DENG, C. Y. **Influence of zinc concentration on structure, complex permittivity and permeability of Ni-Zn ferrites at high frequency**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 401 (2016) 370-377.
- KASAPOGLU, N.; ABDULHADI, B.; TOPRAK, M. S.; KOSEOGLU, Y.; BAYRAKDAR, H. **Synthesis and Characterization of NiFe₂O₄ Nano-Octahedrons by EDTA-Assisted Hydrothermal Method**. Turkish Journal Chemistry. 31 (2007). p. 659 – 666.
- KIM, S. S.; GUEON, K. I.; CHOI, K. K.; KIM, J. M.; CHURN, K. S. **Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite - Rubber Composite in X-band Frequencies**. IEEE Transactions on magnetics, v. 27. Nº 6. 1991. p. 5462-5464.
- KNOTT, E. F. SHAEFFER, J. F. TULEY, M. T. **Radar Cross Section**. Scitech Publishing, Inc. 2ª ed. 2004. 477 p.
- LAIRD TECHNOLOGIES. **Microwave Absorbing Materials**. 2006. 24 p. Disponível em <http://www.3dcontentcentral.com/ShowModels/LAIRDTECHNOLOGIES/Q-Zorb/Microwave%20Absorbers.PDF>. Acesso em 29/07/2016.
- MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, L.; SEN, T. **Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 63, 2011. p. 24-46.
- NATIONAL INSTRUMENTS. **Fundamentos da Análise de rede**. 2016. Disponível em <http://www.ni.com>, acesso em 25/02/16.
- NATIONAL INSTRUMENTS. **Through-Reflect-Line (TRL) Calibration**, 2012. Disponível em <http://www.ni.com>, acesso em 25/07/16.
- NOHARA, E. L. MARTIM, I. M. REZENDE, M. C. **Técnicas de Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores Radiação Eletromagnética baseado em Ferritas de Micro-ondas (8-12 GHz)**. Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2003. p. 1847-1860.
- PAULO, E. G.; PINHO, M. S.; LIMA, R. D. C.; GREGORI, M. L.; OGASAWARA, T. **Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S (S-band radar absorbing materials based on Ni-Zn ferrite and polychloroprene composites)**. Cerâmica, v. 50. 2004. p. 161-165.
- PEREIRA, J. J. **Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de micro-ondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X**. 2007. 201 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Taubaté-SP. 2007.

- PESSOA, R. C. NASAR, M. C. REZENDE, M. C. HWANG, M. K. **Atenuação da radiação incidente em compósito de ferrita de NiZn dopado com magnésio e cobre em epóxi.** Cerâmica. v. 59. 2013. p. 59-64.
- PINTO, S. S.; REZENDE, M. C. **Estudo da Aplicação da Poli(O-Metoxianilina) e de seus Compósitos com Negro de Fumo no Processamento de Absorvedores de Micro-Ondas.** Polímeros. v. 22, N° 4. 2012. p. 325-331.
- PRIYADHARSINI P., PRADEEP A., RÃO P. S., CHANDRASEKARAN G. **Structural, Spectroscopic And Magnetic Study Of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites.** Materials Chemistry and Physics, n° 116, 2009, p. 207 – 213.
- PUROHIT, R. D.; SHARMA, B. P.; PILLAI, K.T.; TYAGI, A.K. **Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion.** Materials Research Bulletin. v. 26, 2001. p. 2711-2721.
- REZENDE, M. C.; SILVA, F. S.; MARTIN, I. M. **Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética.** Spectrum. 2003. p. 17-20.
- SANSEVERINO, A. M. **Microondas em síntese orgânica.** Química Nova. Vol. 25, N° 4, 2002. p. 660-667.
- SGOBBA, S. **Physics and measurements of magnetic materials.** Scientific Information Service Cern. 2011. p. 39-63.
- SILVA, C. A. P. **Produção de filmes finos de kanthal absorvedores de micro-ondas. Dissertação de mestrado.** 2014. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2014.
- SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. V.; REZENDE, M. C. **Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La.** Journal of Aerospace Technology and Management, v. 1, n° 2 – 2009. p. 255-263.
- SINGH, G.; CHAN, UDAYABHASKARARAO, T.; GELMAN, E.; PEDDIS, D.; BASKIN, A.; LEITUS, G.; KRAL, P.; KLAJN, P. **Magnetic field-induced self-assembly of iron oxide nanocubes.** Faraday Discussions, v. 181, 2015. p. 20.
- SNOEK, J. L. **Magnetic and electrical properties of the binary systems MO. Fe₂O₃.** Physical III . v. 3. 1936. p. 463-483.
- SMIT, J.; WIJN, H.P.J. **Ferrites.** Philips' Technical Library: Eindhoven, The Netherlands, 1959. p. 369.
- THOLKAPPIYAN, R.; VISHISTA, K. **Combustion synthesis of Mg–Er ferrite nanoparticles: Cation distribution and structural, optical, and magnetic properties.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 40, 2015. p. 631–642.

- VRIES, M. J. **80 Years of Research at the Philips Natuurkundig Laboratorium (1914-1994): The Role of the Nat. Lab. At Philips.** Amsterdam: Amsterdam University Press, 2006, 326 p.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld Method.** Oxford University Press Inc., New York. 1993. 310 p.
- ZHANG, Y.; STANGLE, C. G.; **Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis.** *Journal of Materials Research*, vol. 9, N° 8, 1994. p. 1997-2004.
- ZHOU, T.; ZHANG, D.; JIA, L.; BAI, F.; JIN, L.; LIAO, Y.; WEN, T.; LIU, C.; SU, H.; JIA, N.; ZHENG, Z.; HARRIS, V., G.; ZHANG, H.; ZHONG, Z. **Effect of NiZn Ferrite Nanoparticles upon the Structure and Magnetic and Gyromagnetic Properties of Low-Temperature Processed LiZnTi Ferrites.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v.119, 2015, p. 13207–13214.