

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

DANÚBIA BORDIM CARVALHO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE COBRE DOPADA COM
CHUMBO E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS PARA
BLINDAGEM BALÍSTICA E ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS.**

**RIO DE JANEIRO
2023**

DANÚBIA BORDIM CARVALHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE COBRE DOPADA COM
CHUMBO E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS PARA
BLINDAGEM BALÍSTICA E ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS.

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C.
Ronaldo Sérgio de Biasi, D.C.
José Brant de Campos, D.C.

Rio de Janeiro

2023

©2023

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).

Carvalho, Danúbia Bordim.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE COBRE DOPADA COM CHUMBO E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS COMPÓSITOS PARA BLINDAGEM BALÍSTICA E ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS. / Danúbia Bordim Carvalho. – Rio de Janeiro, 2023.

91 f.

Orientador(es): André Ben-Hur da Silva Figueiredo, Ronaldo Sérgio de Biasi e José Brant de Campos.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia de Materiais, 2023.

1. Nanopartículas magnéticas; Efeito Jahn-Teller ; Fluido não-newtoniano; Blindagem Balística; Armaduras líquidas; Absorção de micro-ondas.
i. da Silva Figueiredo, André Ben-Hur (orient.) ii. de Biasi, Ronaldo Sérgio (orient.) iii. Brant de Campos, José (orient.) iv. Título

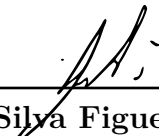
DANÚBIA BORDIM CARVALHO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE
COBRE DOPADA COM CHUMBO E SUA APLICAÇÃO
EM MATERIAIS COMPÓSITOS PARA BLINDAGEM
BALÍSTICA E ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS.**


Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): André Ben-Hur da Silva Figueiredo, Ronaldo Sérgio de Biasi e José Brant de Campos.

Aprovado em Rio de Janeiro, 28 de novembro de 2023, 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 Brant de Campos - D.C. da UERJ



Prof. Sergio Neves Monteiro - D.C. do IME



Prof. Talita Gama de Sousa - D.C. do IME



Prof. Alexander Eduardo Caytuero Villegas - D.C. do CBPF



Prof. Roberto da Costa Lima - D.C. do IPQM

Rio de Janeiro
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente aos meus pais pelo amor incondicional, apoio e encorajamento ao longo de toda a minha vida. Suas palavras de incentivo e confiança em mim foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Vocês sempre estiveram ao meu lado, oferecendo suporte emocional em todas as fases dessa jornada acadêmica. Sem a presença e o apoio de vocês, nada disso seria possível. Amo vocês mais do que palavras podem expressar.

Gostaria de expressar minha gratidão profunda aos meus orientadores, professor André Ben-Hur e professor de Biasi, pela orientação inestimável ao longo da minha jornada de pesquisa. Seus conhecimentos, apoio e dedicação foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional, me permitindo superar desafios. Sou imensamente grata por todas as oportunidades que me proporcionaram.

Gostaria de aproveitar a oportunidade e agradecer ao professor André Ben-Hur pelas valiosas conversas que tivemos nos laboratórios durante os dias de trabalho. Sua empatia criou um ambiente de confiança no qual me sentia à vontade para expressar minhas dúvidas e aspirações, além de sua disposição em ouvir atentamente minhas ideias e opiniões, assim como fornecer feedback construtivo, que foi fundamental para meu crescimento acadêmico. Sua influência positiva em minha vida acadêmica será lembrada sempre com gratidão.

Agradeço ao professor Brant pelos seus ensinamentos e apoio ao longo da pesquisa sobre a análise de Rietveld. Sua expertise no assunto, sua dedicação e disponibilidade foram fundamentais para meu crescimento acadêmico. Sem sua colaboração, eu não teria conseguido obter os resultados e as conclusões que pude alcançar. Sou extremamente grata pela sua disponibilidade e pela contribuição significativa que trouxe ao trabalho.

Também gostaria de agradecer à professora Suzana pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão que foram cruciais para a pesquisa. Sua generosidade ao compartilhar seu conhecimento e experiência, sua atenção e sua disposição em ajudar foram fundamentais para a conclusão da tese.

Minha sincera gratidão ao CBPF, em especial à professora Elisa Maria Baggio-Saitovitch e ao seu pós-doc Alex, pela valiosa contribuição nas análises de espectroscopia de Mössbauer. Destaco meu apreço pela orientação e suporte fornecidos pelo Alex durante todo o processo da pesquisa. Através de discussões esclarecedoras e insights relevantes, ampliou minha compreensão da técnica que me ajudou a interpretar os resultados de forma mais precisa. Muito obrigada pela disponibilidade em tirar minhas dúvidas e fornecer orientações adicionais quando necessário.

Agradeço ao Roberto do IPQM pela sua valiosa contribuição nas medidas eletromagnéticas. Sua profunda compreensão dos princípios e técnicas envolvidas nessas medidas foi fundamental para o avanço da pesquisa. Sempre que precisei de esclarecimentos, o Roberto prontamente se colocou à disposição para ajudar. Sua atenção constante e sua disposição em oferecer informações adicionais foram de extrema importância para o sucesso dos meus experimentos.

Agradeço também a todos os professores do IME que contribuíram para minha formação durante o período do doutorado. Suas aulas, conselhos e discussões enriqueceram minha compreensão e interesse pela pesquisa.

Agradeço ao meu parceiro de vida, Fábio, pelo amor, compreensão e apoio incansáveis. Sua paciência, encorajamento e incentivo foram pilares fundamentais nessa jornada. Desde o início, você esteve ao meu lado, encorajando-me a seguir meus sonhos, superar desafios e acreditar em mim mesma. Sua presença constante e apoio inabalável têm me dado coragem para enfrentar os desafios e me lembrado que não estou sozinha nessa jornada. Obrigada por tudo que faz por mim.

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos aos meus queridos sogros pelo apoio e acolhimento caloroso que me proporcionaram ao longo da jornada de realização desta tese de doutorado.

Agradeço de coração aos meus amigos Isabela, Camila, Suzana e Mattheus pela incrível ajuda, conversas e apoio que me proporcionaram ao longo dessa jornada. Sempre lembrarei com carinho dos momentos em que pudemos descontrair e aproveitar a companhia um do outro. As risadas, as saídas divertidas e os momentos de descontração foram essenciais durante essa fase intensa da minha vida.

Agradeço à coordenação, aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do IME e a todos os demais que, direta ou indiretamente, me ajudaram a realizar esse trabalho.

Agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro durante o período de realização desse trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”
(Martin Luther King)

RESUMO

Nanopartículas magnéticas de ferrita $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0, 0,1$ e $0,2$ foram obtidas por síntese de combustão e dispersas em matriz de polietilenoglicol nas concentrações em peso de ferrita de 40%, 45%, 50%, 55% e 60% em peso de ferrita, com o objetivo de produzir compósitos absorvedores de ondas eletromagnéticas na banda X (8-12 GHz) e para absorção de energia cinética. Os pós de ferrita obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX). Para determinar o tamanho médio dos cristalitos, as fases cristalográficas e os parâmetros de rede, foi utilizado o método de Rietveld. Os resultados revelaram a presença de fases trigonal e tetragonal para $x = 0$, com tamanhos de cristalito de 37,01 e 71,82 nm, respectivamente, e $x = 0,2$ com tamanhos de cristalito de 22,60 e 20,98 nm, respectivamente. Para $x = 0,1$ a presença majoritária foi a da fase trigonal, com tamanho de cristalito de 26,82 nm. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou uma morfologia de formas variadas e poros interaglomerados e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrou estruturas cúbicas, hexagonais e em forma de bastonetes, além de revelar um material policristalino com diferentes orientações espaciais. Com a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foi possível identificar os elementos químicos presentes nas amostras. A espectroscopia de Mössbauer indicou a formação de uma ferrita do tipo espinélio e a magnetometria de amostra vibrante (MAV) revelou um comportamento típico de ferrimagnetismo. Observou-se a presença do efeito Jahn-Teller nas amostras. A preparação dos compósitos envolveu a impregnação de aramida com um fluido não-newtoniano contendo a ferrita $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$. Observou-se um aumento da energia de absorção de impacto balístico com o aumento da concentração de ferrita, embora a viscosidade do fluido também tenha aumentado, apresentando desafios para a homogeneização. Na caracterização eletromagnética, observou-se um aumento na absorção de radiação com o aumento da concentração de ferrita, com deslocamento da frequência de pico de absorção.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas; Efeito Jahn-Teller; Fluido não-newtoniano; Blindagem balística; Armaduras líquidas; Absorção de micro-ondas Nanopartículas magnéticas; Efeito Jahn-Teller ; Fluido não-newtoniano; Blindagem Balística; Armaduras líquidas; Absorção de micro-ondas..

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles of $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ferrite with $x = 0, 0.1$ and 0.2 were obtained through combustion synthesis and dispersed in a polyethylene glycol matrix for ferrite concentrations of 40%, 45%, 50%, 55% and 60% wt. The aim was to produce composites for absorption of electromagnetic waves in the X-band (8-12 GHz) and absorption of kinetic energy. The ferrite powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the Rietveld method was employed to determine the average crystallite size, crystallographic phases, and lattice parameters. XRD results revealed the presence of trigonal and tetragonal phases for $x = 0$, with crystallite sizes of 37.01 and 71.82 nm, respectively, and $x = 0.2$, with crystallite sizes of 22.60 and 20.98 nm, respectively, and for $x = 0.1$ the predominant phase was a trigonal phase with a crystallite size of 26.82 nm. Scanning electron microscopy (SEM) identified various morphologies and interagglomerate pores, while transmission electron microscopy (TEM) revealed cubic, hexagonal, and rod-shaped structures, indicating a polycrystalline material with different spatial orientations. Energy-dispersive X-ray spectroscopy identified the chemical elements present, Mössbauer spectroscopy indicated spinel ferrite formation, and vibrating sample magnetometry (VSM) revealed typical ferrimagnetic behavior. The Jahn-Teller effect was observed in the samples. Composite preparation involved impregnating aramid with a non-Newtonian fluid containing $Pb_{0.1}Cu_{0.9}Fe_2O_4$ ferrite. An increase in absorption energy was observed with increasing ferrite concentration, although fluid viscosity also increased, posing challenges in homogenization. In electromagnetic characterization, an increase in radiation absorption was noted with higher ferrite concentrations, with a shift in the absorption peak frequency.

Keywords: Magnetic nanoparticles; Jahn-Teller effect; Non-Newtonian fluid; Ballistic armor; Liquid armor; Microwave absorption
Magnetic nanoparticles; Jahn-Teller effect; Non-Newtonian fluid; Ballistic armor; Liquid armor; Microwave absorption..

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$	25
Figura 2 – Representação de uma estrutura de um espinélio normal e um espinélio inverso.	25
Figura 3 – Representação de uma estrutura de um espinélio normal e um espinélio inverso.	26
Figura 4 – Representação energética dos orbitais d.	27
Figura 5 – Representação da ferrita de cobre, com estrutura cúbica (a) e (b) tetragonal.	29
Figura 6 – Representação esquemática do dipolo atômico de um material diamagnético na presença e na ausência de um campo magnético	30
Figura 7 – Representação esquemática do dipolo atômico de um material paramagnético na presença e na ausência de um campo magnético.	31
Figura 8 – Ilustração esquemática do alinhamento antiparalelo de um material antiferromagnético	31
Figura 9 – Representação esquemática do alinhamento dos dipolos atômicos para um material ferromagnético.	32
Figura 10 – Ilustração esquemática de um material ferrimagnético e seus dipolos magnéticos.	32
Figura 11 – Curva de Histerese.	33
Figura 12 – Representação esquemática da magnetização de um material magnético mole e duro.	34
Figura 13 – Região do micro-ondas, bandas e frequências.	36
Figura 14 – Frequências das bandas de radares e suas aplicações.	37
Figura 15 – Esquema do dispositivo de duas portas representando os parâmetros S.	38
Figura 16 – Esquema de interação da onda eletromagnética.	39
Figura 17 – Tipos de projeteis de chumbo.	40
Figura 18 – Esquema do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: antes; durante e após o impacto balístico.	41
Figura 19 – Fibras de Aramida.	42
Figura 20 – Tipos de arranjos de fibras em tecido	43
Figura 21 – Fluxograma metodológico empregado no estudo.	45
Figura 22 – Solução no início do aquecimento.	46
Figura 23 – Material após a combustão.	47
Figura 24 – Esquema do espectrômetro Mössbauer	50
Figura 25 – Diagrama esquemático de um Magnetômetro por Amostra Vibrante (MAV).	51

Figura 26 – Aramida impregnada.	52
Figura 27 – Compósitos impregnados com parafina.	53
Figura 28 – Analisador Vetorial de Rede (Keysight N5232A 300kHz to 20 GHz PNA-L Network Analyser.	53
Figura 29 – Rifle de pressão Gunpower.	54
Figura 30 – Imagem do sistema de detecção no ensaio de energia de absorção. . . .	55
Figura 31 – Configuração de medida de refletividade com placa metálica: vista ampliada do porta amostra com corpo de prova e placa metálica e esquema do posicionamento do corpo de prova no porta amostra. . . .	56
Figura 32 – Difratoograma da amostra $CuFe_2O_4$	57
Figura 33 – Difratoograma da amostra $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	57
Figura 34 – Difratoograma da amostra $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	58
Figura 35 – Imagens obtidas por MEV da amostra $CuFe_2O_4$	59
Figura 36 – Imagens obtidas por MEV da amostra $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	59
Figura 37 – Imagens obtidas por MEV da amostra $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	59
Figura 38 – Imagens de MET da ferrita de cobre para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com a respectiva DEAS (d)	60
Figura 39 – Imagens de MET da ferrita de cobre dopada com chumbo (x=0,1) para diferentes ampliações (a) e (b), com a respectiva DEAS (c)	61
Figura 40 – Imagens de MET da ferrita de cobre dopada com chumbo (x=0,2) para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com a respectiva DEAS (d).	62
Figura 41 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	63
Figura 42 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	63
Figura 43 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $CuFe_2O_4$	64
Figura 44 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	64
Figura 45 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	64
Figura 46 – Espectro de EDE da amostra de $CuFe_2O_4$	65
Figura 47 – Espectro de EDE da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	65
Figura 48 – Espectro de EDE da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	66
Figura 49 – Espectro Mössbauer da amostra de $CuFe_2O_4$ a 300 K	68
Figura 50 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ a 300 K	68
Figura 51 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ a 300 K	69
Figura 52 – Espectro Mössbauer da amostra de $CuFe_2O_4$ a 4 K	69
Figura 53 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ a 4 K	70
Figura 54 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ a 4 K	71

Figura 55 – Magnetização das ferritas de Pb-Cu.	72
Figura 56 – Amostra F55 após impacto balístico.	73
Figura 57 – Energia absorvida pelas amostras de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	74
Figura 58 – Valores de viscosidade para diferentes concentrações de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.	75
Figura 59 – Absorção pelas amostras de radiação eletromagnética na faixa de 8 a 12,5 GHz por uma amostra sem ferrita e para as amostras F40, F45 e F50.	77
Figura 60 – Absorção de radiação eletromagnética na faixa de 8 a 12,5 GHz por uma amostra sem ferrita e pelas amostras F50, F55 e F60.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis de proteção do sistema de blindagem.	39
Tabela 2 – Classificação da velocidade de impacto e as respostas típicas do alvo. . .	44
Tabela 3 – Guia de onda, banda de operação e dimensões da cavidade para as medidas dos parâmetros S.	56
Tabela 4 – Parâmetros obtidos da análise de Rietveld das amostras de ferritas. . .	58
Tabela 5 – Dados de EDE para a amostra de $CuFe_2O_4$	66
Tabela 6 – Dados de EDE para a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	66
Tabela 7 – Dados de EDE para a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	66
Tabela 8 – Valores da magnetização de saturação M_s , coercividade H_c , magnetiza- ção Remanente M_r	72
Tabela 9 – Média dos resultados da energia de absorção das amostras	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmet-Teller
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CFC	Cúbica de face centrada
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
DEAS	Difração de elétrons em área selecionada
DRX	Difração de Raios X
Eabs	Energia de absorção
EDE	Espectroscopia por dispersão de elétrons
EM	Espectroscopia de Mössbauer
FC	Field Cooling
FEC	Fluido de espessamento por cisalhamento
GOF	Goodness of fit
Hc	Campo coercivo
IME	Instituto Militar de Engenharia
JT	Jahn-Teller
MARE	Material absorvedor de radiação eletromagnética
MAV	Magnetometria de amostra vibrante
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mp	Massa do projétil
Mr	Magnetização remanescente
Ms	Magnetização de saturação
NPMs	Nanopartículas magnéticas
PEG	Polietilenoglicol

RADAR Radio detection and ranging

RAM Radar absorbing Materials

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	NANOMATERIAIS	23
3.1.1	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPMS)	23
3.2	FERRITAS: CARACTERÍSTICAS GERAIS E FERRIMAGNETISMO	24
3.2.1	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO PARA AS FERRITAS	26
3.2.2	FERRITA DE COBRE	27
3.2.3	FERRITA DE COBRE DOPADA COM CHUMBO	28
3.3	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS MATERIAIS	29
3.3.1	CURVA DE HISTERESE	33
3.4	MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (MARES) NA FAIXA DE MICRO-ONDAS	34
3.4.1	FERRITAS COMO ABSORVEDORAS DE MICRO-ONDAS	36
3.4.2	PARÂMETRO S	37
3.5	BLINDAGEM BALÍSTICA	38
3.5.1	PROJÉTIL	40
3.5.2	SISTEMA DE BLINDAGEM MULTICAMADA	41
3.5.3	TECIDO BALÍSTICO	41
3.5.4	ARRANJO DAS FIBRAS DO TECIDO DE PROTEÇÃO BALÍSTICA	42
3.5.5	IMPACTO BALÍSTICO	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS	46
4.1.1	SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	46
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	47
4.1.2.1	MÉTODO DE RIETVELD PARA REFINAMENTO DE ESTRUTURA	47
4.1.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	48
4.1.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	48
4.1.5	ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA (EDE)	49
4.1.6	ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER (EM)	49
4.1.7	MAGNETOMETRIA POR AMOSTRA VIBRANTE (MAV)	50

4.2	FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS E ENSAIOS DE BLINDAGEM	52
4.2.1	PRODUÇÃO DO FLUIDO NÃO NEWTONIANO E IMPREGNAÇÃO NA ARAMIDA	52
4.2.2	PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO PARA ANÁLISE DA RADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS	53
4.2.3	VISCOSIDADE	54
4.2.4	TESTES BALÍSTICOS	54
4.2.4.1	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ABSORÇÃO (EABS)	54
4.2.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	57
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	58
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	59
5.3.1	MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS POR MET/EDE PARA AS FERRITAS DE $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ E $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	62
5.4	DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULAS	63
5.5	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ELÉTRONS (EDE)	64
5.6	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	67
5.7	MAGNETOMETRIA POR AMOSTRA VIBRANTE (MAV)	71
5.8	ENSAIOS BALÍSTICOS	73
5.8.1	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ABSORÇÃO	73
5.9	VISCOSIDADE	74
5.10	CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	75
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
6.1	LIMITAÇÕES	80
7	CONCLUSÃO	82
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS	84
	A – APÊNDICE	89

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia propicia à ciência de materiais a produção de partículas e interfaces com dimensões muito pequenas, da ordem de 1 a 100 nm. Partículas com essas dimensões possuem grande área superficial e apresentam propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas diferentes das de partículas macroscópicas (1).

Os materiais nanoestruturados despertam grande interesse da comunidade científica devido às suas propriedades físicas singulares. Esses materiais, caracterizados por suas dimensões reduzidas, apresentam propriedades que podem variar de forma significativa em relação ao tamanho e à forma, oferecendo materiais para diversas aplicações (2).

Nos dias atuais, a nanotecnologia é considerada umas das áreas mais promissoras do conhecimento científico e tecnológico. No que se refere a ciência básica como suporte para aplicações tecnológicas, uma das classes de materiais que possuem potencial para diversas aplicações são as nanopartículas magnéticas, entre as quais se destacam as ferritas (3).

As propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita têm sido objeto de estudo em um vasto campo da pesquisa, como em transporte de medicamentos magnéticos, ímãs permanentes e supressores de ruídos eletrônicos. Em particular, o uso das propriedades de absorção de radiação eletromagnética das ferritas, para a formulação de materiais, tem sido um tema relevante de pesquisa científica.

Tais características das ferritas possibilitam sua aplicação para a formulação de uma ampla gama de materiais compósitos de interesse. Um material compósito é caracterizado por ser composto por múltiplas fases, nas quais há uma proporção significativa das propriedades de cada fase. Essa combinação resulta em um conjunto de propriedades melhorado em relação às fases individuais. Assim, dadas as propriedades magnéticas das nanopartículas de ferritas, é possível incluí-las na formulação de materiais compósitos para a produção de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) (4) . Esses materiais absorvedores são compostos que atenuam a radiação eletromagnética incidente em certas faixas de frequências e dissipam na forma de calor. Os MAREs são formados a partir do processamento de matrizes poliméricas incorporadas com compostos que agem como centros absorvedores da radiação incidente, na faixa de micro-ondas (5, 6) .

Materiais com capacidade de absorver radiação eletromagnética são de grande relevância para o complexo tecnológico da defesa. Uma pesquisa conduzida em colaboração entre o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) e pesquisadores ligados ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) compilou uma relação de materiais avançados para fortalecimento da defesa nacional e aprimoramento da segurança pública, identifi-

cando uma demanda significativa por desenvolvimento tecnológico em MARE (7). Mais especificamente, no contexto de aplicações de MARE no âmbito militar, é de particular interesse seu uso enquanto forma de camuflagem em relação a radares. A dispersão energética proveniente de um alvo (conhecido como eco radar), utilizada para viabilizar sua identificação através de radar, sofre uma redução significativa quando o objeto é revestido com MARE. Isto resulta em uma notável diminuição da capacidade de detecção, tornando o objeto praticamente indetectável ao radar (8, 6).

Diante da ausência de uma produção em larga escala de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) no cenário industrial brasileiro, é fundamental empreender esforços na direção da industrialização das alternativas de origem nacional, as quais já foram concebidas nos ambientes laboratoriais de centros de pesquisa. Paralelamente, é crucial orientar a atenção para a exploração de novas linhas de pesquisa, visando atender a demanda de natureza civil e militar que se apresentam de forma restrita (7).

Para além das propriedades magnéticas, o uso de ferritas também vem sendo estudado em materiais compósitos para fins de blindagem balística. Com a descoberta de materiais têxteis avançados, como o nylon, a fibra de vidro e o kevlar durante o século XX, permitiu-se o desenvolvimento de armaduras corporais a nível de blindagem balística com um peso significativamente reduzido (9).

Dentre esses materiais, os mais comuns utilizados em materiais compósitos para proteção balística são as fibras de aramida (Kevlar, Twaron, RUSLAN- SVM, Rugar, Teksar), fibras de polietileno de alto peso molecular (UHMWPE) (Dyneema, Spectra), fibras de vidro e carbono. Estruturas de proteção feitas de materiais compósitos de alta resistência são largamente utilizadas para proteção balística de veículos pessoais e militares contra projéteis e fragmentos de munições explosivas. Eles tendem a ter uma baixa densidade de área, com um elevado desempenho balístico (10).

A armadura corporal tem sido utilizada em ações militares e de combate desde a era romana. Até o atual momento, as principais funções da armadura corporal permanecem as mesmas: dificultar a penetração de objetos perfurantes, dissipando a energia de impacto. Entretanto, as modernas operações militares exigem uma flexibilidade e facilidade de uso e mobilidade por parte do usuário, além de um vestuário de proteção balística leve (11).

O colete balístico convencional é composto por múltiplas camadas de tecido feito de fibras de alta tenacidade caracterizadas por alta absorção de energia. Porém, para atender aos requisitos de proteção para ameaças balísticas típicas, são necessárias aproximadamente de 20 a 50 camadas desses tecidos de alta resistência, resultando em armaduras volumosas e rígidas, limitadas por seu conforto, tendo como consequência sua aplicação restrita a projéteis com velocidades subsônicas ou de baixas energias.

Com o objetivo de aperfeiçoar a maleabilidade e reduzir o peso do material balístico,

atualmente estão sendo desenvolvidas as chamadas armaduras líquidas. Estes materiais são desenvolvidos a partir da impregnação de fibras poliméricas de elevada resistência com fluidos de espessamento por cisalhamento (FEC), promovendo a mesma eficiência das armaduras contemporâneas. Os fluidos empregados na impregnação das armaduras líquidas apresentam comportamento não-newtoniano, em que é observado um aumento na viscosidade em decorrência do aumento da taxa de cisalhamento (12, 13).

A impregnação com fluido não-newtoniano requer menos camadas de tecido para atingir o desempenho balístico, resultando em uma armadura menos volumosa e mais flexível. A melhora no comportamento de proteção balística dos tecidos tratados com FEC provém do efeito combinado dos seguintes mecanismos de absorção de energia: (a) dissipação de energia devido ao comportamento de espessamento de cisalhamento, (b) aumento do atrito do fio (energia de arrancamento do fio), (c) transferência de carga entre fibra para fibra e fio para fio (14).

Nesse sentido, compósitos de tecido tratados com FEC oferecem manobrabilidade sem comprometer a segurança, sendo de uso potencial na proteção também contra objetos perfurantes de baixa velocidade (15).

A fronteira atual do desenvolvimento da tecnologia de armaduras está no uso de nanomateriais e na formulação dos materiais compósitos. O uso dessas armaduras pode ser benéfico para a proteção do usuário além do reforço de blindagem para resistência à penetração de projéteis, também para garantir proteção a radiações e ondas sonoras potencialmente danosas ou mesmo a gases tóxicos (16).

De acordo com Park et al. (2014), a impregnação do fluido no tecido de aramida resultou em um aumento da absorção de energia, no qual estudou as propriedades da absorção de energia de impacto no tecido de kevlar impregnado com FEC (partículas de sílica dispersas em polietilenoglicol).

Segundo Srivastava et al. (2012), a aplicação do FEC em materiais têxteis resistentes ao impacto balístico, ocorre um aumento da absorção de energia durante o impacto, o fluido sofre uma transição de líquido para sólido devido à alta taxa de cisalhamento ocasionada pelos fios do tecido, além do aumento da energia de arrancamento do fio.

Sampathkumar et al. (2022) observaram que a impregnação de tecido com FEC melhorou a resistência à tração. Liu et al. (2021), observaram que o FEC é eficaz para aumentar a capacidade de absorção de energia dos tecidos de Kevlar. Foram realizados testes de tração, e notou-se que à medida que a resistência à tração aumentava, as características de absorção de energia do tecido melhoravam consideravelmente.

Li et al. (2022) realizaram testes a facadas, verificando que a distribuição uniforme e a quantidade adequada de FEC podem melhorar significativamente a resistência à facada dos tecidos de Kevlar. O teste de pullout mostrou que o alto atrito entre os fios pode

restringir o movimento relativo das fibras e fios para formar os intertravamentos mecânicos, de modo a maximizar o papel do tecido de Kevlar de alto desempenho.

Xu et al. (2022) exploraram o desempenho balístico de uma estrutura composta de B_4C , realizando teste de arrancamento de fios e testes balísticos. Os resultados dos testes mostraram que com o arrancamento dos fios, o atrito entre os mesmos pode ser melhorado depois que o tecido é impregnado com FEC e com o aumento do atrito entre os fios, melhorou muito o desempenho balístico do tecido Kevlar.

Qin et al. (2020) mostraram que a resistência a facada se as propriedades mecânicas do tecido Kevlar foram aprimorados significativamente com a impregnação do FEC, em comparação com o tecido Kevlar puro.

Cao et al. (2020), observaram que a impregnação do FEC teve um aumento significativo no efeito protetor do tecido. O FEC aumentou o atrito entre os fios, aumentando a área de suporte de carga e o efeito protetor do tecido.

Hong et al. (2023) apresentaram os resultados do teste de arrancamento do fio mostrando que o tecido de Kevlar impregnado com FEC teve um nível mais alto de absorção de energia em comparação com o tecido de Kevlar puro, além de notar que as fibras de Kevlar ajudaram a melhorar a correlação entre aglomerados de partículas durante o processo de espessamento de cisalhamento do FEC, aumentando a adesão à superfície do tecido, melhorando significativamente o desempenho de fricção da interface do fio.

O desenvolvimento do presente estudo partiu da formulação da hipótese de que a incorporação de nanopartículas magnéticas de ferrita ao fluido não-newtoniano empregado na impregnação de tecido de aramida pode contribuir para o aumento da qualidade das armaduras líquidas, com respeito: (i) à resistência ao impacto de projéteis; (ii) à absorção de radiação eletromagnética.

Dentre as possíveis ferritas a serem consideradas para tal aplicação, a ferrita de cobre apresenta características estruturais de interesse, particularmente para a absorção magnética, ao passo que o elemento chumbo possui propriedades específicas, com potencial de melhorias ao desempenho do compósito. Assim, optou-se por trabalhar com a ferrita de cobre dopada com chumbo ($Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$) para a formulação do compósito. Como se trata de um material com pouca informação disponível na literatura, este estudo também engendrou em seu escopo a síntese e caracterização desta ferrita, assim como de ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$) e de ferrita de cobre dopada com chumbo em outra proporção ($Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$), para fins de comparação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi analisar a resposta ao impacto balístico e a capacidade de absorção eletromagnética de tecido de aramida impregnado com fluido não-newtoniano acrescido de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobre dopada com chumbo $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ferrita $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ pelo método de síntese de combustão com razão Glicina/Nitrato 1,0 e $x = 0; 0,1$ e $0,2$;
- Caracterizar as ferritas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Mössbauer, Magnetometria da Amostra Vibrante (MAV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDE).;
- Dispersar as ferritas de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ com as concentrações em peso de ferrita de 40% , 45% , 50% , 55% , 60% em materiz de PEG.;
- Avaliar o desempenho na absorção de micro-ondas nas frequências da banda X para os diferentes compósitos. ;
- Quantificar a energia de absorção para os diferentes compósitos por meio de ensaios balísticos.;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOMATERIAIS

Nanopartículas são estruturas de dimensões nanométricas (10-9 m) que apresentam propriedades físicas, mecânicas e químicas distintas das observadas em materiais volumosos (bulk) devido à sua proximidade com a escala atômica. Essas propriedades são fortemente influenciadas pelo tamanho, morfologia e estrutura cristalina das partículas. Geralmente, os materiais considerados nanoestruturados apresentam tamanho de grão inferior a 100 nm (17).

Com o surgimento dos materiais avançados empregados em aplicações de alta tecnologia, como os utilizados em materiais inteligentes, semicondutores e biomateriais, os nanomateriais têm emergido como uma nova classe de materiais com propriedades interessantes e perspectivas tecnológicas promissoras.

A nanotecnologia é um campo de pesquisa de grande relevância na área de ciência dos materiais, que busca soluções avançadas para desafios encontrados nos setores científico, industrial e comercial. Isso é alcançado por meio do desenvolvimento e aplicação de materiais em escala nanométrica, os quais possuem propriedades funcionais aprimoradas (18).

3.1.1 Nanopartículas Magnéticas (NPMs)

Ao longo dos anos, há um empenho significativo na pesquisa e desenvolvimento de NPMs devido às suas numerosas vantagens. Entre essas vantagens, destaca-se a combinação de uma magnetização elevada com efeitos de superfície decorrentes da estrutura de simetria presente na interface de cada partícula. Esses esforços têm sido motivados pela necessidade de explorar as propriedades únicas das NPMs em diversas aplicações científicas e tecnológicas. Nesse contexto, a investigação e otimização dessas nanopartículas têm contribuído para avanços significativos na área de materiais magnéticos (19, 20).

A obtenção de NPMs com propriedades físico-químicas adequadas requer um cuidadoso planejamento na síntese e preparação, levando em consideração que suas características são dependentes das suas dimensões. É crucial projetar métodos de síntese que resultem em partículas com as propriedades desejadas, a fim de atender aos requisitos científicos e tecnológicos (20).

Entretanto, as nanopartículas apresentam um desafio intrínseco em relação à sua estabilidade a longo prazo. Pequenas partículas têm a tendência de formar aglomerados como uma forma de minimizar a energia associada à elevada relação entre área superficial

e volume. Para muitas aplicações, é de extrema importância desenvolver estratégias de proteção capazes de estabilizar quimicamente as NPMs contra a degradação durante ou após o processo de síntese (19).

Existem várias aplicações que utilizam NPMs, abrangendo desde adsorventes para extração seletiva até transportadores em operações medicinais, passando por seu uso em ferrofluidos, dispositivos magnéticos de armazenamento de informação (21, 22, 23, 24).

As NPMs podem ser classificadas em duas categorias: metálicas e cerâmicas. Muitas NPMs metálicas apresentam o fenômeno do ferromagnetismo, ou seja, possuem um momento magnético permanente mesmo na ausência de um campo magnético externo. Algumas nanopartículas magnéticas cerâmicas também exibem uma magnetização espontânea, conhecida como ferrimagnetismo. Um exemplo desse comportamento é observado nas ferritas, que são compostos cerâmicos formados por oxigênio, ferro e íons metálicos (25).

3.2 FERRITAS: CARACTERÍSTICAS GERAIS E FERRIMAGNETISMO

Louis Néel, em seus estudos sobre o magnetismo das ferritas, cunhou o termo “ferrimagnetismo”. À primeira vista, os compostos ferrimagnéticos parecem não se distinguir dos ferromagnéticos, pois ambos apresentam uma magnetização significativa na ausência de um campo magnético aplicado. As distinções entre esses dois comportamentos aparentemente similares podem ser explicadas com base em suas diferentes estruturas cristalinas (26).

Dentro da família de óxidos de ferro, as ferritas podem ser encontradas em quatro arranjos principais: ferritas de espinélio ou cúbicas (MFe_2O_4), ferritas de granada ($M_3Fe_5O_{12}$), ferritas hexagonais ($MFe_{12}O_{19}$) e ferritas ortorrômbicas ($MFeO_3$). Entre essas categorias, as ferritas de espinélio se destacam como as mais promissoras e interessantes devido à sua estrutura cristalina e estável (27, 25, 28).

As ferritas são materiais cerâmicos com uma estrutura complexa, denominada estrutura do espinélio, representada pela fórmula química MFe_2O_4 , em que o M representa um cátion divalente, normalmente um metal de transição como, por exemplo, o Mn, Zn, Ni e o Co).

Essa estrutura é a mesma no mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) representada na Figura 1. A célula unitária consiste em um arranjo cúbico de face centrada (CFC) de íons de oxigênio, no qual os sítios intersticiais são ocupados pelos íons metálicos. Há dois tipos de sítios intersticiais, um de simetria tetraédrica, também denominado sítio A, em que o íon metálico se encontra no centro de um tetraedro formado por quatro átomos de oxigênio,

e outro de simetria octaédrica, também chamado de sítio B, em que o íon metálico se encontra no centro de um octaedro formado por seis átomos de oxigênio (29).

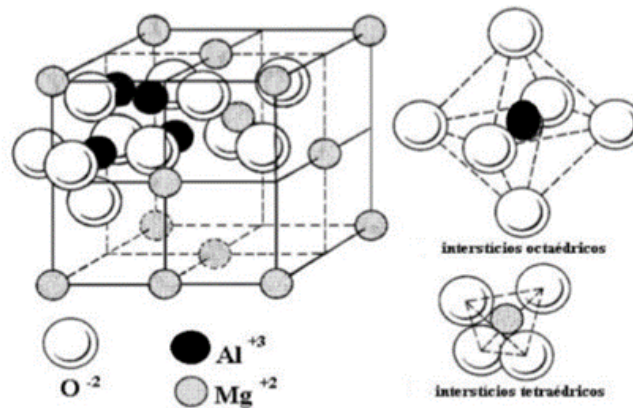


Figura 1 – Estrutura cristalina do espinélio $MgAl_2O_4$.

Fonte: Adaptado de (30)

A estrutura de espinélio pode ter três diferentes tipos de configurações: espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio invertido. Na configuração do espinélio normal, há somente íons do metal divalente Fe^{+2} ocupando os sítios [A] e os íons Fe^{+3} ocupando os sítios [B]. No espinélio invertido, os íons divalentes M^{+2} ocupam os sítios [B] e os íons de Fe^{+3} estão distribuídos igualmente entre os sítios [A] e [B]. Na Figura 2, observa-se a ilustração dos tipos de espinélio.

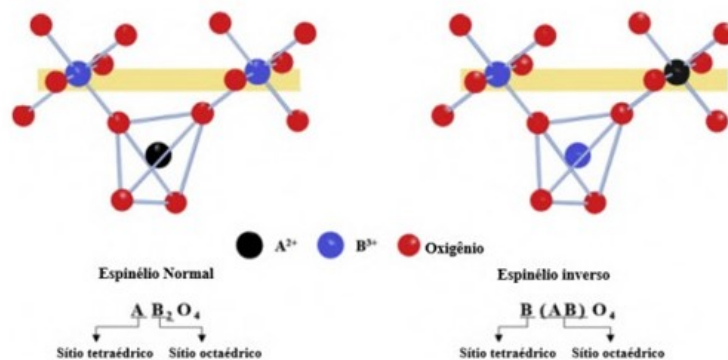


Figura 2 – Representação de uma estrutura de um espinélio normal e um espinélio inverso.

Fonte: Adaptado de (30)

Com o objetivo de melhorar o desempenho das ferritas como centros absorvedores de radiação eletromagnética, substituição de íons tem sido largamente estudada, de modo a ajustar a ferrita à faixa de frequência de interesse de aplicação do material absorvedor. Cátions metálicos ou a combinação destes podem proporcionar às ferritas novas propriedades com variadas aplicações.

As ferritas do tipo espinélio são muito utilizadas como aditivos no processamento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, que são usadas em materiais à base de polímeros, como tintas e espumas absorvedoras de radiação eletromagnética em faixas de frequências estreitas e largas (5).

3.2.1 Teoria do campo cristalino para as ferritas

A teoria do campo cristalino explica a tendência que os cátions têm de migrarem para determinadas posições nos sítios tetraédricos ou octaédricos em ferritas do tipo espinélio.

Nesta teoria, admite-se que os cinco orbitais “d” perdem a sua capacidade de degenerar quando interagem com cargas de suas respectivas vizinhanças, isto é, os cinco orbitais “d” estão divididos de acordo com a simetria do campo eletrostático, produzidos pelos ânions em determinados sítios octaédricos ou tetraédricos (31).

No sítio octaédrico, os cinco orbitais “d” são divididos em dois grupos: os orbitais (t_{2g}) (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) e os (e_g) ($d_z^2, d_{x^2-y^2}$). Os orbitais e_g possuem maior energia, pois a densidade de carga dos ânions direciona para estes orbitais, enquanto os orbitais (t_{2g}) não apresentam densidade de carga dos ânions direcionando diretamente para eles (32).

Nos campos tetraédricos, os orbitais de maior energia são os t_2g , uma vez que os ânions interagem de forma mais direta com esses orbitais (t_{2g}) (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}). Essa interação mais frontal causa uma maior separação no conjunto de orbitais “d” (31, 32). O grupo de orbitais d é apresentado na Figura 3.

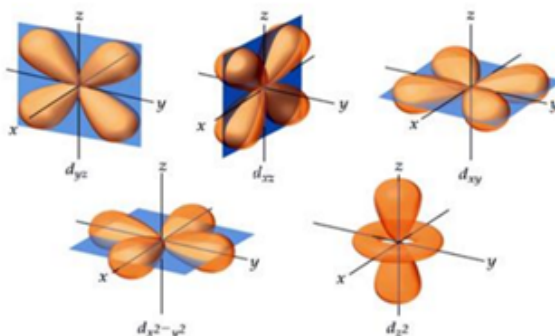


Figura 3 – Representação de uma estrutura de um espinélio normal e um espinélio inverso.

Fonte: Adaptado de (33)

Para as configurações eletrônicas do tipo d^4 e d^9 , leva-se em consideração um determinado tipo de distorção, o qual possui uma ação estabilizadora, denominada efeito Jahn-Teller. Este efeito visa minimizar a energia total do sistema quando há assimetrias na configuração eletrônica de uma espécie química. Em um sítio octaédrico, existem duas

possibilidades de distorções: um alongamento das espécies químicas coordenadas no eixo z ou uma compressão no eixo z (28, 31, 32).

O íon (Cu^{+2}) (d^9) possui todos os orbitais d preenchidos, com exceção do orbital (d_{z^2}) com apenas um elétron. Analisando a separação energética dos orbitais, como pode ser demonstrado na Figura 4, é observado que todos os orbitais com componentes orientados com relação ao eixo z os orbitais (t_{2g}), os orbitais (d_{yz}, d_{xz}) e para os orbitais (e_g) o orbital (d_{z^2}) ocupam níveis energéticos menores, do que os que sofrem pela ação da aproximação dos ligantes (os orbitais (t_{2g}), o orbital (d_{xy}) e para os orbitais (e_g), o orbital ($d_{x^2-y^2}$)).(28, 32).

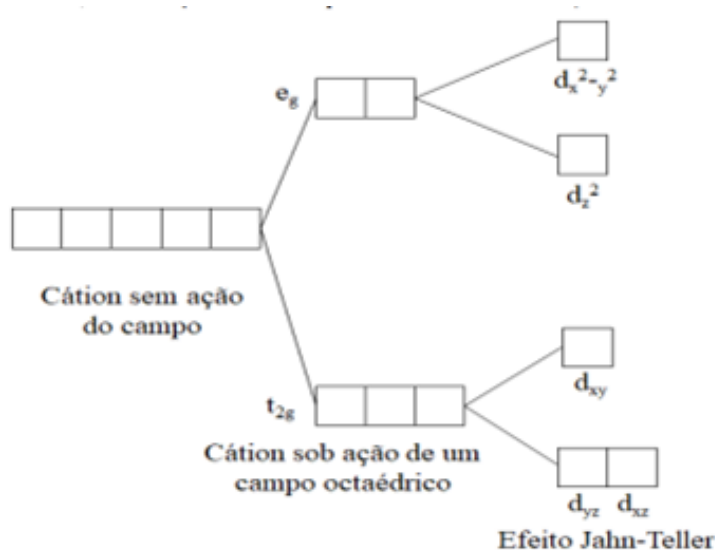


Figura 4 – Representação energética dos orbitais d.

Fonte: Adaptado de (34)

3.2.2 Ferrita de cobre

Os espinélios com a fórmula AB_2O_4 são óxidos ternários com importantes aplicações tecnológicas: o uso como materiais magnéticos, cerâmica de alta temperatura, materiais superduros e sensores de alta pressão. As ferritas de metais de transição, que é o caso da ferrita de cobre, podem ser usadas como catalisador heterogêneo, fotocatalisador, sensor e materiais absorvedores .

Nas últimas décadas, um dos materiais mais intensamente investigados, tanto em sua forma bruta quanto nanométrica, é a ferrita de cobre. Suas propriedades foram exaustivamente investigadas, uma vez que são de interesse em inúmeras aplicações tecnológicas.

Em particular, a ferrita de cobre apresenta excelentes propriedades para serem aplicadas como catalisadores eficientes e sensores químicos, anodo para baterias de íons de

lítio ou absorvedores eletromagnéticos micro-ondas. A ferrita de cobre é classificada como um material ferrimagnético, com a estrutura de espinélio inverso de Cu^{+2} localizado no sítio A e os íons de (Fe^{+3}), nos sítios A e B (35).

É importante notar que a ferrita de cobre cristaliza em duas estruturas cristalinas diferentes: fase tetragonal de baixa temperatura ($c - CuFe_2O_4$) e a fase cúbica de alta temperatura ($c - CuFe_2O_4$). Estudos recentes revelaram que o aumento da temperatura pode resultar na reversibilidade da transição de fase ($c - CuFe_2O_4$) em ($c - CuFe_2O_4$) dependendo das condições de síntese.

Observa-se a transição de fase ($c - CuFe_2O_4$) em ($t - CuFe_2O_4$) em amostras preparadas por sol-gel e autocombustão. Portanto, a referida designação de temperatura “baixa” e alta” deve ser entendida condicionalmente, e apenas indica que as transformações estruturais da ($c - CuFe_2O_4$) ocorrem sob as temperaturas elevadas, devido ao efeito Jahn-Teller. Assim, o maior impacto na estrutura da ferrita de cobre não vem da escolha do tratamento de temperatura, mas da escolha do método de preparação e das condições de síntese (36).

Li et al. (2022) observaram a formação da ($t - CuFe_2O_4$) em baixa temperatura, em uma faixa de 800-900°C e a obtenção de ($c - CuFe_2O_4$) a 1000 °C. As transformações de fase e a distorção de Jahn-Teller (JT) nos espinélios tetragonais, em estudos recentes, têm atraído considerável atenção. Na estrutura de espinélio AB_2O_4 cúbico ideal, os íons oxigênio formam uma treliça cúbica compactada com os cátions A e B, ocupando respectivamente, 1/8 do sítio tetraédrico e 1/2 dos sítios octaédricos. A distorção tetragonal, que ocorre em vários espinélios, ocorre devido à distorção do tipo JT dos íons com (d^4), (d^9) (37).

Esta pode ser descrita como um arranjo cúbico de íons oxigênio, com os íons (Cu^{+2}) e (Fe^{+3}) ocupando locais cristalográficos diferentes. Estruturalmente, a fórmula estequiométrica pode ser escrita como: ($[Cu_x^{+2}Fe_1 - x^{+3}]_A[Cu_{1-x}^{+2}Fe_{1+x}^{+3}]_BO_4$), no qual A representa os sítios tetraédricos e B os octaédricos. O parâmetro de inversão x, é igual a 0 para o espinélio de inversão, e a 1 quando o espinélio é dito normal (38).

As duas estruturas da ferrita de cobre existentes estão demonstradas na Figura 5, em que estão apresentados os poliedros de ferro no sítio tetraédrico e o de cobre no sítio octaédrico.

3.2.3 Ferrita de cobre dopada com chumbo

A ferrita de cobre dopada com chumbo é um material de interesse significativo devido às suas notáveis propriedades magnéticas, caracterizadas por baixa coercividade magnética e remanescência. Essas propriedades tornam essa ferrita altamente adequada para aplicações específicas, especialmente em campos como absorção de micro-ondas e blindagens eletromagnéticas na área aeroespacial (39).

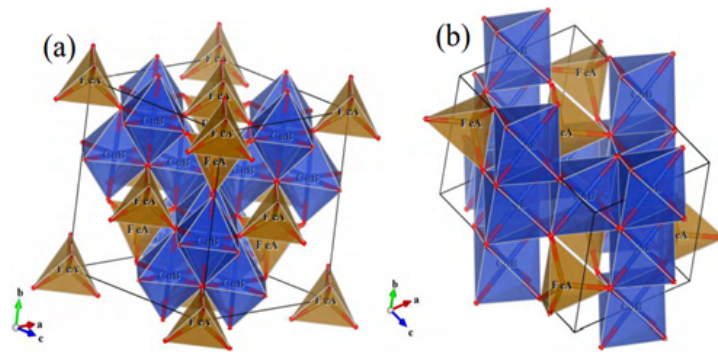


Figura 5 – Representação da ferrita de cobre, com estrutura cúbica (a) e (b) tetragonal.

Fonte: Adaptado de (34)

Sua baixa coercividade magnética, ou seja, a resistência ao campo magnético necessário para alterar a direção de magnetização, e sua baixa remanescência, que se refere à capacidade de manter a magnetização mesmo após a remoção do campo magnético, são características que facilitam a rápida resposta magnética do material em diferentes condições.

De acordo com Ribeiro et al. (2016), a dopagem da ferrita de cobre com chumbo ocasiona uma distorção na rede cristalina, isto é, a célula unitária do espinélio sofre crescimento em uma das arestas. O crescimento em uma das arestas muda a simetria do espinélio cúbico para tetragonal, sendo este efeito denominado efeito Jahn-Teller.

3.3 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS MATERIAIS

Os materiais magnéticos exibem propriedades de dipolos magnéticos que se assemelham a ímãs de pequena escala e são suscetíveis à influência de campos magnéticos externos. Em presença de um campo magnético, uma força magnética é exercida, resultando na orientação dos dipolos em relação ao campo aplicado. A susceptibilidade magnética é uma medida que descreve como a magnetização de um material se relaciona com o campo magnético aplicado a ele. Em outras palavras, a susceptibilidade magnética indica o grau de resposta de um material à influência de um campo magnético externo, mostrando o quanto o material se torna magnetizado em relação à intensidade do campo magnético aplicado. Quanto maior a susceptibilidade, mais facilmente o material se magnetiza quando submetido a um campo magnético. Portanto, a susceptibilidade é uma propriedade importante para caracterizar como um material reage à presença de um campo magnético. Todos os materiais magnéticos são compostos por regiões diminutas conhecidas como domínio, nos quais ocorre o alinhamento dos momentos de dipolo magnético. A direção desse alinhamento varia de um domínio para outro. A magnetização de um material atinge seu valor máximo, também conhecido como saturação, quando os domínios alinhados

com o campo externo se expandem e suprimem os domínios não alinhados, resultando na formação de um único domínio que abrange todo o material (40).

As propriedades magnéticas observáveis em escala macroscópica, de um material, surgem como resultado das interações entre um campo magnético externo e os momentos magnéticos dos átomos que o compõem. Todos os materiais apresentam propriedades magnéticas, porém é na presença de um campo magnético externo que eles podem ser classificados com bases nas interações e alinhamento dos momentos de dipolo magnético. Os principais comportamentos magnéticos são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o antiferromagnetismo, o ferromagnetismo e o ferrimagnetismo.

O diamagnetismo é uma forma extremamente fraca de magnetismo, não possuindo relevância prática significativa. Essa propriedade é identificada pela presença de susceptibilidade magnética pequena e negativa (menor que zero), tipicamente na ordem de magnitude de 10^{-5} no Sistema Internacional (SI). Os materiais diamagnéticos não exibem dipolos magnéticos permanentes, resultando em átomos desmagnetizados quando não estão submetidos a um campo magnético. No entanto, quando expostos a um campo magnético externo, eles se orientam na direção contrária ao campo aplicado Figura 6 , ou seja, a orientação dos vetores magnéticos dos átomos se cancelam, tendo como resultado uma magnetização nula.

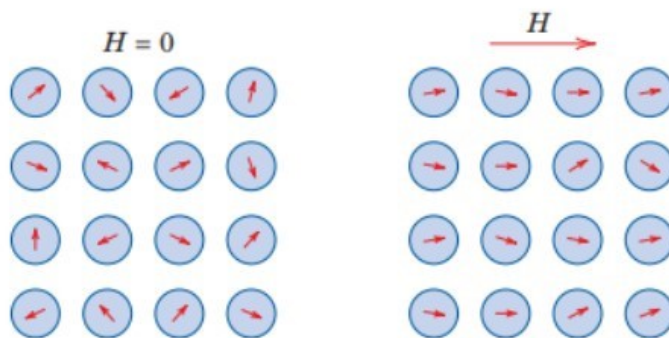


Figura 6 – Representação esquemática do dipolo atômico de um material diamagnético na presença e na ausência de um campo magnético .

Fonte: Adaptado de (34)

Os materiais paramagnéticos são caracterizados pela existência de dipolos magnéticos permanentes, porém, não apresentam magnetização. Os dipolos adjacentes não interagem entre si e estão orientados de maneira aleatória. No entanto, quando expostos a um campo magnético externo, esses materiais se alinham na direção e no sentido do campo aplicado (Figura 7) , por essa configuração ser energeticamente mais favorável.

Materiais que exibem um comportamento antiferromagnético são caracterizados pelo alinhamento oposto dos momentos magnéticos de spin dos átomos vizinhos, resultando

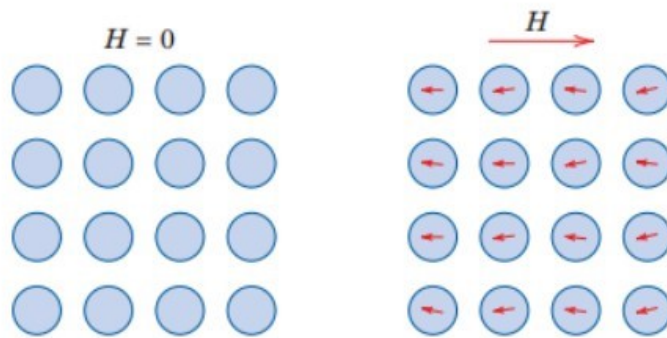


Figura 7 – Representação esquemática do dipolo atômico de um material paramagnético na presença e na ausência de um campo magnético.

Fonte: Adaptado de (34)

em uma magnetização fraca ou até mesmo nula. Esses materiais alcançam um estado em que os momentos magnéticos estão acoplados antiparalelamente, e essa configuração persiste até atingirem uma temperatura crítica conhecida como temperatura Néel (T_n). Quando a temperatura atinge a T_n , o acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos cessa, e eles começam a se orientar aleatoriamente. Nesse estado, a susceptibilidade magnética do material é baixa e positiva. Exemplos de materiais antiferromagnéticos incluem o MnO , FeO , NiO , entre outras (41). A figura 8 na ilustração representa o arranjo antiparalelo dos momentos magnéticos no óxido de manganês.

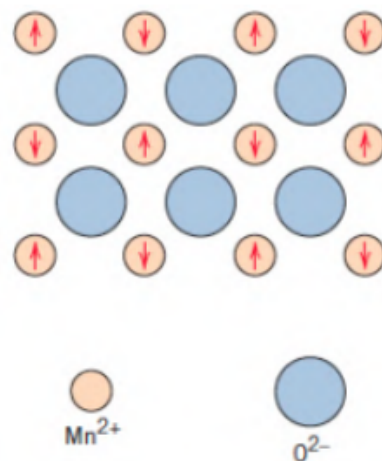


Figura 8 – Ilustração esquemática do alinhamento antiparalelo de um material antiferromagnético .

Fonte: Adaptado de (34)

Os materiais ferromagnéticos possuem susceptibilidade positiva e alta, o qual há dipolos magnéticos permanentes que interagem entre si, apresentando um alinhamento

paralelo. A magnetização desses materiais se desvanece quando atingem uma temperatura específica, conhecida como temperatura de Curie. Nessa temperatura, os momentos de dipolo magnético se encontram aleatoriamente orientados, como mostra a figura 9 (41).

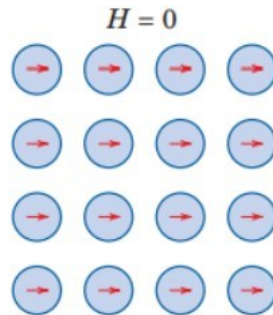


Figura 9 – Representação esquemática do alinhamento dos dipolos atômicos para um material ferromagnético.

Fonte: Adaptado de (34)

Nos materiais ferrimagnéticos, os momentos magnéticos dos átomos têm um arranjo especial, isto é, alguns dos átomos têm seus momentos magnéticos apontando em uma direção, enquanto outros apontam na direção oposta. Esses materiais também têm uma temperatura de Curie, porém abaixo dessa temperatura, eles podem manter alguma magnetização mesmo quando os momentos magnéticos não estão completamente alinhados. Um exemplo clássico de material ferrimagnético é a magnetita (Fe_3O_4), que ilustra o fenômeno de cancelamento parcial dos spins devido às diferenças nos momentos magnéticos de spin entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , ocasionando uma magnetização resultante, também conhecida como momento magnético total, que refere-se à soma vetorial dos momentos magnéticos individuais de átomos ou íons em um material magnético, Figura 10 (41).

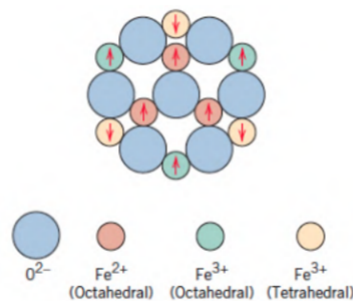


Figura 10 – Ilustração esquemática de um material ferrimagnético e seus dipolos magnéticos.

Fonte: Adaptado de (34)

3.3.1 Curva de Histerese

A curva de histerese é uma representação que resume as características magnéticas de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Esses materiais possuem domínios distribuídos de maneira aleatória em toda a sua estrutura, o que resulta em uma magnetização mínima ou nula devido ao cancelamento mútuo desses domínios. Quando um campo magnético externo de magnitude suficientemente alta é aplicado, os momentos magnéticos de cada domínio começam a girar até se alinharem na direção e sentido do campo aplicado.

Conseqüentemente, ocorre um aumento gradual na magnetização até que seja atingido um valor máximo conhecido como magnetização de saturação (M_s), ou seja, quando o máximo de momentos magnéticos do material está alinhado com o campo externo. Quando o campo é reduzido, a amostra não retorna ao seu estado não magnetizado, resultando em uma magnetização no campo zero, conhecida como remanência ou magnetização remanescente (M_r). Um terceiro parâmetro é decorrente da natureza irreversível da histerese magnética, que é a coercividade ou campo coercivo (H_c), que corresponde ao campo necessário para desmagnetizar completamente a amostra (26). A Figura 11 ilustra uma representação gráfica da curva de histerese.

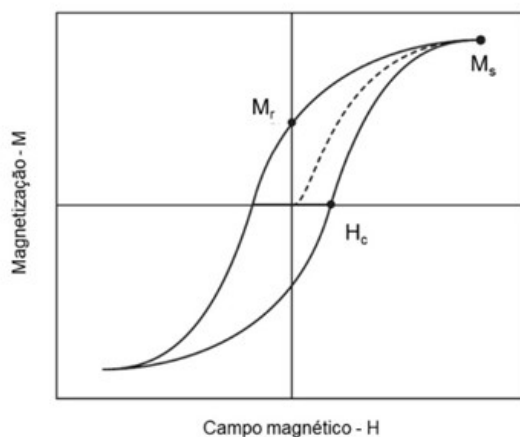


Figura 11 – Curva de Histerese.

Fonte: Adaptado de (34)

O tamanho e a forma da curva de histerese são de extrema importância para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos. A área contida dentro de um ciclo representa a dissipação de energia magnética por unidade de volume do material ao longo do ciclo de magnetização-desmagnetização, resultando na geração de calor dentro da amostra magnética. A classificação dos materiais magnéticos em macios ou duros é baseada em suas propriedades de histerese.

Nos materiais magnéticos macios, a magnetização e desmagnetização ocorrem

com facilidade devido ao movimento das paredes dos domínios. Isso resulta em ciclos de histerese reduzidos e baixa dissipação de energia, representada por uma área menor sob a curva. Por outro lado, nos materiais magnéticos duros, o movimento das paredes do domínio é significativamente mais restrito, o que leva a ciclos de histerese maiores. Devido à necessidade de campos magnéticos mais intensos para desmagnetizá-los, esses materiais apresentam magnetização permanente (26).

Portanto, os materiais magneticamente moles exibem um estreito ciclo de histerese, caracterizado por uma fácil magnetização. Enquanto que os materiais magneticamente duros apresentam ciclo de histerese largos, o que indica uma difícil magnetização. Essas características podem ser observadas no gráfico da Figura 12.

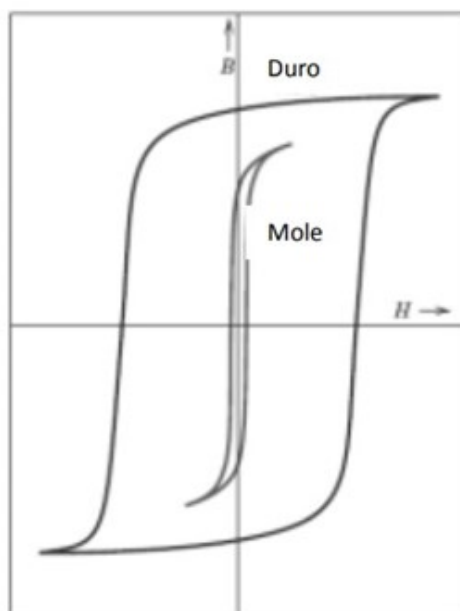


Figura 12 – Representação esquemática da magnetização de um material magnético mole e duro.

Fonte: Adaptado de (34)

3.4 MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (MAREs) NA FAIXA DE MICRO-ONDAS

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética foram propostos pela primeira vez no início do século 20 para fins militares, inicialmente aplicados para o uso comercial no período da segunda guerra mundial e evoluem rapidamente em meados do final daquele século. Os materiais interagem com as ondas eletromagnéticas que incidem sobre eles nas formas de reflexão, absorção e transmissão. Atualmente, os MAREs têm

sido aplicados em todas as partes da vida humana, incluindo dispositivos antirradiação, edifícios, roupas e revestimentos furtivos em aviões de guerra, navios de guerra, veículos, etc., para proteger a saúde dos seres humanos e prevenir interferência eletromagnética.

Além do tipo de material, os mecanismos de perda consistindo em perda dielétrica, perda magnética e perda condutiva, são a forma mais geral de classificar os MAREs. Os MAREs são materiais que podem absorver efetivamente a energia eletromagnética e transformá-la em energia térmica por meio de uma interação onda/matéria, na qual a onda eletromagnética incide no material excitando sua estrutura molecular (42). Esses materiais têm a finalidade de minimizar ou eliminar reflexões e transmissões da radiação incidente em superfícies.

Tradicionalmente, materiais como metais, polímeros condutores e ferritas têm sido usados como absorvedores de radiação. Idealmente, o MARE deve ser fino, leve e ter alta condutividade elétrica e magnética, alta estabilidade térmica e resistência à corrosão. Pesquisas vêm sendo realizadas no desenvolvimento de materiais para blindagem eletromagnética e encontrar rotas para o uso dos materiais encontrados no mercado, pois estes materiais são importados, tendo um elevado custo na sua utilização (43).

Atualmente, os MAREs têm sido o alvo de atenção das indústrias e centros de pesquisas acadêmicos, devido às suas aplicações em inúmeras áreas, como a militar, aeronáutica, e de telecomunicação. O avanço da tecnologia de telecomunicação tem aumentado com a utilização de satélites, fazendo com que outras faixas de frequência fossem vistas pelos pesquisadores e fabricantes de MAREs.

Nas áreas aeronáutica e militar, os materiais absorvedores têm sido largamente estudados nas faixas de frequência de 8-12 GHz. Porém, outras faixas de frequência, como Banda-Ku (12-18 GHz), Banda K (18-26,5 GHz) e Banda Ka (26,5-40 GHz) também têm sido estudadas. As bandas-K são usadas para comunicações de satélites e áreas civis (sensores wireless), como também são empregadas nas áreas militares e aeronáutica, como radares e aviões militares (44). O esquema na figura 13 mostra as bandas localizadas na faixa de micro-ondas e suas respectivas faixas de frequência, como os comprimentos de onda destas faixas.

A faixa do micro-ondas é muito utilizada no RADAR (Radio Detection and Ranging), um dispositivo desenvolvido inicialmente para o uso militar na década de 50. Os radares atuam em bandas específicas na faixa de frequência de micro-ondas, L, S, C, X e Ku. Há uma quantidade significativa de radares que atuam nas bandas UHF e VHF, voltadas para sistemas de vigilância de longo alcance e curto alcance (44). A Figura 14 indica exemplos de aplicações destas bandas com as suas frequências de operação.

Os radares consistem na transmissão e recepção de pulsos em uma faixa estreita de comprimentos de onda. O sinal emitido pelo radar pode ser atenuado por materiais que

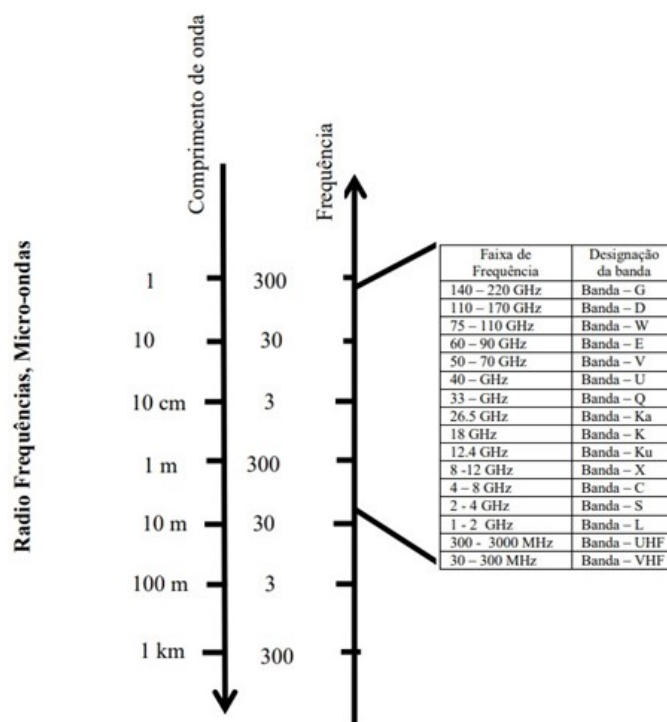


Figura 13 – Região do micro-ondas, bandas e frequências.

Fonte: Adaptado de (45)

absorvem radiação eletromagnética na sua faixa de frequência. Ou seja, a onda que incide no material é absorvida e retorna com a intensidade reduzida ao receptor do radar, o qual o objeto não será identificado pelo radar. O MARE desenvolvido no presente trabalho possui aplicação para a banda X, que é utilizada para rastreamento de curto alcance, radar marítimo, mapeamento e interceptação de movimentação aérea.

3.4.1 Ferritas como Absorvedoras de Micro-ondas

As ferritas são materiais que possuem propriedade magnéticas que podem ser utilizadas na composição de MAREs para proporcionar a absorção nas mais variadas frequências de micro-ondas. Podem ser apontadas como os “centros de absorção” da radiação eletromagnética mais antigos e mais empregados na tecnologia de processamento de MAREs. As ferritas têm sido amplamente aplicadas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética devido à sua elevada anisotropia magnética, permeabilidade e frequência de ressonância magnética. Sua absorção de micro-ondas contribui principalmente para o mecanismo de perda magnética. O principal mecanismo para a ferrita absorver na faixa do micro-ondas é a ressonância giromagnética, que ocorre quando o material é submetido a um campo eletromagnético (46).

Monteiro et al. (2019) fizeram um estudo de nanopartículas de ferritas de níquel

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 Altimetro via Satélite
K	18-27 GHz	Pouco usado (absorção de vapor de água)
Ka	27-40 GHz	Mapeamento de altíssima qualidade Vigilância aérea

Figura 14 – Frequências das bandas de radares e suas aplicações.

Fonte: Adaptado de (45)

e zinco, obtidas por síntese de combustão, com o objetivo de produzir compósitos absorvedores de ondas eletromagnéticas, na banda X (8-12 GHz). O nanocompósito com a maior concentração de ferrita em peso apresentou maior desempenho de absorção de ondas eletromagnéticas. Para a caracterização magnética dos materiais, um parâmetro a ser determinado é o parâmetro de espalhamento (parâmetro S), que será esclarecido no item a seguir.

3.4.2 Parâmetro S

Os parâmetros S, também conhecido como parâmetros de espalhamento, são representados de forma genérica 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 irá estimular a amostra. Para um melhor entendimento o que são os parâmetros S, considere um caso simples de um dispositivo de duas portas simples, em que os parâmetros S são expressos como S_{11} , S_{21} , S_{22} e S_{12} como demonstrado na figura 15.

S_{11} e S_{22} simbolizam a energia refletida na porta 1 e na porta 2, nessa ordem. S_{21} e S_{12} retratam a energia transmitida da porta 1 para a porta 2 e da porta 2 para a 1, respectivamente. Resumidamente, os parâmetros S representam as razões entre as energias emitidas e medidas em cada uma das portas conforme as equações a seguir:

$$S_{11} = \frac{\text{Ondadepotenciarefletidaparaaporta1}}{\text{Ondadepotenciaincidentedaporta1}} \quad (3.1)$$

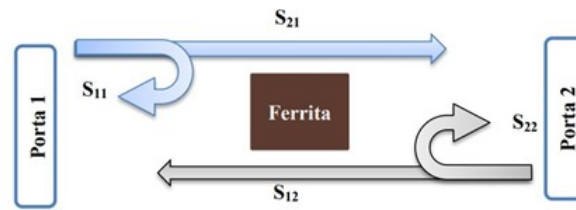


Figura 15 – Esquema do dispositivo de duas portas representando os parâmetros S.

Fonte: Adaptado de (45)

$$S_{21} = \frac{\text{Ondadepotenciadetransmitidaparaaporta2}}{\text{Ondadepotenciaincidentedaporta1}} \quad (3.2)$$

$$S_{22} = \frac{\text{Ondadepotenciarefletidaparaaporta2}}{\text{Ondadepotenciaincidentedaporta2}} \quad (3.3)$$

$$S_{12} = \frac{\text{Ondadepotenciadetransmitidaparaaporta1}}{\text{Ondadepotenciaincidentedaporta2}} \quad (3.4)$$

Os respectivos coeficientes de Reflexão (R1) e Transmissão (T1) podem ser calculados pelo quadrado dos módulos dos valores obtidos dos parâmetros S11 ou S22 e S21 ou S12, respectivamente. Portanto, a radiação absorvida pelo material pode ser então calculada pela EQ 3.5:

$$A_1 = 1 - 10^{S_{11}[dB]/10} - 10^{S_{12}[dB]/10} \quad (3.5)$$

Sabendo que a onda eletromagnética atravessa a amostra de ferrita, a energia incidente (E_i) é o somatório da energia refletida (E_r) que pode ser total ou parcialmente refletida (E_r), da energia transmitida (E_t) e a da energia dissipada (E_d), tendo a relação apresentada na EQ 3.6:

$$E_i = E_r + E_t + E_d \quad (3.6)$$

Sendo: E_i : Energia incidente; E_r : Energia refletida; E_t : Energia transmitida; E_d : Energia dissipada. O método da linha de transmissão é mostrado a seguir (Figura 16).

3.5 BLINDAGEM BALÍSTICA

A blindagem é de suma importância tanto para o atual cenário da guerra moderna quanto para o cenário de guerrilha urbana, que se dissemina por várias cidades ao redor do mundo. Com o progresso da tecnologia, relacionada à produção de armamentos, têm-se

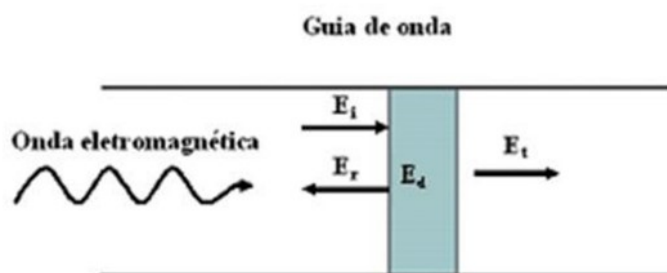


Figura 16 – Esquema de interação da onda eletromagnética.

Fonte: Adaptado de (45)

produzido armas e munições de grande poder destrutivo e elevado impacto. Assim, a obtenção de tecnologia na fabricação de blindagens modernas, torna-se necessária (47). As blindagens balísticas são caracterizadas por níveis de proteção, que estão associadas a condições como: forma, material, velocidade, área de impacto e energia do projétil. A norma utilizada em coletes balísticos NIJ 0101.06 – Ballistic Resistance of Body Armor é citada na maior parte dos estudos científicos internacionais. Para o Instituto Nacional de Justiça dos Estados Unidos (NIJ Standard-0101.06), blindagem balística é “um item ou equipamento que promove proteção contra ameaças balísticas específicas dentro da sua área coberta”. Para cada tipo de ameaça (projétil) existe um nível de proteção específico para que seja contido e não causar dano à pessoa ou ao equipamento. Os níveis de proteção, variam contra ameaças mais leves (níveis I, IIA e II), até as mais pesadas (níveis IIIA, III e IV). Na Tabela 1 são fornecidos os vários níveis de proteção de um sistema de blindagem, de acordo com o calibre, massa, velocidade e energia do projétil(47).

Tabela 1 – Níveis de proteção do sistema de blindagem.

Nível	Calibre	Massa do projétil (g)	Velocidade (m/s)	Energia (J)
I	.22 LRHV	$2,6 \pm 0,1$	320 ± 10	133,1
I	.38 Special RN	$10,2 \pm 0,1$	254 ± 15	329,0
II-A	9mm FMJ	$8,0 \pm 0,1$	332 ± 12	440,9
II-A	.357 Magnum JSP	$10,2 \pm 0,1$	381 ± 12	740,3
II	9mm FMJ	$8,0 \pm 0,1$	358 ± 15	512,7
II	.357 Magnum JSP	$10,2 \pm 0,1$	425 ± 15	921,2
III-A	9mm FMJ	$8,0 \pm 0,1$	426 ± 15	725,9
III-A	.44 Magnum SWC GC	$15,6 \pm 0,1$	426 ± 15	1.415,5
III	7.62x 51 FMJ	$9,7 \pm 0,1$	838 ± 15	3.405,9
IV	.30 – 06 AP	$10,8 \pm 0,1$	868 ± 15	4.068,5

Mesmo que não haja perfuração no processo de blindagem, para que seja classificado de acordo com um nível de proteção, é preciso que não tenha uma deformação intensa que cause um trauma no usuário. De acordo com a NIJ-0101.06, a máxima proteção

deformação permitida é de 44 mm, que tem de ser medida em um material de referência que represente a consistência do corpo humano. Caso o valor da deformação for menor ou igual, o sistema é considerado eficaz. Há outras maneiras de analisar a efetividade de um sistema de blindagem balística.

As mais relevantes são fundamentadas em medidas de velocidade, no qual um determinado projétil atinge o sistema de blindagem com o objetivo de indicar a velocidade limite (V_L) abaixo da qual o projétil é barrado, e acima da qual a blindagem é perfurada. O método mais aplicado é o limite balístico, que é uma velocidade limite característica do par projétil-alvo. Muitas pesquisas diferem na definição de limite balístico, podendo dizer que existem duas definições aceitas pela comunidade científica: (V_{50}) que é a velocidade com que o projétil atinge o alvo com uma probabilidade de 50 de o perfurar (48). E a (V_0) que é a velocidade que o projétil atinge o alvo, perfurando-o, porém saindo com uma velocidade nula (49).

Porém, há casos que não é viável o cálculo desse parâmetro (V_{50}), pois na maioria dos casos não se pode garantir se ocorreu ou não a perfuração do alvo, sendo necessário a aplicação de postulados físicos para obter o valor do limite balístico.

3.5.1 Projétil

Consiste em um componente da munição, que é projetado através e para fora do cano de uma arma de fogo, em que atingirá o alvo. Possui vários formatos, como mostrado na Figura 17. Os projéteis são normalmente produzidos em chumbo para a obtenção de uma maior massa. O chumbo por apresentar um baixo ponto de fusão, pode ser derretido facilmente e moldado em formas específicas (48).

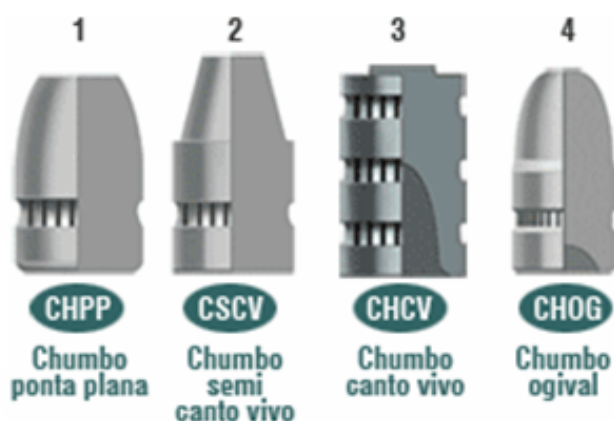


Figura 17 – Tipos de projeteis de chumbo.

Fonte: Adaptado de (48)

3.5.2 Sistema de Blindagem Multicamada

Um sistema de blindagem multicamada representa a combinação de diferentes tipos de materiais com diversas propriedades tendo como objetivo a absorção de energia do projétil, impedindo a penetração dos fragmentos deste. Este tipo de sistema geralmente é formado por uma camada de material cerâmico, uma segunda camada de material polimérico ou compósito e uma terceira camada que seria uma placa de alumínio (50). A Figura 18 ilustra um esquema do mecanismo de absorção do impacto balístico.

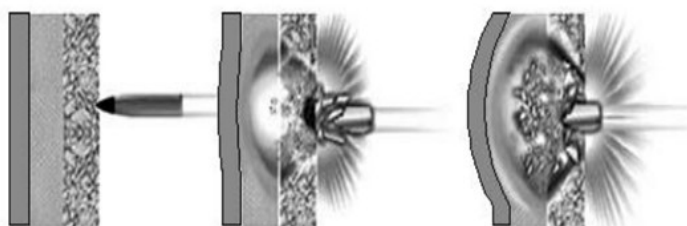


Figura 18 – Esquema do mecanismo de absorção do impacto balístico realizado pela blindagem multicamada: antes; durante e após o impacto balístico.

Fonte: Adaptado de (50)

O material cerâmico, por possuir elevada resistência à compressão, geralmente é utilizado como camada frontal, tendo a capacidade de resistir à carga de compressão causada pelo projétil e fragmentá-lo, ocasionando adequadamente uma distribuição da pressão de impacto sobre a segunda camada, dissipando grande parte da energia cinética do projétil (50, 51). O material polimérico ou compósito, que corresponde à segunda camada, tem como função absorver a energia residual dos fragmentos do projétil e da própria cerâmica. Os materiais poliméricos comumente utilizados são poliamidas, aramidas e polietilenos (52).

3.5.3 Tecido Balístico

As fibras utilizadas para proteção balística devem ter baixa densidade, alta resistência e elevada capacidade de absorção de energia. O comportamento balístico de um material depende do seu potencial de absorver energia localmente e distribuí-la por toda estrutura. Uma das características mais importantes de um material balístico é a sua tenacidade, que aponta a energia que o material consegue absorver antes da ruptura. Portanto, é de suma importância que o material balístico tenha elevada tenacidade (53).

Projetos recentes de armaduras corporais, utilizam modernas fibras balísticas como material base de coletes, proporcionando um elevado grau de resistência, além de flexibilidade e conforto, como demonstrado na Figura 19.

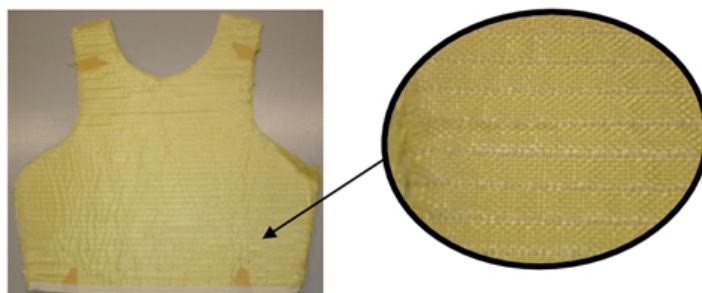


Figura 19 – Fibras de Aramida.

Fonte: Adaptado de (53)

O tecido de aramida mais conhecido e utilizado é o Kevlar, que foi desenvolvido pela Dupont em 1965. Este material de elevada resistência foi usado comercialmente pela primeira vez na década de 1970 para substituir os fios de aço em pneus de carros de corrida, que consiste em uma fibra de poliamida com carbonos em anéis aromáticos, que por esse motivo recebe o nome de aramida. O alto grau de alinhamento das cadeias moleculares das fibras de kevlar resulta em propriedades, como alta resistência à tração, elevada resistência química, baixa retração térmica e alta tenacidade (52).

O Kevlar é um tecido de fibra de aramida de alta resistência amplamente utilizado no campo da absorção de energia, especialmente em coletes à prova de balas (53).

Segundo Talreja et al. (2017), após a imersão do Kevlar em um STF, a força de tração em um único fio aumenta, assim como a energia absorvida pelo tecido durante um impacto balístico. Mesmo que o atrito entre os fios seja um fator importante no caso de impacto balístico, o teste de arrancamento do fio envolve apenas o movimento de um fio e a deformação de uma pequena proporção dos fios adjacentes ao seu redor. Para Mawkhlieng e Majumdar (2019), o comportamento de espessamento de cisalhamento do FEC desempenha uma função importante no reforço do tecido. Portanto, alguns pesquisadores têm analisado a resposta dos FECs sob altas taxas de tensão.

3.5.4 Arranjo das fibras do tecido de proteção balística

Os tecidos de fibras poliméricas têm sido empregados desde a década de 40 em blindagens balísticas. Os tecidos são desenvolvidos pelo entrelaçamento dos fios de trama (0°) com os fios de urdume (90°), em um arranjo regular. Na Figura 20 são mostrados os principais tipos de trama.

Neste trabalho foi utilizado o tecido simples por apresentar uma maior estabilidade em comparação aos outros arranjos, além de ser facilmente encontrado no mercado. Cada fio da trama passa de forma alternada por cima e por baixo do fio de urdume, o que resulta em simetria e boa estabilidade, com razoável porosidade.

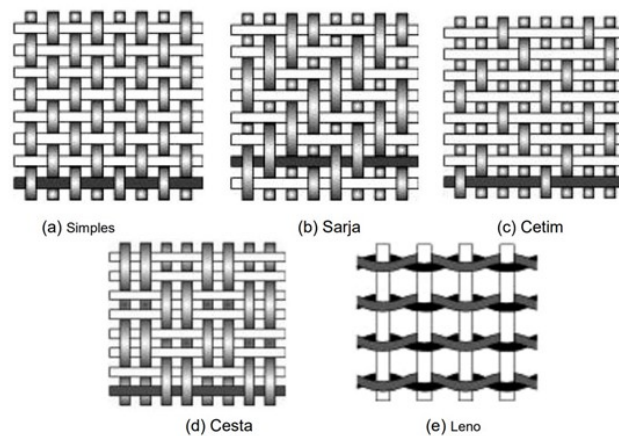


Figura 20 – Tipos de arranjos de fibras em tecido .

Fonte: Adaptado de (53)

No tecido tipo sarja, um ou mais fios passa alternadamente por cima e por baixo de dois fios de urdume. Já o tecido de cetim é basicamente um tecido do tipo sarja modificado, tendo menos interseções entre os fios da trama e de urdume. No tecido de cesta o arranjo é semelhante ao tecido simples com exceção que dois ou mais fios são entrelaçados alternadamente com dois ou mais fios da trama. Por fim, no tecido do tipo leno, adjacentes são torcidos em volta dos fios consecutivos da trama para formar um par espiral (54).

3.5.5 Impacto Balístico

A resistência ao impacto balístico é de essencial importância para o uso eficaz de estruturas compostas em muitas aplicações na engenharia. De uma forma geral, o impacto balístico baseia-se no choque com elevada velocidade de um projétil em oposição a um alvo, gerando altas taxas de deformação em ambos. Durante o impacto, ocorre a transferência de energia cinética do projétil para o alvo, melhorando a absorção dessa energia (55).

A Tabela 2, a seguir, mostra os valores limites de baixa, alta e hipervelocidades de impacto. Os limites de velocidade dependem do material impactado, uma vez que a reação e a resposta do alvo ao impacto é que classifica a velocidade de impacto.

Tabela 2 – Classificação da velocidade de impacto e as respostas típicas do alvo.

Velocidade	Classificação	Resposta do alvo
$\leq 250\text{m/s}$	Baixa velocidade	A estrutura do alvo responde globalmente ao impacto, o esforço de resistência à penetração é feito por toda a estrutura do alvo.
Entre 500 a 2000 m/s	Alta velocidade	A estrutura responde ao impacto localmente, apenas uma pequena área ao redor do ponto de impacto oferece resistência à penetração e sofre dano.
$> 2000\text{ m/s}$	Hipervelocidade	Entre 2000 e 3000 m/s, o alvo responde com um comportamento típico dos fluidos. Acima dos 12000 m/s, observa-se vaporização do material ao ser impactado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e as técnicas utilizadas no presente trabalho. A estrutura metodológica empregada pode ser segregada em dois grandes blocos. Um refere-se à síntese das ferritas e caracterização do material em um conjunto de parâmetros de interesse para a aplicação na formulação de compósitos para fins de blindagem. O outro bloco relaciona-se ao preparo dos compósitos para os ensaios de avaliação do seu desempenho em blindagem balística e eletromagnética. A figura 21 apresenta um fluxograma com a estrutura metodológica geral realizada no estudo, com as análises realizadas em conjunto com os respectivos parâmetros investigados.

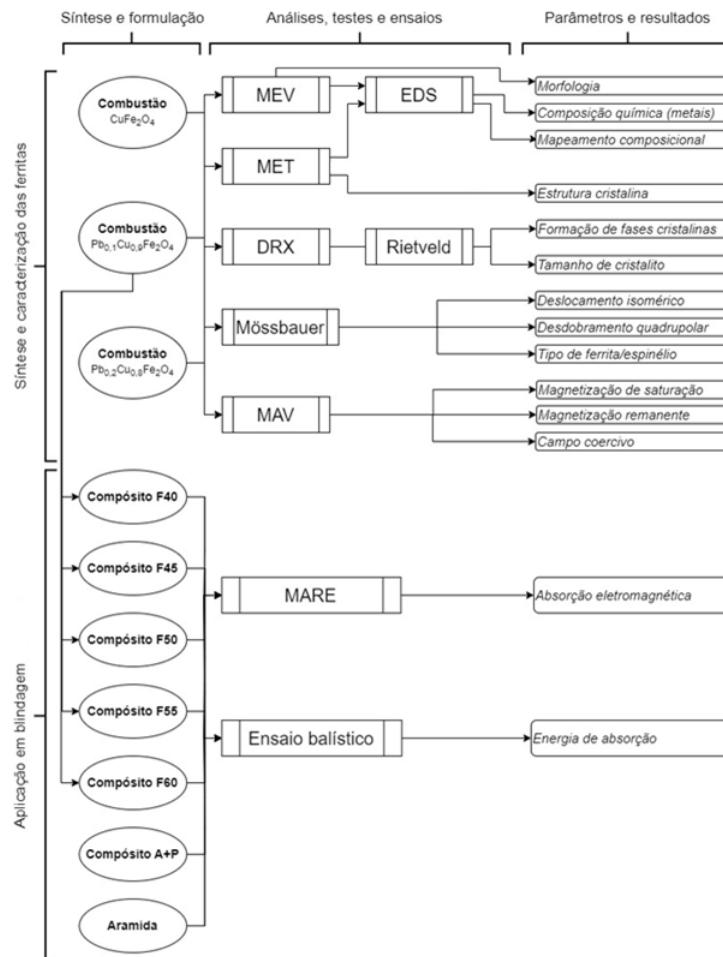


Figura 21 – Fluxograma metodológico empregado no estudo.

4.1 Síntese e caracterização das ferritas

4.1.1 Síntese por Combustão em Solução

Esse método consiste na obtenção de uma solução homogênea, através da mistura de nitratos em água destilada e um combustível. A solução é aquecida, desidratada, ocorrendo a ignição ao fornecer calor através de uma placa aquecida. Ao final da combustão, há formação de um produto sólido em forma de uma massa porosa ou esponjosa (56). As nanopartículas de ferrita de cobre e chumbo foram obtidas a partir do método de combustão em solução, utilizando como reagentes o nitrato de ferro, ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) com 98 de pureza da Alphatec, glicina, ($C_2H_5NO_2$) (combustível) com razão molar glicina/nitrato de 1,0 contendo 98,5 de pureza da Sigma Aldrich, nitrato de cobre, ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) da marca Nox e nitrato de chumbo, ($Pb(NO_3)_2$) da marca Vetec. Neste trabalho, foram produzidas amostras com estequiometria ($Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$) ($x = 0; 0,10; 0,20$). Os nitratos e a glicina foram pesados, misturados e diluídos em água deionizada em um béquer de 100mL. Foram utilizados 10mL de água deionizada com a finalidade de promover a diluição dos reagentes, para uma melhor homogeneização da mistura. A solução foi colocada em uma placa de aquecimento da marca Ika Ret CT S32, no qual a água foi evaporada a 100 °C, após a total evaporação, ocorreu uma ignição instantânea, exotérmica e autossustentável, ocasionando a queima no material por completo. A Figura 22 ilustra a solução no início do aquecimento.



Figura 22 – Solução no início do aquecimento.

A combustão do material formou uma espuma, conforme mostrado na Figura 23. Após a maceração manual com auxílio de gral e pistilo, formou-se um pó. Este foi utilizado na preparação do fluido não-newtoniano, que posteriormente foi aplicado no tecido de aramida, utilizado nos ensaios balísticos.



Figura 23 – Material após a combustão.

O pó nanométrico foi caracterizado pelas técnicas de DRX, MEV, MET, EDE e MAV.

4.1.2 Caracterização por Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X proporciona a identificação das fases cristalinas existentes no material e possibilita a determinação do tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas. Esta técnica foi utilizada para confirmar a presença da fase ferrita e a determinação do tamanho médio de cristalito das nanopartículas. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro X Pert Pro PANalytical com alvo de cobre ($\lambda = 0,154$ nm). Os parâmetros utilizados foram: tensão da fonte 40 kV, corrente da fonte 40 mA, ângulo de varredura de 10° a 90° , incremento angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 150 segundos.

4.1.2.1 Método de Rietveld para Refinamento de Estrutura

O método de Rietveld envolve essencialmente a adaptação de uma curva teórica ao difratograma experimental utilizando o método dos mínimos quadrados. Essa curva teórica inclui informações sobre parâmetros estruturais, permitindo que o processo de ajuste aprimore os valores iniciais desses parâmetros. É de grande importância durante o refinamento que se observe as diferenças entre os difratogramas dos padrões calculados e observados, em busca de detectar problemas de ajustes de background e irregularidades do perfil de pico. Uma considerável característica durante o refinamento é a possibilidade de se observar a sobreposição dos padrões observado e teórico para efeito de comparação do progresso do tratamento. A qualidade do ajuste é avaliada por parâmetros estatísticos para inferir a respeito da qualidade do refinamento. Alguns desses parâmetros são o R-esperado (R_{exp}), R- perfil ponderado (R_{wp}), R-Bragg (RB) e goodness of fit (GOF)

(57). O refinamento do resultado foi feito pelo método de Rietveld no software TOPAS-Academic versão 4.1. Esse método utiliza parâmetros fundamentais no refinamento, no qual as informações são retiradas de fichas cristalográficas, obtidas no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento versátil para a observação e análise de características microestruturais em materiais sólidos.

A técnica fundamental empregada no funcionamento de um MEV é baseada na utilização de um feixe altamente focalizado de elétrons para realizar de ponta a ponta a exploração da superfície de uma amostra. Essa análise ocorre através de uma varredura sequencial em linhas sucessivas. O sinal captado pelo detector é transmitido a uma tela catódica, cuja varredura está sincronizada com a do feixe de elétrons incidente (58). Para análise das amostras do presente trabalho, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, MEV FEI Quanta FEG 250 do Instituto Militar de Engenharia.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta essencial na ciência moderna dos materiais, fornecendo uma capacidade de estudar a estrutura de materiais com uma resolução espacial alta. Conseqüentemente, o MET desempenha um papel crucial no avanço do conhecimento das características físicas e químicas associadas à microestrutura dos materiais, permitindo correlacioná-las de maneira significativa com as propriedades macroscópicas desses materiais. Na microscopia eletrônica de transmissão, a imagem é formada pelo feixe de elétrons que atravessa a amostra, consistindo em elétrons originais não interagidos com a amostra e elétrons que sofreram alteração em sua velocidade e direção devido à interação. Essa técnica possui uma notável capacidade de resolução, atualmente alcançando valores de aproximadamente 0,2 nm. Essa alta resolução permite a visualização detalhada do interior de amostras inorgânicas, orgânicas e biológicas, assim como facilita a observação das microestruturas presentes. O feixe de elétrons, gerado por uma alta tensão, possui um comprimento de onda curto, o que resulta em uma resolução aumentada. Para garantir seu desempenho adequado, a microscopia eletrônica de transmissão requer operação em condições de vácuo, uma vez que, em uma atmosfera comum, os elétrons colidem com as partículas presentes no ambiente e perdem velocidade. Essa perda de velocidade impediria a formação do feixe de elétrons que incidiria na amostra (59).

Uma vez que os elétrons são os constituintes que atravessam a amostra, a imagem produzida pelo microscópio eletrônico de transmissão não é visualizada diretamente a olho nu. Portanto, os elétrons são coletados por uma tela fluorescente que é registrada

por uma câmera, permitindo assim a visualização fotográfica do espécime. As imagens de microscopia de transmissão foram obtidas no Centro Brasileiro de pesquisas Físicas (CBPF), utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM-2100F. As imagens de difração de elétrons em área selecionada (DEAS) foram associadas aos planos cristalinos utilizando o software DigitalMicrograph.

4.1.5 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDE)

A técnica de EDE foi desenvolvida por pesquisas realizadas pelo físico Kai Siegbahn e seu grupo nas décadas de 1940 e 1950. Essa técnica consiste no uso de uma fonte de radiação eletromagnética para promover a ejeção de elétrons da amostra. A posteriori, no final dos anos 60, a espectroscopia de energia dispersiva foi introduzida como uma opção para análise elementar. Com essa técnica foi possível proporcionar avanços significativos na análise de materiais, possibilitando a identificação e quantificação de elementos presentes na amostra.

Essa técnica é utilizada em conjunto com o MEV para possibilitar a análise de áreas específicas de uma amostra com elevada capacidade de ampliação e visualização. A EDE permite uma análise química qualitativa e semiquantitativa, visto que a análise se restringe à superfície do material, tendo uma estimativa da concentração dos elementos presentes. Para analisar as amostras do presente trabalho foi utilizado MEV FEI Quanta FEG 250, do Instituto Militar de Engenharia, com a finalidade de promover a análise química das amostras estudadas.

4.1.6 Espectroscopia de Mössbauer (EM)

A espectroscopia de Mössbauer (EM) é uma técnica baseada na fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo. Isto permite obter a informação sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo. Por exemplo, uma mudança de valência pode ser reconhecida através de uma mudança do deslocamento isomérico, mudanças de simetria locais podem ser detectadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar. Informação sobre o início de um ordenamento magnético, distribuição de campos e dinâmica de spins podem também ser obtidas através da EM. A mudança da interação do núcleo com sua vizinhança é vista como pequenas variações na energia de absorção do núcleo (60).

Os espectros de Mössbauer ^{57}Fe foram obtidos com fontes do $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ de 40mCu . As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando como absorvedor uma folha de $\text{Fe}\alpha$, que apresenta um único sexteto de campo hiperfino de 33 T à temperatura ambiente. Para análise de Mössbauer foi utilizada uma geometria de transmissão com velocidade senoidal. O ajuste do espectro foi feito usando o programa Normos. Os espectros foram coletados em 300 K e 4,2 K. A Figura 24 ilustra o esquema do espectrômetro Mössbauer

utilizado na obtenção de espectros de Mössbauer.

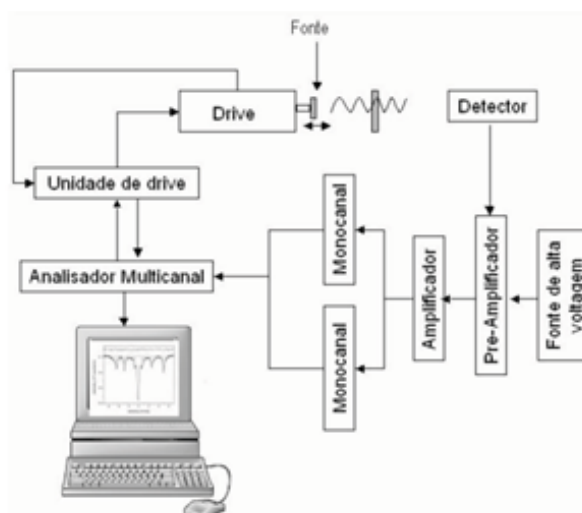


Figura 24 – Esquema do espectrômetro Mössbauer .

O funcionamento deste dispositivo é descrito da seguinte maneira: o transdutor atua como a unidade responsável por gerar o movimento oscilatório na fonte. O movimento da fonte é relativo ao absorvedor e ao efeito Doppler, o qual modula a radiação proveniente da fonte, permitindo assim compensar os deslocamentos nos níveis de energia nos núcleos atômicos do absorvedor, induzidos pelas interações hiperfinas. O transdutor é composto por duas partes, a bobina motora e a bobina sensora.

A bobina motora é alimentada por uma tensão senoidal ou triangular, conectada ao gerador. A bobina motora é responsável pelo movimento do eixo do transdutor, no qual estão montadas a fonte e a bobina sensora. Ambas as bobinas estão localizadas dentro de um campo magnético permanente. Assim, a bobina sensora detecta a corrente induzida na bobina motora em movimento, sendo essa corrente proporcional à velocidade real da fonte. Os sinais senoidais e de corrente são comparados, gerando um sinal de erro que é minimizado pela unidade de "driving", permitindo, assim, o controle da velocidade da fonte.

4.1.7 Magnetometria por Amostra Vibrante (MAV)

A magnetometria por amostra vibrante é um método empregado para obtenção de medidas magnéticas de materiais. Esse método é caracterizado por sua precisão, desempenho confiável e de fácil implementação, tornando-se uma técnica de grande relevância na área de estudos magnéticos. A operação desse método baseia-se na geração de um campo magnético induzido, o qual provoca modificações no campo elétrico. Essas modificações são produzidas pelo movimento oscilatório das amostras, permitindo a obtenção de informações sobre o campo magnético que originou tais variações.

Em 1955, S. Foner desenvolveu o magnetômetro que se tornou amplamente utilizado em laboratórios de magnetismo. Essa ferramenta analítica se destaca por sua análise de baixo custo, desempenho confiável e operação simplificada. A influência desse dispositivo na comunidade científica é reconhecida até os dias atuais, impulsionando pesquisas e contribuindo para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas baseadas em magnetismo.

Durante a análise, a amostra em estudo é fixada em uma das extremidades de um bastão rígido feito de um material não magnético, como quartzo. A outra extremidade do bastão é conectada a um vibrador mecânico e às bobinas de referência, responsáveis por gerar uma vibração constante e perpendicular ao campo eletromagnético. As bobinas eletromagnéticas são posicionadas em torno da amostra, conforme ilustrado na Figura 25. A oscilação magnética resultante da vibração da amostra induz uma força eletromotriz nas bobinas de detecção, sendo que a magnitude dessa força é proporcional ao momento magnético da amostra (61).

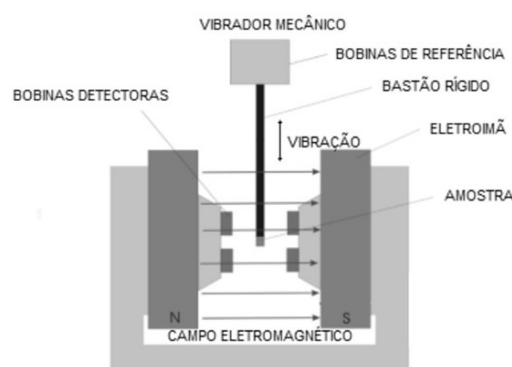


Figura 25 – Diagrama esquemático de um Magnetômetro por Amostra Vibrante (MAV).

As medidas de magnetização foram conduzidas utilizando um magnetômetro VSM-SQUID MPMS 3 da Quantum Design, localizado no Laboratório de Magnetismo do CBPF. Os experimentos consistiram na obtenção de ciclos de histerese magnética, nos quais um campo externo de até 3T foi aplicado a temperatura de 300 K. Após a conclusão de cada medida, um campo oscilante foi aplicado para auxiliar na desmagnetização das bobinas supercondutoras responsáveis pela aplicação do campo externo H .

Além disso, foram realizadas medidas da magnetização em função da temperatura. Inicialmente, adotou-se o modo de resfriamento sem campo magnético, conhecido como Zero Field Cooling (ZFC), no qual a amostra foi resfriada sem a presença de campo magnético externo, enquanto a medição ocorreu durante o aumento da temperatura. Em seguida, deu-se início ao procedimento para medir no modo de resfriamento com campo magnético denominado Field Cooling (FC), em que a amostra foi resfriada com o mesmo campo aplicado na medida ZFC, e a medição foi realizada com o incremento da temperatura.

4.2 Formulação dos compósitos e ensaios de blindagem

4.2.1 Produção do fluido não newtoniano e impregnação na aramida

Os fluidos não newtonianos são naturalmente encontrados no cotidiano, por exemplo a clara de ovo, pasta de dente, sangue, chocolate. Comparando um desses fluidos, como o chocolate, com um fluido newtoniano, como por exemplo a água, pode ser notado uma diferença visual nos comportamentos de escoamento. Ao passo que a água escoava facilmente, o chocolate necessita de uma força aplicada para que deixe um estado “sólido” para o estado líquido. Essa diferença quanto ao comportamento se deve à viscosidade, que nos fluidos newtonianos é constante, enquanto nos fluidos não newtonianos varia com a taxa de cisalhamento (62).

Com suas características únicas, o FEC tem atraído atenção em áreas como sistemas de blindagem corporal. Estes fluidos mostram em estudos iniciais que os tecidos balísticos impregnados com FEC, melhoram seu desempenho de proteção, além de reduzir consideravelmente seu peso (63). Os materiais utilizados para a produção do fluido no presente trabalho foram: PEG 200 com 98 de pureza da marca Aldrich e densidade de $(1,24g/cm^3)$, álcool etílico de 98 de pureza da Sigma Aldrich e tecido de aramida com espessura de 0,28 mm e massa específica de $(210g/m^2)$.

Foram produzidas cinco misturas de $(Pb_0,1Cu_0,9Fe_2O_4)$ com PEG 200, nas proporções em massa com relação as ferritas de $(Pb_0,1Cu_0,9Fe_2O_4)$ de 40%, 45%, 50%, 55% e 60%. As misturas foram submetidas a ultrassom de 50 W e 40 kHz por 30 minutos, com o objetivo de desaglomerar as partículas. Cada mistura foi diluída em 20 ml de etanol, para uma melhor homogeneização.

Das soluções resultantes, foram retirados 15mL com auxílio de uma pipeta e depositados sobre quadrados de 15 cm² de aramida, dentro de placas Petri, seguindo com a impregnação do tecido com o fluido produzido. Por fim, as amostras foram prensadas durante 15 minutos com uma força de 3 T, com o objetivo de retirar o excesso de fluido da amostra. A Figura 26 mostra as aramidas impregnadas e prensadas.



Figura 26 – Aramida impregnada.

4.2.2 Preparação do compósito para análise da radiação de micro-ondas

Todos os compósitos foram impregnados com parafina a fim de ficarem mais firmes para posterior análise, como mostra a Figura 27. A análise de absorção de micro-ondas foi feita por um Analisador Vetorial de Rede (Keysight N5232A 300 kHz to 20 GHz PNA-L Network Analyser, como mostrado na Figura 28.



Figura 27 – Compósitos impregnados com parafina.

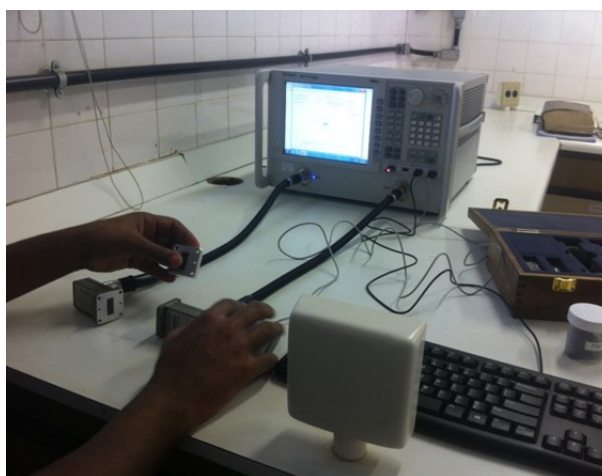


Figura 28 – Analisador Vetorial de Rede (Keysight N5232A 300kHz to 20 GHz PNA-L Network Analyser.

4.2.3 Viscosidade

A viscosidade pode ser compreendida como uma resistência do fluido ao escoamento de cisalhamento, isto é, quando um fluido é submetido a uma tensão. Se este flui de forma rápida, o fluido é pouco viscoso. Porém, se o fluido possuir certa resistência ao escoar, é dito como um fluido altamente viscoso (62). Foi utilizado o viscosímetro DV-II Pro Viscometer, da marca Brookfield, com o objetivo de traçar as curvas de viscosidade dos fluidos produzidos.

4.2.4 Testes Balísticos

Foi utilizado um rifle de pressão Airforce Texan. O projétil é de um chumbo de calibre 45 com uma massa estimada de 14,4 g. A Figura 29 mostra o rifle de pressão Gunpower.



Figura 29 – Rifle de pressão Gunpower.

4.2.4.1 Determinação da Energia de Absorção (E_{abs})

Para a determinação da energia de absorção, dois cronógrafos balísticos ProChrono modelo Pal, com precisão de 0,31 m/s, foram usados para medir a velocidade do impacto e a velocidade residual. O rifle de ar estava posicionado a 5 m de distância do alvo que consiste em uma placa presa por um torno de bancada e alinhado perpendicularmente ao rifle. Um cronógrafo balístico foi posicionado a 10 cm antes do alvo e o outro foi colocado 10 cm atrás do alvo. A energia absorvida E_{abs} pelo alvo foi determinada usando a EQ 4.1:

$$E_{abs} = \frac{1}{2}m_p(v_i^2 - v_r^2) - E_{0_{abs}} \quad (4.1)$$

Em que m_p é a massa do projétil, v_i é a velocidade de impacto, v_r velocidade residual e $E_{0,abs}$ a energia absorvida sem a amostra. As medições feitas se deram pelo princípio fotoelétrico e a velocidade do projétil foi lida diretamente no painel digital, após cada disparo conforme a Figura 30.



Figura 30 – Imagem do sistema de detecção no ensaio de energia de absorção.

4.2.5 Caracterização Eletromagnética

Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MAREs), em inglês conhecidos como RAMs – Radar Absorbing Materials, são compostos por materiais que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Em certas faixas de frequência, esses materiais atenuam a radiação da onda eletromagnética incidente, dissipando a energia absorvida sob a forma de calor, através de mecanismos internos, dielétricos e/ou magnéticos(5, 6).

Em termos de aplicações desses materiais no âmbito militar, a energia espalhada por um alvo (eco radar), que é empregada para a sua detecção através de um radar, é atenuada e o artefato revestido com MARE fica mais difícil de ser detectado ou, como citado na literatura, “invisível” ao radar. No âmbito civil, muitas são as aplicações do MARE, como o uso na área de telecomunicações, revestimento de aparelhos celulares, revestimento de marcapassos(6).

Os métodos utilizados na caracterização magnética na faixa de micro-ondas são classificados em dois tipos: métodos ressonantes e não ressonantes. Os não ressonantes na maioria dos casos são utilizados para conhecer as propriedades dos materiais em uma determinada faixa de frequência, ao passo que os métodos ressonantes são utilizados para conhecer as propriedades dos materiais em uma única frequência ou frequências específicas(64).

Inúmeras metodologias podem ser utilizadas para a caracterização eletromagnética dos materiais, dentre as principais podem ser destacadas: Espaço Livre, Linha de Trans-

missão e Não Convencionais. O método utilizado na caracterização dos MAREs neste trabalho foi o do tipo Linha de Transmissão, a qual a onda eletromagnética se propaga em uma cavidade integrada como um guia de onda ou cabo coaxial.

Nas medidas em guias de onda, a amostra deve ser retangular e em cabo coaxial sendo toroidal. Para as medidas realizadas em banda X, foi utilizado guia de onda retangular para as frequências de operação. Para avaliação dos resultados obtidos fez-se um experimento utilizando-se o guia de ondas, porém em um sistema fechado, com o porta-amostra entre o adaptador e uma placa metálica. O corpo de prova é posicionado em contato com a placa metálica, como mostrado na Figura 31, sendo: (1) acoplador da porta; (2) porta amostra; (3) placa metálica; (4) trecho de guia de ondas da porta 2 e (5) corpo de prova dentro do porta-amostra. Desta forma, através do parâmetro de espalhamento S11 obtém-se a refletividade do material.

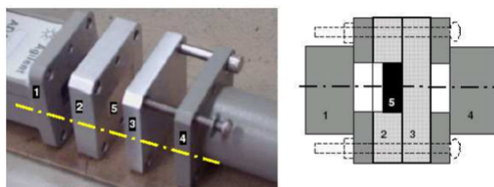


Figura 31 – Configuração de medida de refletividade com placa metálica: vista ampliada do porta amostra com corpo de prova e placa metálica e esquema do posicionamento do corpo de prova no porta amostra.

Tabela 3 – 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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas mostrados a seguir foram refinados pelo software TOPAS-Academic versão 4.1, em que foi utilizado o método de Rietveld, de modo a comparar dados teóricos com resultados experimentais. Os dados experimentais estão representados pela linha em azul, e os de ajuste pela linha em vermelho e a linha cinza, é a diferença entre ambas. O modelo teórico, é baseado em fichas cristalográficas, utilizando fichas do banco de dados ICSD. Portanto, foi possível determinar as fases presentes.

A amostra de $CuFe_2O_4$ apresentou 43,69 de fase trigonal da ferrita de cobre, com o difratograma ajustado de forma satisfatória com GOF (Goodness of fit) de 2,816 e com tamanho de cristalito de 31,407 nm, enquanto que a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ apresentou 69,65 de fase trigonal da ferrita de cobre e chumbo com o valor de GOF satisfatório igual a 2,40 e tamanho de cristalito de 21,81 nm e a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ apresentou 27,94 da fase trigonal da ferrita de cobre e chumbo com valor satisfatório do GOF de 2,40 e tamanho de cristalito de 48,12 nm, como mostrado nas Figuras 32, 33 e 34.

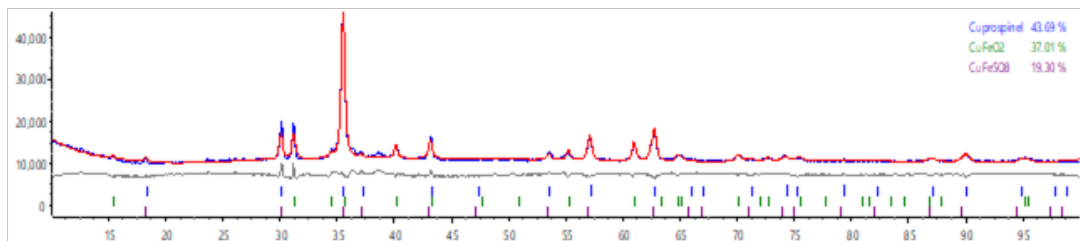


Figura 32 – Difratograma da amostra $CuFe_2O_4$.

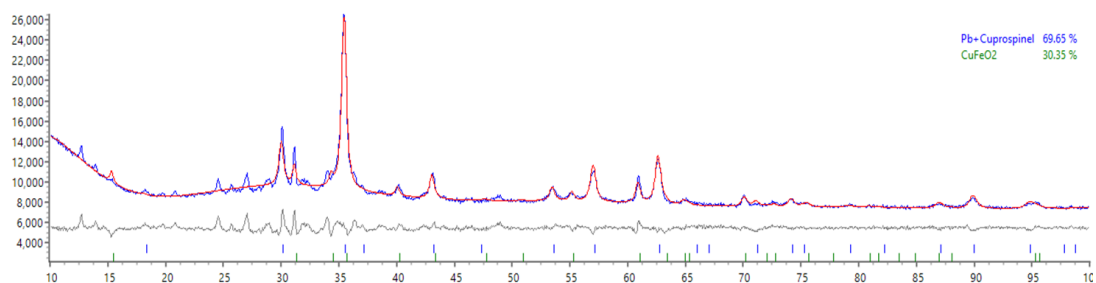


Figura 33 – Difratograma da amostra $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.

Através do refinamento dos difratogramas observou-se as amostras sem chumbo e com 0,2 de chumbo contêm ferritas com estrutura trigonal e tetragonal, enquanto a amostra com 0,1 de chumbo contêm apenas a ferrita com estrutura trigonal Essa transformação da

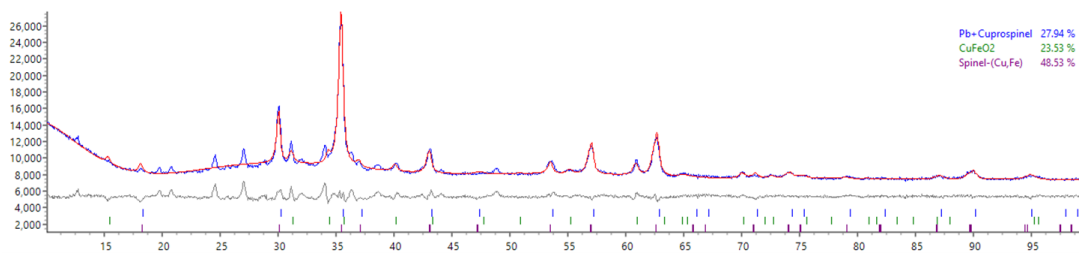
Figura 34 – Difratoograma da amostra $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos da análise de Rietveld das amostras de ferritas.

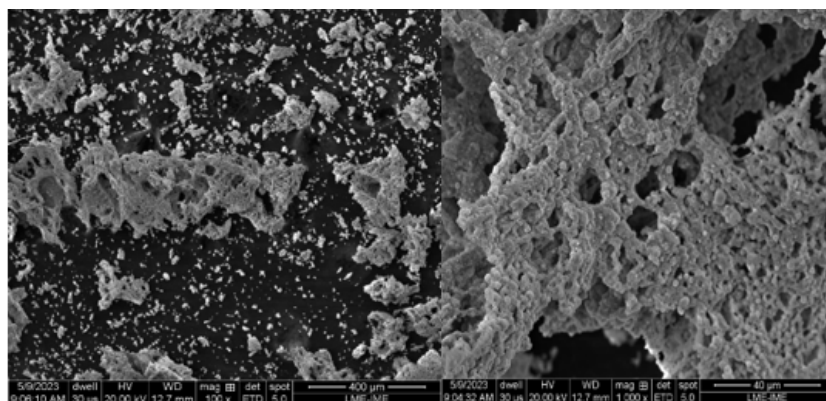
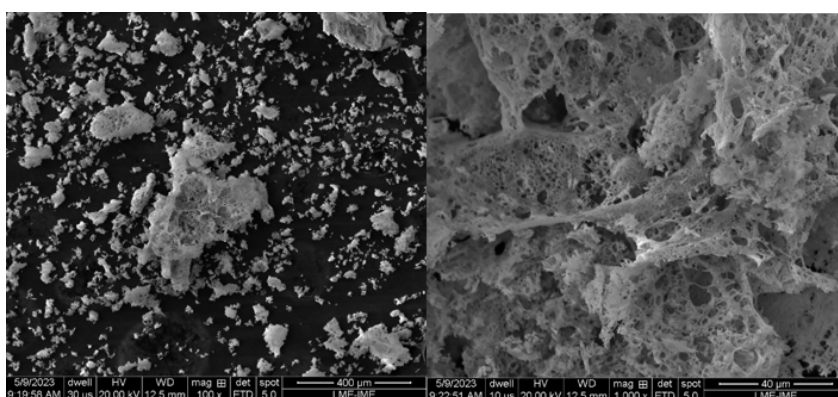
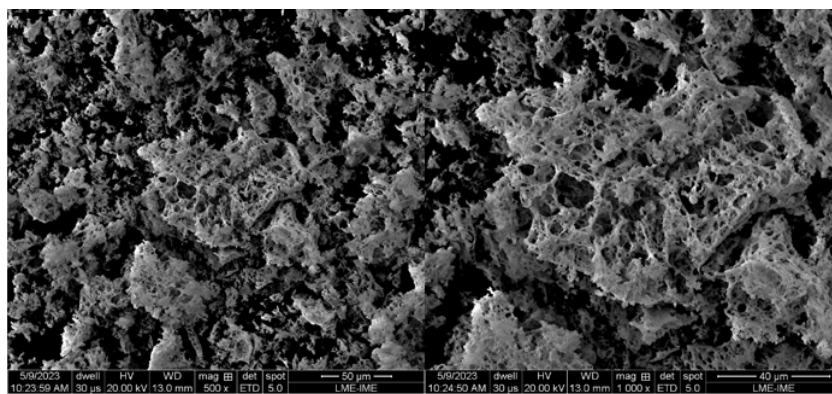
Parâmetro	$CuFe_2O_4$	$CuFe_2O_4$	$Pb_{0,1}$	$Pb_{0,2}$	$Pb_{0,2}$
GOF	2.82	2.82	2.40	2.40	2.40
Fases formadas	$CuFeO_2$	$CuFe_5O_8$	$PbCuFeO_2$	$PbCuFeO_2$	$PbCuFeO_2$
Estrutura Cristalina	Trigonal	Tetragonal	Trigonal	Trigonal	Tetragonal
Tamanho de cristalito (nm)	37,01	71,82	26,82	22,60	20,98
Parâmetro de rede (nm)	0,303	0,590	0,303	0,304	0,593

estrutura cúbica para tetragonal e trigonal é uma evidência que as amostras podem estar sofrendo o efeito Jahn-Teller.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras de $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2$), são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 35, 36, 37. As imagens revelam características importantes sobre suas estruturas. É possível observar a formação de aglomerados de partículas em um arcabouço poroso, indicando a existência de uma estrutura complexa e heterogênea. Além disso, as imagens evidenciam a presença de poros interaglomerados, sugerindo a ocorrência de liberação de gases durante o processo de síntese de combustão. A detecção desses poros interaglomerados é relevante, pois pode ter implicações nas propriedades físicas e químicas das amostras, podendo influenciar na área superficial do material.

Também é possível observar, por meio das micrografias, que as amostras são constituídas por partículas de formas variadas. Essa diversidade morfológica pode ser atribuída a fatores como a presença de diferentes íons metálicos na estrutura cristalina, as condições de síntese e a influência da razão glicina/nitrato. Essas variações morfológicas podem influenciar diferentes propriedades dos materiais, particularmente as de natureza magnética. Nesse sentido faz-se relevante uma avaliação mais detalhada do material quanto à tipologia de formato de suas partículas por meio de MET.

Figura 35 – Imagens obtidas por MEV da amostra $CuFe_2O_4$.Figura 36 – Imagens obtidas por MEV da amostra $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.Figura 37 – Imagens obtidas por MEV da amostra $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$.

5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A seguir são apresentados os resultados obtidos por MET para as ferritas. A Figura 38 mostra a micrografia da amostra isenta de chumbo ($x = 0$). As Figuras 38 (a) e (b) mostram uma distribuição não homogênea do tamanho de partícula, com predominância de formas esféricas e cúbicas. A Difração de Elétrons em Área Seleccionada (DEAS) apresentada na Figura 38(d) corrobora os resultados obtidos pela difração de raios X, mostrando pontos

característicos de um material cristalino. Esses pontos foram identificados através da indexação com a ficha cristalográfica JCPDS 77-0010 da ferrita de cobre. A concordância entre os dados obtidos por DEAS e difração de raios X reforça a natureza cristalina do material em análise, utilizando a ficha cristalográfica JCPDS 77-0010 como referência para a identificação dos planos de difração característicos da ferrita de cobre.

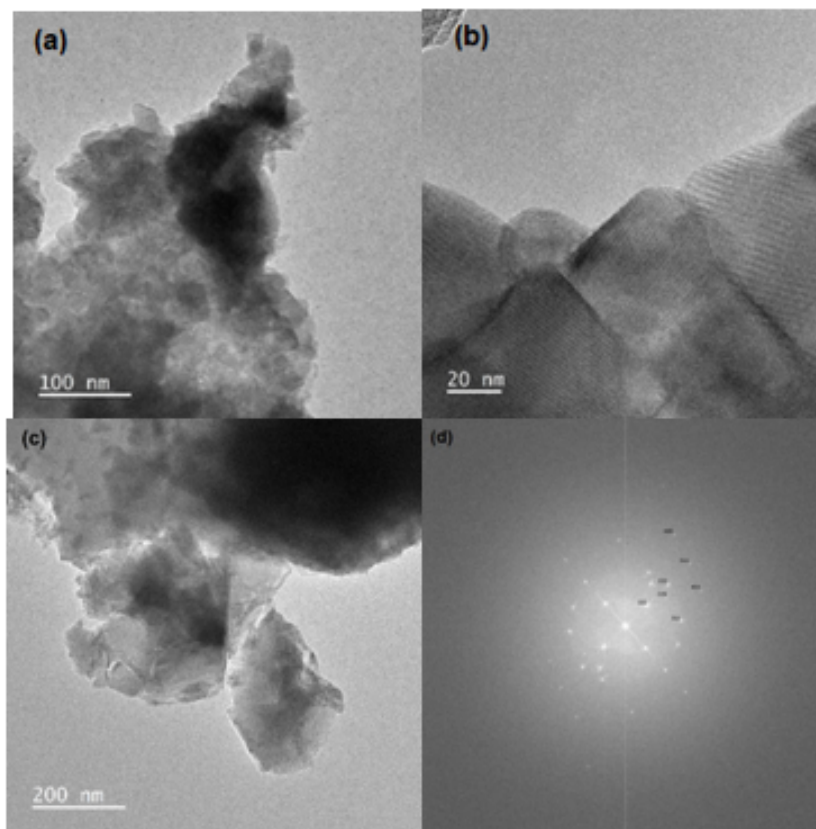


Figura 38 – Imagens de MET da ferrita de cobre para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com a respectiva DEAS (d) .

A Figura 39, a seguir, mostra os resultados de MET para a amostra $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,1$).

As figuras 39 (a) e (b) mostram uma distribuição não uniforme do tamanho de partícula, apresentando morfologia esféricas, cúbicas e hexagonais, o que sugere uma possível influência da dopagem de chumbo. Além disso, é possível observar a presença de fases mais espessas e porosas na amostra analisada. A figura 39 (c), referente ao padrão de DEAS, complementa os resultados obtidos pela difração de raios X, mostrando pontos característicos de materiais cristalinos. Estes pontos foram identificados e associados à ficha cristalográfica JCPDS 77-0010 da ferrita de cobre, a mesma utilizada para indexar os picos no padrão de difração de raios X (DRX). Esses resultados sugerem uma estrutura cristalina bem definida na amostra, além de evidenciar a possível modificação da morfologia das partículas em decorrência da dopagem de chumbo. A presença de fases mais espessas e porosas pode indicar características estruturais distintas na amostra estudada.

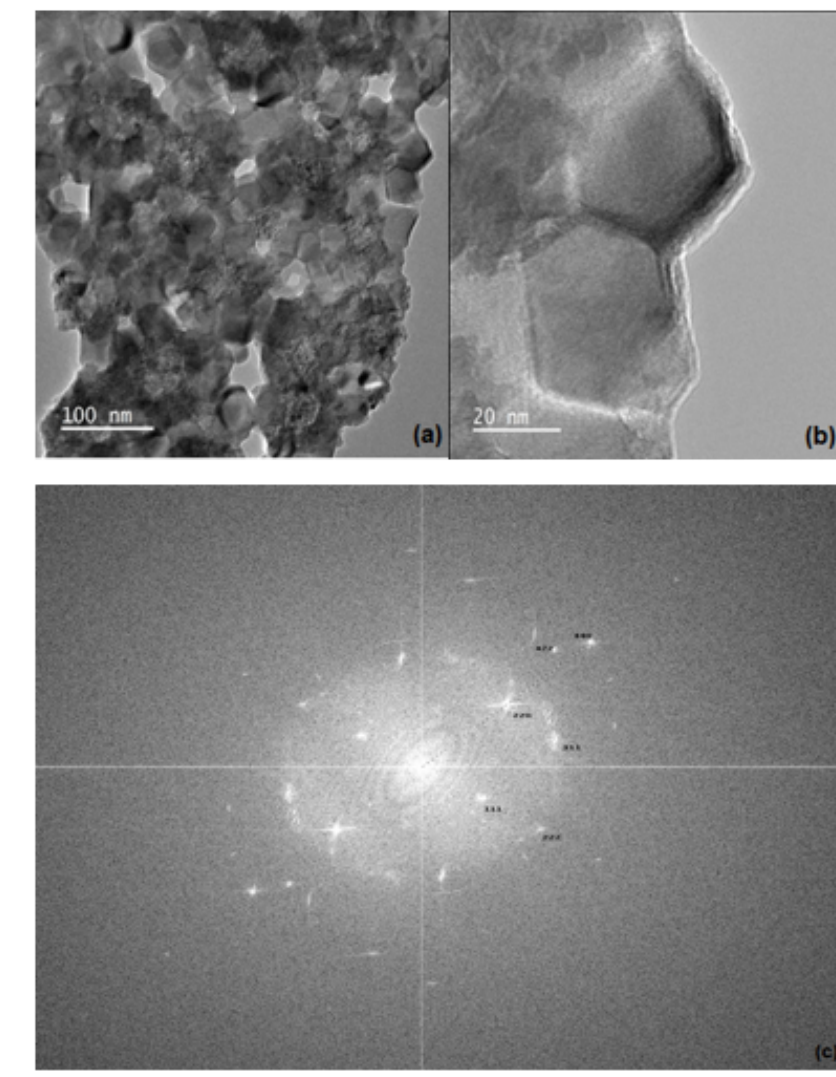


Figura 39 – Imagens de MET da ferrita de cobre dopada com chumbo ($x=0,1$) para diferentes ampliações (a) e (b), com a respectiva DEAS (c) .

A Figura 40, a seguir, mostra os resultados de MET da ferrita $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,2$).

Através da análise das figuras 40 (a) e (b), pode ser observada uma distribuição não-uniforme do tamanho de partícula, evidenciando uma morfologia distinta entre a amostra isenta de chumbo e aquela com uma concentração de chumbo igual a 0,1. Observa-se a presença de estruturas em forma de bastão, as quais podem indicar uma maior concentração de chumbo, bem como a ocorrência de estruturas cúbicas e esféricas. A análise de DEAS, mostrada na figura 40 (d), reforça os resultados obtidos através da difração de raios X, apresentando pontos característicos de um material cristalino. Esses pontos foram indexados utilizando a ficha cristalográfica JCPDS 77-0010 da ferrita de cobre, a mesma utilizada para indexar os picos de DRX nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3. Em todas as amostras, os dados de DRX corroboraram os da DEAS, dado que os planos cristalográficos em comum

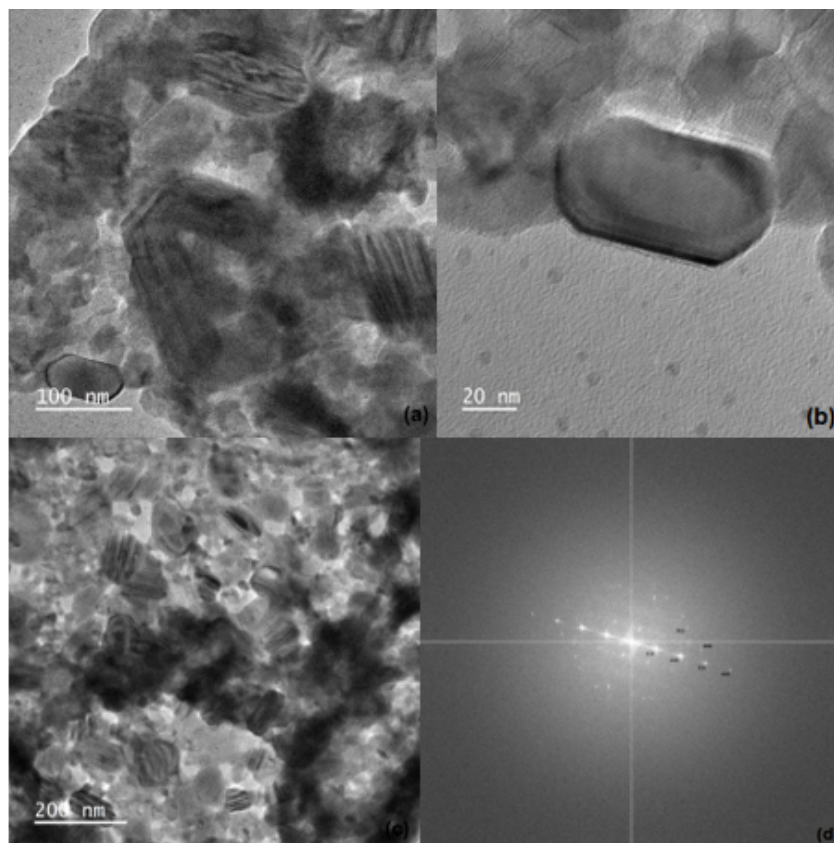


Figura 40 – Imagens de MET da ferrita de cobre dopada com chumbo ($x=0,2$) para diferentes ampliações (a), (b) e (c), com a respectiva DEAS (d).

foram (111), (220), (222), (311), (422), (440) e (551). Essas observações sugerem que a presença de chumbo influencia significativamente as propriedades estruturais do material, resultando em uma morfologia diferente.

5.3.1 Mapeamento dos elementos por MET/EDE para as ferritas de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ e $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$

A Figura 41 e Figura 42 ilustra o mapeamento dos elementos feito por MET/EDE para as composições das ferritas em estudo.

Por meio do mapeamento dos elementos presentes, pode-se observar que a ferrita é constituída pelos elementos Pb, Cu, Fe e O. A concentração de ferro identificado com a cor verde é a maior, comprovando que a ferrita é constituída em sua maioria por átomos de ferro, que se encontra bem distribuído. A quantidade de chumbo que está representado pela cor rosa, e de cobre, representado pela cor laranja, é menor.

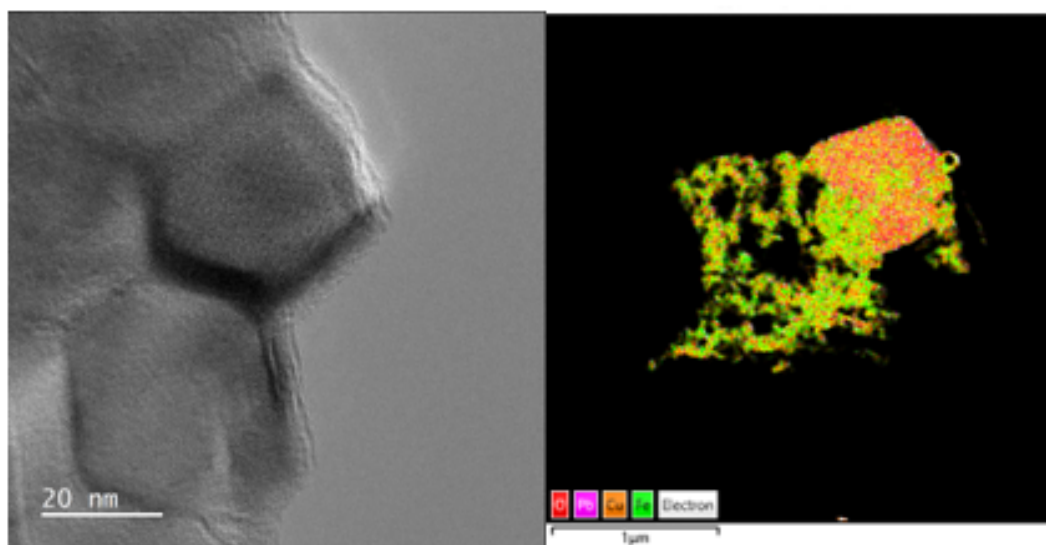


Figura 41 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.

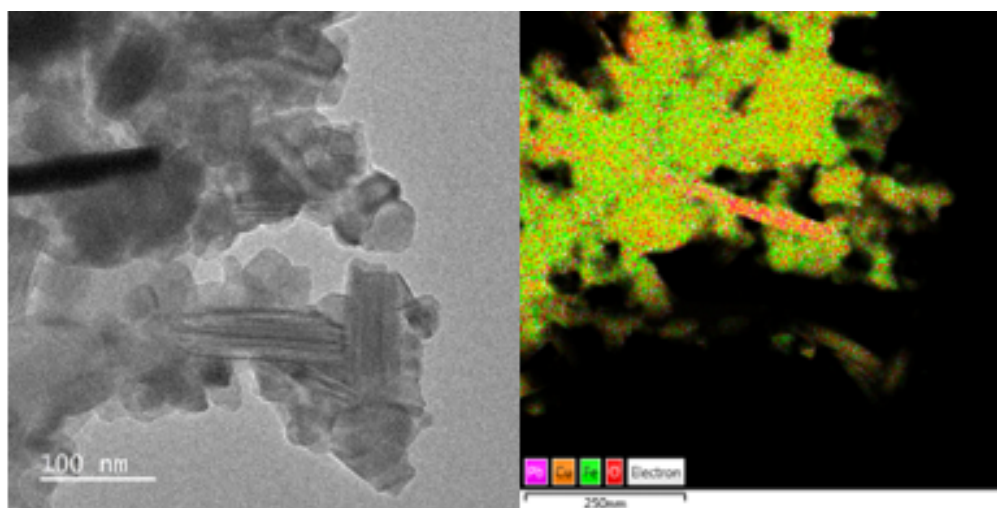


Figura 42 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$.

5.4 Distribuição do Diâmetro Médio de Partículas

O diâmetro médio das partículas foi determinado com o auxílio do software ImageJ. Por meio da seleção de imagens de MET das amostras, foi possível efetuar a medição dos tamanhos de partículas individuais em cada imagem. Foram feitas em torno de 50 a 60 medidas, a fim de garantir uma abordagem robusta e confiável. A Figura 43, a Figura 44 e a Figura 45 mostram os gráficos com os diâmetros médios, juntamente com as imagens de MET que foram utilizadas para a medição dos tamanhos de partícula. Para todas as amostras, a distribuição de tamanhos de partículas correspondeu aproximadamente a uma distribuição log-normal.

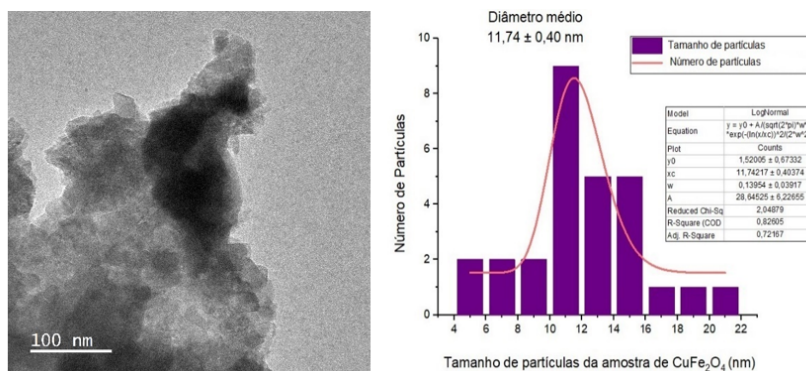


Figura 43 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $CuFe_2O_4$.

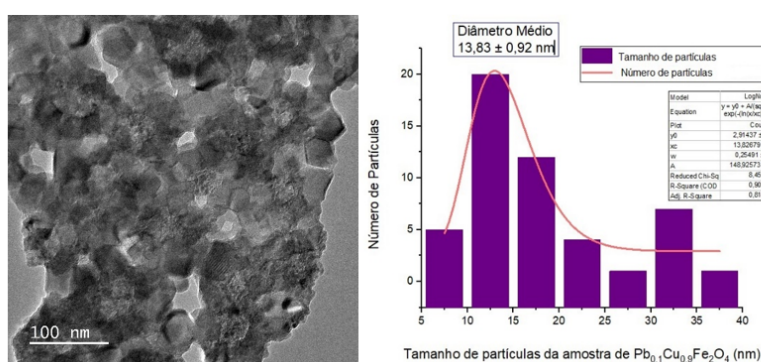


Figura 44 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.

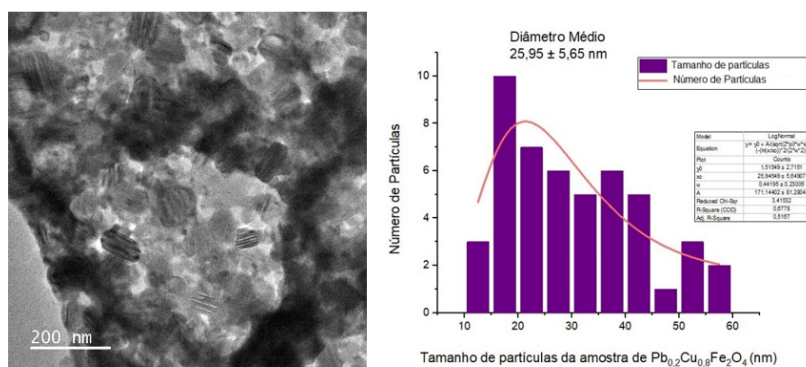


Figura 45 – Mapeamento dos elementos por MET/EDE para a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$.

5.5 Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDE)

Foram realizadas análises de EDE por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura com analisador da energia dos elétrons. As figuras 46, 47 e 48, abaixo, mostram os espectros referentes às amostras de $CuFe_2O_4$, $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ e $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$, respectivamente. É possível verificar a existência de picos de ferro nas frequências de 0,6

keV e 6,3 keV e de picos de cobre em 0,9 keV e 8,0 keV em todas as amostras. Nas amostras de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ e $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$, também é possível identificar picos referentes ao elemento chumbo nas frequências de 2,2 keV e 10,5 keV.

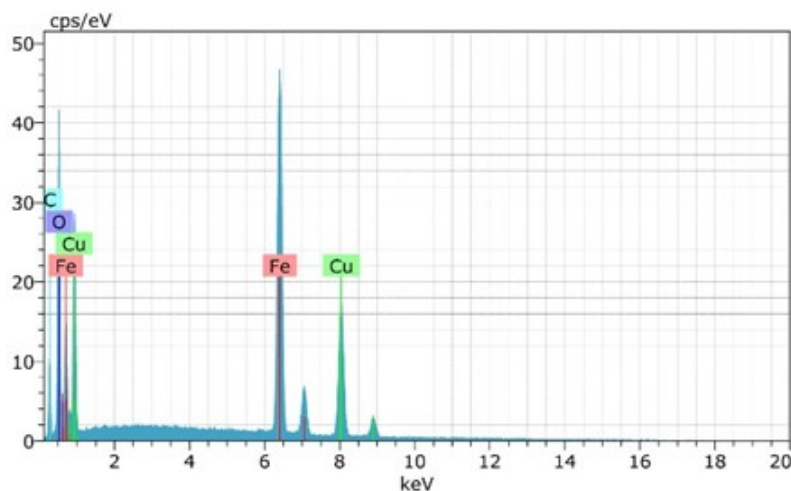


Figura 46 – Espectro de EDE da amostra de $CuFe_2O_4$.

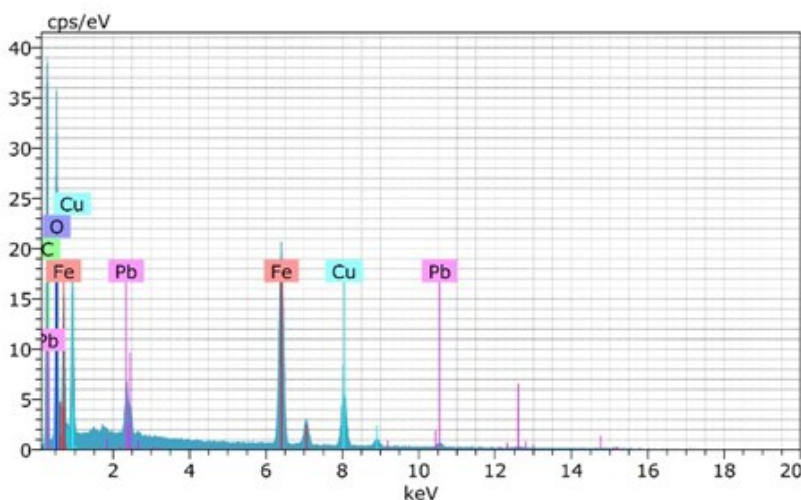


Figura 47 – Espectro de EDE da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.

Cada amostra foi submetida a uma análise para determinar semiquantitativamente a composição química em uma região específica, sendo os resultados apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7. É importante ressaltar que, devido às limitações do método, os valores do oxigênio obtidos por meio dessa técnica não podem ser plenamente avaliados. Similarmente, os valores encontrados para carbono decorrem da fita de carbono empregada como suporte das amostras.

Portanto, as tabelas a seguir apresentam os valores estimados baseados nas proporções entre os componentes metálicos das amostras com base nos resultados da EDE. Também são apresentadas nas tabelas, para fim de referência, as proporções esperadas

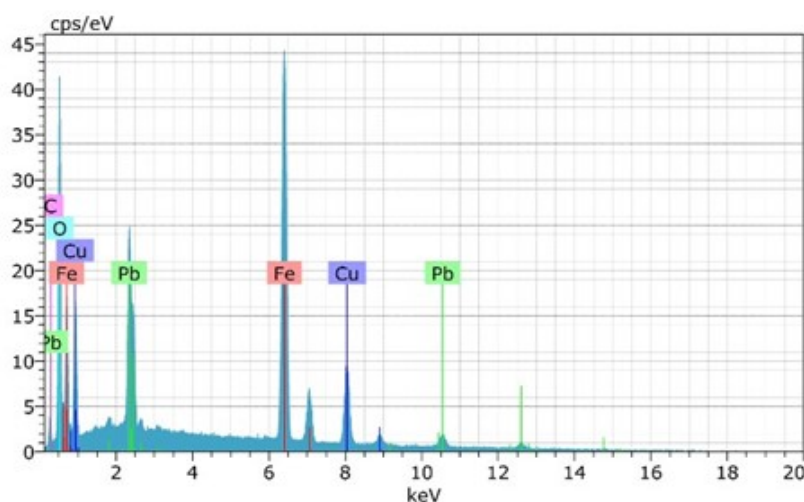


Figura 48 – Espectro de EDE da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$.

para cada elemento metálico, decorrentes da composição atômica de cada ferrita presente nas respectivas amostras. Informações mais detalhadas da análise, como os gráficos obtidos e demais dados, aparecem no Apêndice A deste trabalho.

Tabela 5 – Dados de EDE para a amostra de $CuFe_2O_4$

Elemento	Composição Atômica (%)	Proporção atômica teórica (%)	Módulo da diferença (%)
Fe	59,3	66,7	7,4
Cu	40,7	33,3	7,4

Tabela 6 – Dados de EDE para a amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$

Elemento	Composição Atômica (%)	Proporção atômica teórica (%)	Módulo da diferença (%)
Fe	61,2	66,7	5,5
Cu	31,3	30,0	1,3
Pb	7,5	3,3	4,2

Tabela 7 – Dados de EDE para a amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$

Elemento	Composição Atômica (%)	Proporção atômica teórica (%)	Módulo da diferença (%)
Fe	66,4	66,7	0,3
Cu	23,2	26,7	3,5
Pb	10,4	6,6	3,8

Com base nas tabelas apresentadas, é possível observar que o metal predominante em todas as amostras é o Fe, o que está em conformidade com a composição atômica teórica das ferritas. Nas amostras contendo Cu e Pb, as composições determinadas pela

EDE também estão coerentes com as proporções teóricas das respectivas ferritas, sendo o Cu mais abundante que o Pb.

Além disso, pode-se notar uma coerência na comparação entre os resultados das amostras $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ e $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$. Nesse sentido, as proporções relativas entre Cu e Pb são maiores na primeira amostra (31,3 e 7,5) do que na segunda (23,2 e 10,4). Não obstante, verificam-se diferenças de até 7,4 entre os valores experimentais de composição e as proporções teóricas, como no caso dos elementos Fe e Cu na amostra de $CuFe_2O_4$. Essas diferenças podem indicar a presença de concentrações anômalas dos elementos nas regiões analisadas das amostras, a existência de contaminantes nas amostras de ferritas sintetizadas ou ser representativos de erros numéricos nos cálculos do método. A reprodução da análise em outras regiões das mesmas amostras poderia auxiliar em uma elucidação mais minuciosa da origem de tais desvios. Contudo, os resultados obtidos da análise de EDE realizada podem ser considerados satisfatórios, à medida que foram plenamente coerentes com os padrões esperados a partir das proporções atômicas teóricas dos elementos metálicos em todas as amostras de ferritas.

5.6 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 49 apresenta o espectro de Mössbauer a 300 K da amostra $CuFe_2O_4$, enquanto a Figura 50 mostra o espectro correspondente da amostra $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ e a Figura 51 exhibe o espectro da amostra $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$. Esses espectros são caracterizados por sua complexidade. Nanopartículas de ferrita exibem espectros de Mössbauer compostos por combinações de padrões magnéticos, conhecidos como sextetos, associados ao ferrimagnetismo, e padrões quadrupolares, denominados dubletos centrais, associados ao superparamagnetismo (65).

A Figura 49 apresenta o espectro de Mössbauer da amostra $CuFe_2O_4$ à temperatura ambiente. Os pontos representam os dados experimentais, enquanto as linhas contínuas representam o ajuste dos dados realizados pelo programa Normos.

O modelo utilizado para ajuste considera dois sítios magnéticos e um dubleto, associados à presença de íons Fe^{+3} . O sexteto está relacionado à presença de íons Fe^{+3} em dois sítios diferentes, o sítio A (tetraédrico) e no sítio B (octaédrico). Os valores de deslocamento isomérico dos sítios A e B são 0,30 e 0,336 mm/s.

Os valores do desdobramento quadrupolar dos sítios A e B, sendo respectivamente iguais a 0,012 e 0,013 mm/s. Foi observado ainda um terceiro sexteto, representado pela linha azul, que também está presente nas outras amostras e cuja origem não foi possível identificar. Além disso, o espectro também apresentou um dubleto com deslocamento isomérico de 0,376 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,630 mm/s, típico de um comportamento superparamagnético, o que sugere que as partículas menores da amostra

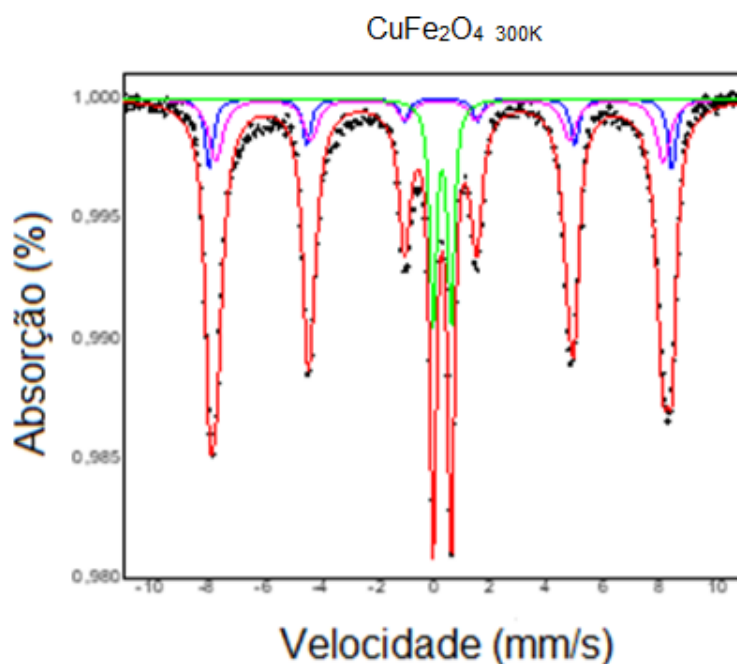


Figura 49 – Espectro Mössbauer da amostra de $CuFe_2O_4$ a 300 K .

estão desbloqueadas.

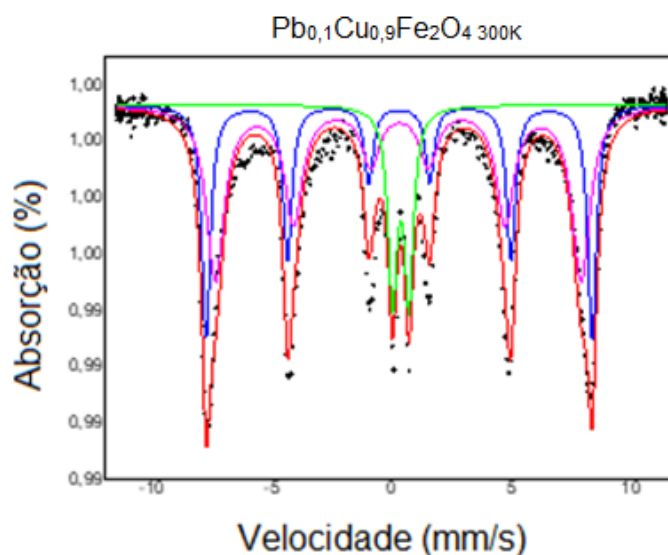


Figura 50 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ a 300 K .

Para amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$, foi observada uma mudança no espectro, como ser pode ver na Figura 50. Como no espectro da amostra sem chumbo, foi observado um dubleto com deslocamento isomérico de 0,49 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,61 mm/s que é atribuído às partículas desbloqueadas, sugerindo a ocorrência de superparamagnetismo.

No caso das partículas bloqueadas, observou-se também a presença de dois sextetos

distintos, representados pelas linhas rosa e vermelha, e a intensidade do terceiro sexteto, representado pela linha azul, é bem maior que na amostra sem chumbo.

Esses resultados corroboram os resultados obtidos por (66) e reforçam a importância da compreensão do comportamento magnético e estrutural da amostra.

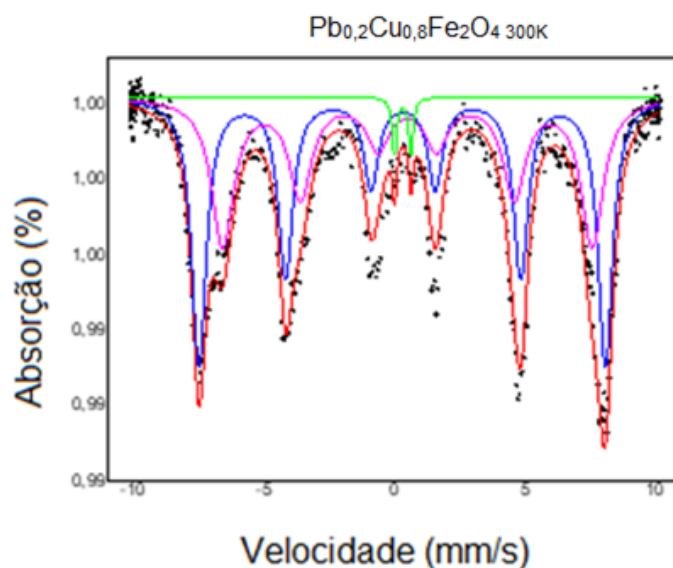


Figura 51 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ a 300 K .

A amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$, apresenta um espectro semelhante do da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$, como se pode ver na Figura 50. As Figuras 52, 53 e 54 mostram os espectros de Mössbauer a 4 K das amostras de $CuFe_2O_4$, $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ e $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$, respectivamente.

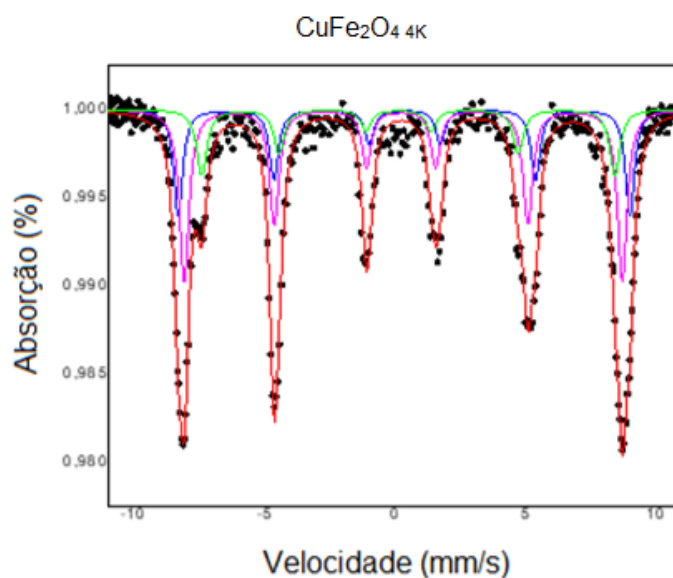


Figura 52 – Espectro Mössbauer da amostra de $CuFe_2O_4$ a 4 K .

A Figura 52 apresenta o espectro da amostra de $CuFe_2O_4$ na temperatura de 4 K. Nesse espectro, foram identificados os sextetos que estão associados à presença de Fe^{3+} nos sítios A e B, mas não foi observado o dubleto que aparece no espectro a 300 K (Figura 49), o que sugere que a temperatura de bloqueio das partículas menores da amostra é maior que 4 K.

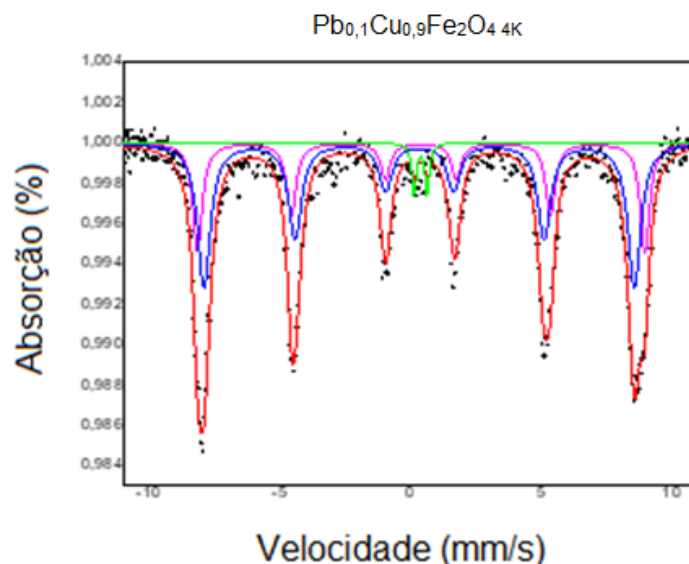


Figura 53 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$ a 4 K .

A Figura 53 exibe o espectro relacionado à amostra $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$, revelando a presença de sextetos que estão associados à presença de íons de Fe^{3+} em dois sítios distintos.

O espectro também apresentou a presença de um dubleto com deslocamento isomérico de 0,36 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,67 mm/s, semelhante ao encontrado a 300K. Tal observação indica que, no caso da ferrita dopada com 1 de chumbo, existem partículas que permanecem desbloqueadas mesmo a 4 K. No entanto, é importante destacar que houve uma mudança nas áreas correspondentes aos sítios A e B quando a ferrita foi dopada com chumbo. Essa mudança sugere a influência do dopante de Pb na distribuição catiônica dos íons de Fe.

A Figura 54 exibe o espectro da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$, que é semelhante ao obtido a 300 K. No referido espectro, observa-se também a presença de um dubleto caracterizado por um deslocamento isomérico de 0,37 mm/s e um desdobramento quadrupolar de 0,63 mm/s o que significa que. Esses valores são consistentes com os observados a uma temperatura de 300 K. Essa observação indica que, como no caso da ferrita dopada com 1 de chumbo, existem partículas que permanecem desbloqueadas mesmo a 4 K.

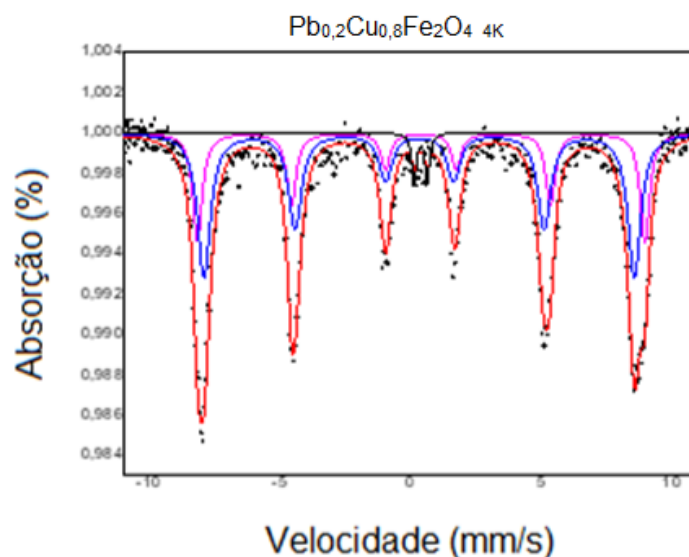


Figura 54 – Espectro Mössbauer da amostra de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$ a 4 K .

5.7 Magnetometria Por Amostra Vibrante (MAV)

Foi realizado um estudo para investigar o comportamento magnético das nanopartículas de ferrita usando a técnica de magnetometria de amostra vibrante. A Figura 55 mostra as curvas de magnetização à temperatura ambiente das amostras $Pb_xCu_{1-x}Fe_2O_4$. Observa-se que essas curvas apresentam as características de um material magneticamente mole, qualidade essa atribuída devido a valores menores que 0,1 T do campo coercivo, que leva ao fato de o material poder ser magnetizado e desmagnetizado com facilidade.

Observa-se em todas as curvas a existência de uma inclinação suave na saturação. Essa inclinação é associada ao fenômeno de canting spin, provavelmente devido à presença de desordem magnética nas nanopartículas, ou seja, a falta de alinhamento completo de todos os spins das partículas, típica de partículas ferrimagnéticas, de acordo com (67).

A Tabela 8 a seguir mostra os resultados da magnetização de saturação (M_s), campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_r). Foi observado o aumento da magnetização de saturação da amostra isenta de chumbo para a amostra com estequiometria 0,2 de Pb. O aumento da magnetização de saturação pode ser atribuído à mobilidade da parede dos domínios. Esse deslocamento requer uma energia do campo externo aplicado superior à energia de fixação da parede magnética.

Portanto, quanto maior for o tamanho do grão, menor será a extensão da interface entre grãos, ou seja, menor a área do contorno de grão o que favorece a interação dos momentos atômicos na direção do campo magnético aplicado. Em decorrência disso, maior será a magnetização, de acordo com (2).

A magnetização remanente diminuiu de 7,32 emu/g para a amostra isenta de

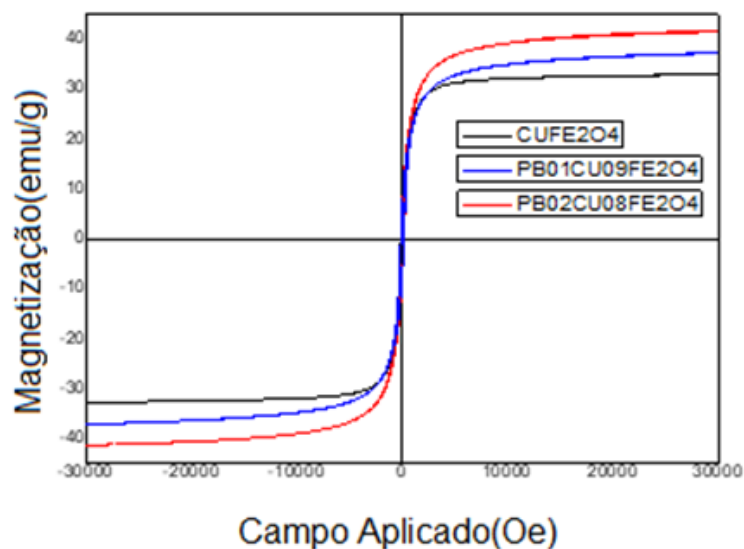


Figura 55 – Magnetização das ferritas de Pb-Cu.

chumbo para 6,74 emu/g para a amostra com $x = 0,2$. De acordo com a literatura, existem evidências de que essa redução com a dopagem de chumbo ocorreu devido ao aumento da porosidade (39).

Verificou-se também a redução do campo coercivo de 145 Oe na amostra não aditivada com chumbo (0Pb) para 141 Oe na amostra aditivada com chumbo (0,2Pb). Essa diminuição do campo coercivo ocorreu possivelmente devido à relação intrínseca existente entre campo coercivo e a dimensão do grão, isto é, quanto maior o tamanho de grão, menor é o valor do campo coercivo.

No que tange à magnetização de saturação da ferrita isenta de chumbo, o experimento apontou um valor de 32,96 emu/g. (2) obtiveram valores menores para ferritas de cobre, de 11,64 emu/g e 23,00 emu/g, respectivamente. Portanto, os resultados deste estudo indicam que a ferrita isenta de chumbo apresentou uma capacidade de se magnetizar quando exposta a um campo magnético superior ao verificado em estudos prévios. Isso sugere que as propriedades magnéticas do material podem variar dependendo das condições experimentais na síntese da amostra.

Tabela 8 – Valores da magnetização de saturação M_s , coercividade H_c , magnetização Remanente M_r

Amostra	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)
$CuFe_2O_4$	32,96	145	7,32
$Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$	37,31	134	6,76
$Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$	41,67	141	6,74

5.8 Ensaio Balísticos

Foi efetuado um disparo para cada amostra, e foram usadas cinco amostras para cada concentração de Pb. O resultado de um dos ensaios é mostrado na Figura 56. É possível observar os fios primários da trama, assim como os fios secundários, produzidos pela tensão exercida pelo projétil. Essa configuração sugere a existência de uma força moderada de pullout, ou seja, de uma tendência dos fios de se deslocarem parcialmente para fora do material.

Essa observação é de relevância significativa, uma vez que o fenômeno de pullout pode ter implicações diretas nas propriedades mecânicas dos compósitos, como resistência à tração e tenacidade. O deslocamento parcial dos fios primários e secundários indica uma interação entre as fibras e a matriz, que pode contribuir para a dissipação de energia durante a aplicação da carga.



Figura 56 – Amostra F55 após impacto balístico.

5.8.1 Determinação da Energia de Absorção

A Figura 57 apresenta um gráfico que relaciona a energia de absorção à concentração de ferrita nos compósitos investigados. A amostra F55 foi a que apresentou maior absorção de energia. É importante ressaltar que as barras de erro foram estabelecidas com base no cálculo do desvio padrão, garantindo uma medida confiável da variação dos resultados.

A Tabela 9 mostra os parâmetros relevantes para a caracterização dos compósitos. São apresentados nessa tabela os valores da massa do projétil (mp), da velocidade impacto

média (v), da velocidade residual média (vr) e da energia de absorção (Eabs). Esses dados são fundamentais para uma análise propriedades do material.

Tabela 9 – Média dos resultados da energia de absorção das amostras

Amostra	Mp (g)	V (m/s)	Vr (m/s)	Eabs (J)
SA	14,67 ± 0,05	258,90 ± 0,90	256,76 ± 0,69	8,10 ± 1,06
A	14,57 ± 0,10	260,72 ± 1,14	257,51 ± 1,41	12,12 ± 1,11
PEG	14,58 ± 0,12	259,62 ± 0,75	256,39 ± 2,74	12,15 ± 0,90
F40	14,56 ± 0,06	253,92 ± 12,17	249,52 ± 1,47	16,12 ± 1,34
F45	14,60 ± 0,09	259,24 ± 1,54	255,28 ± 3,19	14,88 ± 1,59
F50	14,61 ± 0,13	258,90 ± 0,64	254,65 ± 3,21	15,94 ± 1,25
F55	14,65 ± 0,15	259,77 ± 0,85	254,36 ± 3,11	20,34 ± 0,85
F60	14,62 ± 0,11	256,85 ± 0,66	251,95 ± 3,18	18,24 ± 0,90

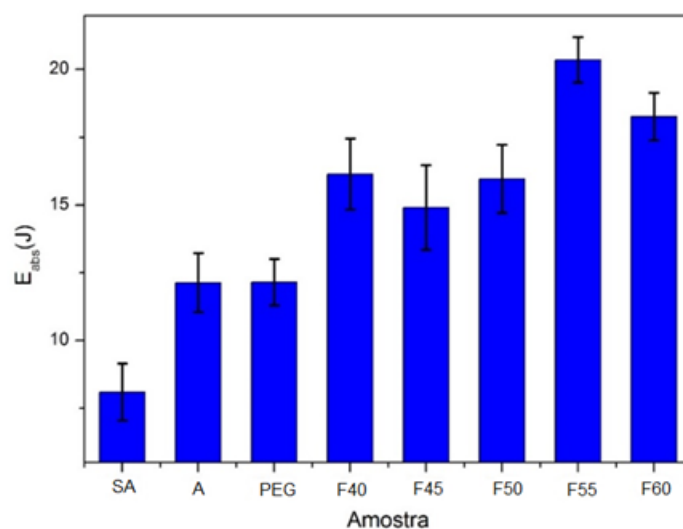


Figura 57 – Energia absorvida pelas amostras de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.

5.9 Viscosidade

A Figura 58 apresenta o gráfico das curvas de viscosidade dos compósitos de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$. A análise das curvas revela um comportamento interessante da viscosidade, o qual está diretamente relacionado à velocidade de rotação.

Observa-se um aumento da viscosidade dos compósitos à medida que a velocidade de rotação é reduzida, especialmente nas amostras com concentrações mais elevadas. Isso sugere que a viscosidade aumenta com a concentração de ferrita no compósito, apresentando uma tendência não linear característica de fluidos não newtonianos. Entretanto, é possível identificar regiões em que ocorre uma diminuição da viscosidade. Essa diminuição está

relacionada a uma redução da tensão de cisalhamento, um comportamento reológico denominado shear thinning.

Por outro lado, nas regiões em que se observa um aumento da viscosidade, ocorre o fenômeno inverso, denominado shear thickening. Esse efeito ocorre predominantemente quando as concentrações de partículas dispersas no meio são elevadas.

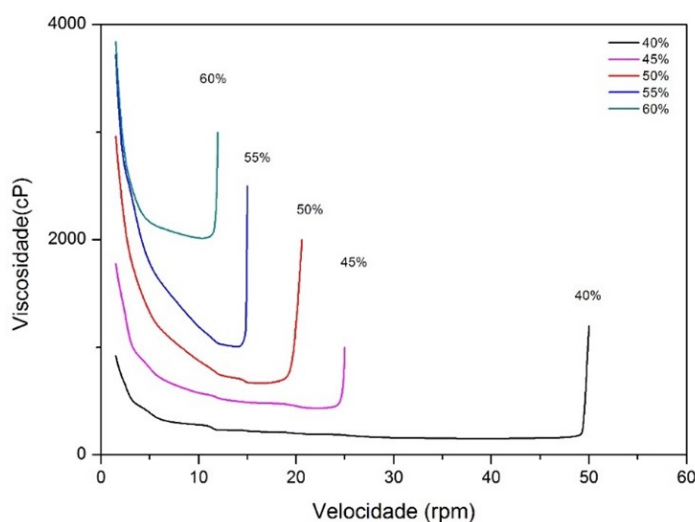


Figura 58 – Valores de viscosidade para diferentes concentrações de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$.

5.10 Caracterização Eletromagnética

Os resultados de absorção eletromagnética apresentados nesta tese foram obtidos a partir da conversão dos parâmetros S, obtidos em um Analisador Vetorial de Rede, em coeficientes de absorção, na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz (banda X). Vale ressaltar que o material analisado por esta técnica é composto por tecido de aramida impregnado com nanopartículas de ferrita de cobre dopada com chumbo dispersas em uma matriz polimérica de polietilenoglicol (PEG).

A análise de absorção magnética tipicamente apresenta uma considerável intensidade de ruído nos dados brutos obtidos diretamente do ensaio. Esse ruído dificulta uma visualização clara dos resultados, particularmente da intensidade dos picos de absorção magnética. Isso pode levar à obtenção de outliers próximos às regiões de pico na série, podendo levar a conclusões no sentido de uma superestimativa dos valores de absorção magnética que o material pode proporcionar.

Portanto, a fim de reduzir o impacto de flutuações aleatórias nos dados, que podem não ser imediatamente perceptíveis com os dados brutos, foi utilizada neste estudo a média móvel como técnica estatística para suavização dos resultados das séries de dados, objetivando tornar mais visíveis as tendências de absorção de radiação eletromagnética

pelos compósitos. As médias móveis foram computadas pela soma dos valores de absorção na frequência i com os valores dos $n-1$ períodos de frequência imediatamente a sua frente dividida por n . Após testes com diferentes valores para n , verificou-se a análise com 20 períodos da série como bem adequada para a suavização.

As figuras 59 e 60 mostram os resultados do desempenho absorvedor de micro-ondas dos compósitos formados por tecidos de aramida impregnados com misturas de PEG e nanopartículas de ferritas nas concentrações em peso de 45%, 50%, 55% e 60%. Para fins de referência, foi realizado o teste também com o compósito contendo apenas aramida com PEG.

Foi observado que os compósitos apresentaram resultados significativos de absorção de radiação. O maior valor de pico de absorção foi obtido para o compósito com 60 de ferrita, que apresentou valor máximo de atenuação de 65 na série, na região próxima à frequência de 10,0 GHz. O menor pico de absorção foi observado para o compósito de 40%, em que a atenuação máxima de 26 foi obtida na região de frequência em torno de 9,54 GHz. A amostra do compósito contendo apenas aramida com PEG não apresentou picos de absorção significativos.

Em comparação com as amostras de 40% e 60%, dois picos de absorção podem ser observados na amostra de 45 na frequência de 9 e 9,8 GHz, com uma baixa absorção de cerca de 40 e 13, respectivamente, e a largura de banda aumenta para 0,8 GHz, na faixa de frequência de 9-9,8 GHz. Nos compósitos de concentração de 50%, 55% e 60%, nota-se a formação de múltiplos picos de absorção, havendo um deslocamento para altas frequências com o aumento da concentração de ferrita e conseqüentemente uma maior absorção eletromagnética.

Portanto, segundo Chen et al (2004), os nanomateriais magnéticos macios são capazes de absorver ondas eletromagnéticas da ordem de GHz, uma vez que possuem magnetização de saturação elevada conforme foi mostrado na análise do MAV.

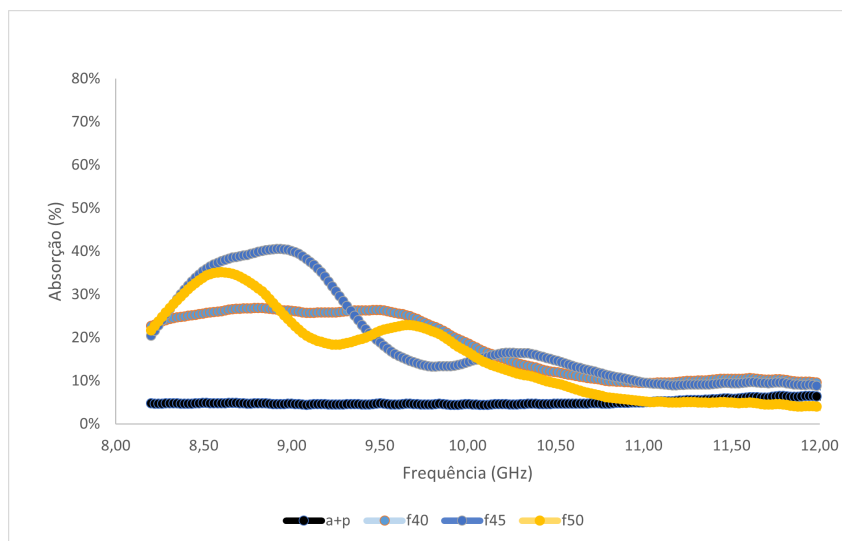


Figura 59 – Absorção pelas amostras de radiação eletromagnética na faixa de 8 a 12,5 GHz por uma amostra sem ferrita e para as amostras F40, F45 e F50.

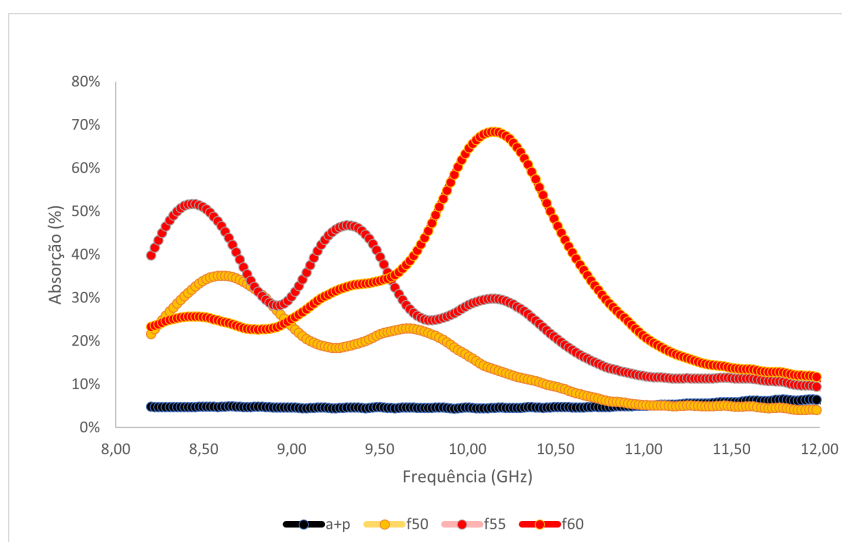


Figura 60 – Absorção de radiação eletromagnética na faixa de 8 a 12,5 GHz por uma amostra sem ferrita e pelas amostras F50, F55 e F60.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo envolveu a avaliação da resposta ao impacto balístico e da absorção de micro-ondas em compósitos constituídos de aramida impregnada com polietilenoglicol misturado com nanopartículas magnéticas. As nanopartículas magnéticas selecionadas para integrar o compósito foram de ferrita de cobre dopada com chumbo.

As nanopartículas foram produzidas experimentalmente, em escala laboratorial, tendo sido sintetizadas amostras de três tipos de ferritas de cobre dopada com chumbo de fórmula geral $Pb_xCu(1-x)Fe_2O_4$ com $x = 0; 0,1$ e $0,2$. Visto que informações sobre esse material não se encontram amplamente difundidas na literatura científica, as amostras foram submetidas a um amplo conjunto de caracterizações, para determinar as propriedades de interesse desse material visando a aplicação pretendida.

Através da aplicação das técnicas de DRX, MEV, MET, DEAS, EDE, EM e MAV, foi possível realizar uma caracterização abrangente e detalhada do material em estudo. Essa combinação de técnicas permitiu uma avaliação holística das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas das amostras investigadas. Com a método de DRX, foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos, e a estrutura cristalinas ferritas existentes em cada uma das amostras. Verificou-se a ocorrência do efeito Jahn-Teller em todas as amostras.

O MEV permitiu a visualização de detalhes superficiais em escala microscópica e a morfologia das amostras, que foi posteriormente visualizada em maior nível de detalhamento em um MET. Foi possível identificar texturas distintas nas imagens obtidas por MET para as amostras com diferentes tipos de material, particularmente as amostras contendo chumbo. Verificou-se o surgimento de estruturas com formato hexagonal na amostra da ferrita dopada com chumbo com $x = 0,1$ e de estruturas em bastonetes na amostra com $x = 0,2$.

A análise de DEAS, realizada tanto para as imagens de MEV quanto para as de MET, permitiu a identificação e quantificação elementar da composição das amostras, oferecendo informações sobre a presença e distribuição de diferentes elementos em sua estrutura e confirmando a presença do cobre, ferro e chumbo. O EDE nas imagens de MEV apontou similaridade entre as proporções de massas nas amostras de ferrita e as razões estequiométricas esperadas para os elementos metálicos, evidenciando êxito na síntese das ferritas de cobre dopadas com chumbo nas proporções estequiométricas desejadas. O mapeamento de EDE realizado nas imagens de MET permitiu a observação da distribuição dos elementos químicos ao longo das amostras, permitindo a verificação de grande concentração de chumbo nas estruturas em forma de bastonete observadas na

amostra com $x = 0,2$.

A partir da análise do diâmetro de partículas, obteve-se uma distribuição estatística dos tamanhos de partícula presentes em cada amostra. Os resultados mostraram em todas as amostras uma alta distribuição de tamanhos de partículas entre 5 e 100 nm, evidenciando a formação de nanopartículas a partir do método de síntese empregado.

A EM desempenhou um papel fundamental na investigação das propriedades magnéticas e das interações de hiperfinos nas amostras. Em todas as amostras foi possível associar a distribuição catiônica do Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos, verificando-se a presença de sextetos e dubletos característicos de ferritas com a estrutura espinélio nos estados bloqueado e desbloqueado (superparamagnético). Com a MAV, foi possível investigar o comportamento magnéticos das amostras. Sob a aplicação de um campo magnético, todas as amostras apresentaram comportamento magnético típico de partículas ferrimagnéticas, mostrando-se bem adequadas à aplicação como MAREs.

Uma vez caracterizadas as ferritas, passou-se ao preparo de compósitos com o fluido não-newtoniano para impregnação em tecido de aramida, visando a representação de um simulacro de uma camada formadora de uma armadura líquida. O fluido não-newtoniano empregado foi o PEG, dada sua ampla utilização em estudos dessa natureza. A ferrita selecionada para formação dos compósitos foi a ferrita com $x = 1$, por ser a que apresentou melhores resultados. Primeiramente, foram preparadas as amostras de fluidos para impregnação no tecido de aramida. Foram utilizadas nas amostras proporções em massa de ferrita em relação à massa total de 40 (F40), 45 (F45), 50 (F50), 55 (F55) e 60 (F60), sendo também preparada uma amostra de fluido apenas com PEG (a+p), como controle. Para investigar o comportamento não-newtoniano, todas as amostras de fluidos foram submetidas a um ensaio de viscosidade, segundo o qual todas apresentaram comportamento não-newtoniano. Entretanto, verificou-se um aumento da viscosidade do fluido com o aumento da concentração de ferrita, dificultando a homogeneização e o manuseio do fluido para impregnação do tecido.

No que se refere à resposta ao impacto balístico, percebeu-se uma tendência de aumento da energia de absorção com o aumento da concentração de ferrita. Vale ressaltar, porém, que a amostra F55 apresentou uma energia de absorção ligeiramente superior em relação à amostra F60. Este resultado não necessariamente invalida a tendência verificada de aumento da energia de absorção com o aumento da concentração de ferrita, que também foi apontada em estudos anteriores, mas isso pode ser um indício de saturação do suposto ganho da adição de nanopartículas de ferrita ao fluido não-newtoniano em termos de energia de absorção. Assim, é importante verificar possíveis relações do aumento verificado da viscosidade do fluido compósito com a adição das nanopartículas de ferrita com alterações na energia de absorção, particularmente em suas repercussões sobre o efeito pullout. Recomenda-se, portanto, a realização de mais estudos com uma faixa mais ampla

de concentrações de nanopartículas de ferrita nos compósitos.

Na caracterização eletromagnética, também foi observada uma tendência de aumento dos picos de absorção de radiação com a elevação da concentração de ferrita no compósito. Além das mudanças na intensidade, também foram verificadas alterações no perfil da absorção de radiação eletromagnética com as mudanças na concentração da ferrita no compósito, com um deslocamento para maiores valores da frequência correspondente ao pico de absorção com o aumento da concentração de ferrita no compósito. Particularmente, as amostras com compósitos formados por ferritas em concentração inferior a 50 apresentaram picos de absorção eletromagnética em frequências da ordem de 9 GHz, ao passo que nas amostras com compósitos em concentrações de ferrita superiores a 50 os picos de absorção foram verificados rpm frequências da ordem de 10 GHz.

Assim, este estudo verificou que o uso de nanopartículas magnéticas associadas a um fluido não-newtoniano apresenta potencial de melhoria nas propriedades de absorção de impacto balístico e de absorção de radiação eletromagnética. Nesse sentido, a ferrita de cobre dopada com chumbo mostra-se como um material com características favoráveis para esta aplicação. Por um lado, as ferritas em consórcio com o fluido não-newtoniano, quando impregnadas em tecido de aramida, mostram um potencial aumento do desempenho balístico do conjunto. Por outro lado, os nanomateriais magnéticos metálicos macios como a ferrita de cobre dopada com chumbo são capazes de absorver ondas eletromagnéticas na Banda X .

Nesse sentido, os testes realizados com a ferrita de cobre dopada com chumbo apontaram tendências positivas de aumento de sua concentração no compósito com a melhoria das características estudadas. Entretanto, é importante ressaltar que esse aumento também implicou uma elevação da viscosidade das amostras, dificultando o manuseio do fluido no processo de homogeneização. Além disso, o aumento da proporção de ferrita na composição do fluido eleva o consumo de um material não disponível comercialmente, o que dificulta sua obtenção para produção de seus derivados em larga escala. Tais elementos são importantes na consideração dos compromissos existentes entre os possíveis ganhos de desempenho e as dificuldades incrementais provenientes do aumento do uso de ferrita na formulação dos compósitos estudados.

6.1 Limitações

Com as limitações de tempo e recursos, foi definido um planejamento experimental suficiente para cobrir análises desejáveis para testar as hipóteses propostas no estudo, porém limitadas diante das possibilidades de explorar os aspectos cientificamente relevantes de estudo. No campo das combinações possíveis para a dopagem de chumbo na síntese de ferrita de cobre, pôde-se avaliar somente as de estequiometria 0,1 e 0,2 de chumbo. A

exploração de outras concentrações pode ser interessante, sobretudo após a verificação da evidência de surgimento de estruturas cilíndricas de chumbo na ferrita de concentração 0,2.

Similarmente, a formulação dos compósitos foi realizada com concentrações de ferrita entre 40 e 60 e apenas para a ferrita dopada com chumbo em concentração 0,1. A exploração do impacto em blindagem balística e absorção de micro-ondas mostra-se interessante de ser explorada com a ferrita de concentração de 0,2 de chumbo, sobretudo com os resultados interessantes sobre seu comportamento obtido nas análises do material.

A exploração da concentração de ferrita no compósito também poderia ser melhor explorada, particularmente em concentrações menores (próximas a 10), já que na concentração de 60 a trabalhabilidade do material foi comprometida, o que se agravaria em proporções superiores. No campo das análises das ferritas e dos compósitos, outros ensaios poderiam prover informações interessantes para caracterizar os materiais. É o caso do método de BET, que possibilita quantificar a área superficial e a realizar a avaliação reológica dos fluidos não-newtonianos.

Com respeito aos ensaios realizados, vale ressaltar que a avaliação de MARE enfrentou problemas de ordem técnica para adaptação do material ao amostrador do equipamento. Idealmente, seria desejável a utilização de um método de encapsulamento para facilitar a manipulação e acomodação do material no equipamento para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados.

7 CONCLUSÃO

-Nanopartículas magnéticas de ferrita de cobre dopada com chumbo foram produzidas pela técnica de combustão, em escala laboratorial.

-As caracterizações revelaram a formação de nanopartículas de tamanhos variados, com distribuição entre 5 e 100 nm.

-As caracterizações magnéticas indicaram que todas as amostras exibem comportamento típico do ferrimagnetismo, tornando-as adequadas para aplicações que envolvam absorção de micro-ondas.

-Nos compósitos formados de aramida impregnada com fluido não-newtoniano, contendo a ferrita de cobre dopada com chumbo, observou-se com o aumento da concentração de ferrita, um aumento da viscosidade do fluido e da absorção de energia em impactos balísticos.

-Na caracterização eletromagnética, observou-se um aumento da absorção de radiação com o aumento da concentração de ferrita. As amostras com concentrações superiores a 50 de ferrita exibiram picos de absorção na região de 10 GHz e as amostras com concentrações menores que 50 de ferrita exibiram picos de absorção na região de 9 GHz.

-Os resultados mostraram que o uso de nanopartículas magnéticas em fluidos não-newtonianos tem potencial para melhorar o desempenho de blindagens pessoais em termos de absorção de impacto balístico e absorção de micro-ondas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, os itens a seguir são considerados relevantes:

- Realizar a síntese das ferritas com outras concentrações de chumbo.
- Realizar medidas magnéticas para obter informações acerca das propriedades superparamagnéticas do material, como o zero field cooling (ZFC).
- Realizar a análise de variação térmica da permeabilidade inicial, a fim de explicar a existência de estruturas cúbicas e tetragonais.
- Determinar a área superficial específica (método de BET).
- Confeccionar compósitos com outras matrizes poliméricas, como, por exemplo, fibras naturais.
- Realizar a reologia dos fluidos, para validar a suposição de que se trata de um fluido não-newtoniano.
- Utilizar mais de uma camada de aramida nos testes balísticos.
- Aperfeiçoar o processo de produção do MARE.
- Determinar as constantes de permissividade elétrica.
- Realizar a caracterização eletromagnética em outras bandas de frequência, como as bandas L, S, C e Ku.

REFERÊNCIAS

- 1 QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, p. 1028–1029, 2004.
- 2 RIBEIRO, V. A. d. S.; MENDONÇA, C. d. S. P.; OLIVEIRA, A. F.; RUBINGER, R. M.; SILVA, S. A. M. Microestrutura, propriedades magnéticas e dielétricas da ferrita de cobre e nióbio. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 15, n. 2, p. 115–121, 2018.
- 3 ALBERTON, K. S.; MORAES, A. B. R.; ANDERSON, P. R.; STEIN, Z. T. R.; JUNIOR, M. J. S.; STEIN, C. R. Síntese e caracterização morfológica e estrutural de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto / synthesis, morphological and structural characterization of cobalt ferrite magnetic nanoparticle. v. 6, p. 39371–39378, Jun 2020.
- 4 SILVA, V. A. d.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de ca modificada com íons coti e dopada com la. *Journal of Aerospace Technology and Management*, Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial, v. 1, n. 2, p. 255–263, Jul 2009. ISSN 2175-9146.
- 5 MARTIN, J. D. C. D. F. S. D. S. M. C. R. I. M. Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico. *Revista de Ciência e Tecnologia*, v. 8, p. 33–42, 2000.
- 6 L. MARTIM I. M., R. M. C. N. E. Técnicas de avaliação do desempenho de materiais absorvedores radiação eletromagnética baseado em ferritas de micro-ondas (8-12 ghz). p. 1847–1860, 2003.
- 7 CENTRO de gestão e estudos estratégicos. 2010. Disponível em: <www.cgee.org.br/publicacoes/materiais_avancados.php>.
- 8 LIMA, R. C.; SOARES, B. G. Avaliação do desempenho de materiais absorvedores de radiação eletromagnética por guia de ondas. *Polímeros*, Associação Brasileira de Polímeros, v. 9, n. 4, p. 23–26, Oct 1999. ISSN 0104-1428.
- 9 CAVALLARO, P. Soft body armor: An overview of materials, manufacturing, testing, and ballistic impact dynamics. 08 2011.
- 10 SAPOZHNIKOV, S.; KUDRYAVTSEV, O.; ZHIKHAREV, M. Fragment ballistic performance of homogenous and hybrid thermoplastic composites. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier, v. 81, p. 8–16, 2015.
- 11 DAVID, N. V.; GAO, X.-L.; ZHENG, J. Q. Ballistic Resistant Body Armor: Contemporary and Prospective Materials and Related Protection Mechanisms. *Applied Mechanics Reviews*, v. 62, n. 5, p. 050802, 07 2009. ISSN 0003-6900.
- 12 DECKER, M.; HALBACH, C.; NAM, C.; WAGNER, N.; WETZEL, E. Stab resistance of shear thickening fluid (stf)-treated fabrics. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 3, p. 565–578, 2007. ISSN 0266-3538.

- 13 YILDIZ, S. *Synthesis and rheological behavior of shear thickening fluids (STFs) for liquid armor applications*. [S.l.]: Izmir Institute of Technology (Turkey), 2013.
- 14 MANUKONDA, B.; CHATTERJEE, V.; VERMA, S.; BHATTACHARJEE, D.; BISWAS, I.; NEOGI, S. Rheology based design of shear thickening fluid for soft body armor applications. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, v. 64, 04 2019.
- 15 JACOBS, M.; DINGENEN, J. Ballistic protection mechanisms in personal armour. *Journal of Materials Science*, v. 36, p. 3137–3142, 07 2001.
- 16 FRONT Matter. In: NANOTECHNOLOGY in the Defense Industry. John Wiley I& Sons, Ltd, 2019. p. i–xviii. ISBN 9781119460503. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119460503.fmatter>>.
- 17 VOYIADJIS, G. Z.; DELIKTAS, B. Modeling of strengthening and softening in inelastic nanocrystalline materials with reference to the triple junction and grain boundaries using strain gradient plasticity. *Acta mechanica*, Springer, v. 213, n. 1-2, p. 3–26, 2010.
- 18 JOHNSTON, L. J.; GONZALEZ-ROJANO, N.; WILKINSON, K. J.; XING, B. Key challenges for evaluation of the safety of engineered nanomaterials. *NanoImpact*, Elsevier, v. 18, p. 100219, 2020.
- 19 LU, A.-H.; SALABAS, E. e.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 2007.
- 20 GUO, G.; WANG, Y.-K.; CHEN, Y. Ab initio studies of the electronic structure and magnetic properties of bulk and nano-particle ceco2. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 272, p. E1193–E1194, 2004.
- 21 CHOMOUCKA, J.; DRBOHLAVOVA, J.; HUSKA, D.; ADAM, V.; KIZEK, R.; HUBALEK, J. Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering. *Pharmacological research*, Elsevier, v. 62, n. 2, p. 144–149, 2010.
- 22 WANG, S.; NIU, R.; YANG, Y.; ZHOU, X.; LUO, S.; ZHANG, C.; WANG, Y. Aptamer-functionalized chitosan magnetic nanoparticles as a novel adsorbent for selective extraction of ochratoxin a. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 153, 03 2020.
- 23 UNNI, M.; ZHANG, J.; GEORGE, T.; SEGAL, M.; FAN, Z.; RINALDI, C. Engineering magnetic nanoparticles and their integration with microfluidics for cell isolation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 564, 12 2019.
- 24 ZABLOTSKY, D.; KRALJ, S.; KITENBERGS, G.; MAIOROV, M. Relating magnetization, structure and rheology in ferrofluids with multi-core magnetic nanoparticles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 02 2020.
- 25 SOMVANSHI, S.; JADHAV, S.; KHEDKAR, M.; KHARAT, P. B.; MORE, S.; JADHAV, K. M. Structural, thermal, spectral, optical and surface analysis of rare earth metal ion (gd3+) doped mixed zn–mg nano-spinel ferrites. *Ceramics International*, v. 46, 02 2020.
- 26 THANH, N. T. *Magnetic nanoparticles: from fabrication to clinical applications*. CRC press, 2012.

- 27 MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical engineering journal*, Elsevier, v. 129, n. 1-3, p. 51–65, 2007.
- 28 VALENZUELA, R. Novel applications of ferrites. *Physics Research International*, Hindawi, v. 2012, 2012.
- 29 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley I& Sons, 2011.
- 30 TOPOLSKI, D. Obtenção do espinélio mgal_2o_4 nanoestruturado através da síntese contínua por combustão em solução. *Tese de doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação de engenharia de minas, metalúrgica e de materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2010.
- 31 LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. [S.l.]: Editora Blucher, 1999.
- 32 ATKINS, P. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2010.
- 33 PERDIGAO, D. Teorias atômicas: química e física caminhando juntas. *Cultura secular*, v. 6, 2008.
- 34 FONSECA, S. Propriedades estruturais e magnéticas de ferritas de cobre e cobalto com gadolínio sintetizadas pelo método de combustão. *Tese de doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2018.
- 35 GHASEMI, R.; ECHEVERRÍA, J.; PÉREZ-LANDEZÁBAL, J.; BEATO-LOPEZ, J.; NASERI, M.; GÓMEZ-POLO, C. Effect of cu substitution on the magnetic and magnetic induction heating response of cdfe_2o_4 spinel ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 499, p. 166201, 2020.
- 36 NIKOLIĆ, V. N.; VASIĆ, M.; MILIĆ, M. M. Observation of low- and high-temperature cuFe_2o_4 phase at 1100°C: The influence of Fe^{3+} ions on cuFe_2o_4 structural transformation. *Ceramics International*, v. 44, n. 17, p. 21145–21152, 2018. ISSN 0272-8842.
- 37 ATA-ALLAH, S. Xrd and mössbauer studies of crystallographic and magnetic transformations in synthesized zn-substituted cu-ga-fe compound. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 12, p. 4443–4450, 2004. ISSN 0022-4596.
- 38 DARUL, J. Thermal instability of the tetragonally distorted structure of copper-iron materials. *Z. Kristallogr. Suppl.*, v. 30, p. 335–340, 2009.
- 39 RIBEIRO, V.; RODRIGUES, G.; PEREIRA, A.; OLIVEIRA, A.; MENDONÇA, C.; OLIVEIRA, V. de; CORREA, R.; SILVA, M. da. Investigation of the magnetic properties and microstructure of lead and copper ferrite. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 62, p. 98–104, 2016.
- 40 RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. *Revista Brasileira de ensino de física*, v. 22, n. 3, 2000.

- 41 MELO, R. S. et al. Síntese de ferritas do tipo $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0-1, 0$) e avaliação de suas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas. Universidade Federal de Goiás, 2020.
- 42 MAO, B.; XIA, X.; QIN, R.; LI, P.; YANG, G.; FU, H.; LV, H.; LI, X.; JIA, X.; XU, D. Microstructure evolution and microwave absorbing properties of novel double-layered sic reinforced SiO_2 aerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 936, p. 168314, 2023. ISSN 0925-8388.
- 43 RUIZ-PEREZ, F.; LÓPEZ-ESTRADA, S.; TOLENTINO-HERNÁNDEZ, R.; CABALLERO-BRIONES, F. Carbon-based radar absorbing materials: A critical review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 7, n. 3, p. 100454, 2022. ISSN 2468-2179.
- 44 LIU, Y.; ZHANG, Z.; XIAO, S.; QIANG, C.; TIAN, L.; XU, J. Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 17, p. 7678–7683, 2011.
- 45 MONTEIRO, E. d. S.; KASAL, R. B.; MORAES, N. C.; MELO, G. B. M. d.; SANTOS, J. C. A. d.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S. Nanoparticles of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ used as microwave absorbers in the x-band. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 22, 2019.
- 46 PANG, H.; DUAN, Y.; HUANG, L.; SONG, L.; LIU, J.; ZHANG, T.; YANG, X.; LIU, J.; MA, X.; DI, J. et al. Research advances in composition, structure and mechanisms of microwave absorbing materials. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 224, p. 109173, 2021.
- 47 JÚNIOR, W.; SANTOS, M.; BASTIAN, F.; SUAREZ, J.; CARDOSO, A.; CHAVES, G. Comportamento sob impacto balístico de um sistema compósito para blindagem. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 1, n. 1, p. 12–18, 2006.
- 48 DRESCH, A. B.; VENTURINI, J.; ARCARO, S.; MONTEDO, O. R.; BERGMANN, C. P. Ballistic ceramics and analysis of their mechanical properties for armour applications: A review. *Ceramics International*, Elsevier, v. 47, n. 7, p. 8743–8761, 2021.
- 49 MORYE, S.; HINE, P.; DUCKETT, R.; CARR, D.; WARD, I. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites science and technology*, Elsevier, v. 60, n. 14, p. 2631–2642, 2000.
- 50 SILVA, M.; STAINER, D.; AL-QURESHI, H.; HOTZA, D. Blindagens cerâmicas para aplicações balísticas: uma revisão. *Cerâmica*, v. 60, 09 2014.
- 51 MEDVEDOVSKI, E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. part 1. *Ceramics International*, Elsevier, v. 36, n. 7, p. 2103–2115, 2010.
- 52 WANG, L.; KANESALINGAM, S.; NAYAK, R.; PADHYE, R. Recent trends in ballistic protection. *Textiles and Light Industrial Science and Technology*, v. 3, p. 37, 01 2014.
- 53 ZHIHAO, X.; XIAODI, H.; LULU, L.; WEI, C.; ZHENHUA, Z.; GANG, L. Influences of a wide service-environment temperature range on the ballistic performance of stf-impregnated kevlar. *Composite Structures*, v. 287, p. 115330, 2022. ISSN 0263-8223.

- 54 JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, Elsevier, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.
- 55 PASQUALI, M.; TERRA, C.; GAUDENZI, P. Analytical modelling of high-velocity impacts on thin woven fabric composite targets. *Composite Structures*, Elsevier, v. 131, p. 951–965, 2015.
- 56 NASCIMENTO, C.; BRETAS, R.; MORELLI, M. Synthesis of perovskite [knbo 3] 0.9 [bani 0.5 nb 0.5 o 3-δ] 0.1 by solution combustion. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 65, p. 45–53, 2019.
- 57 GOBBO, L. d. A.; SANT’AGOSTINO, L. M. Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento portland. 2009.
- 58 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.
- 59 URBAN, K. W.; BARTHEL, J.; HOUBEN, L.; JIA, C.-L.; JIN, L.; LENTZEN, M.; MI, S.-B.; THUST, A.; TILLMANN, K. Progress in atomic-resolution aberration corrected conventional transmission electron microscopy (ctem). *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 133, p. 101037, 2023.
- 60 GREENWOOD, N. N. *Mössbauer spectroscopy*. [S.l.]: Springer Science I& Business Media, 2012.
- 61 FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959.
- 62 TOURINHO, M. d. O. Simulação dns de fluido não-newtoniano em canal rugoso. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
- 63 GÜRGEN, S.; LI, W.; KUŞHAN, M. C. The rheology of shear thickening fluids with various ceramic particle additives. *Materials I& Design*, v. 104, p. 312–319, 2016. ISSN 0264-1275.
- 64 MATERIAIS e revestimentos nanocristalinos.
- 65 SINGH, R.; THIRUPATHI, G. Manganese-zinc spinel ferrite nanoparticles and ferrofluids. *Magnetic Spinel-Synthesis, Properties and Applications*, IntechOpen, p. 140–159, 2017.
- 66 GAJBHIYE, N.; BALAJI, G.; STAHL, B.; GHAFARI, M. Mössbauer studies of nanosize mnfe 2 o 4 particles. In: SPRINGER. *Hyperfine Interactions (C) Proceedings of the International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect,(ICAME 2001) September 2–7, 2001, Oxford, UK*. [S.l.], 2002. p. 99–102.
- 67 ALVES, C.; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; COTTA, T.; SOUSA, M.; TOURINHO, F.; RECHENBERG, H. R.; GOYA, G. F. Surface spin freezing of ferrite nanoparticles evidenced by magnetization measurements. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 99, n. 8, 2006.

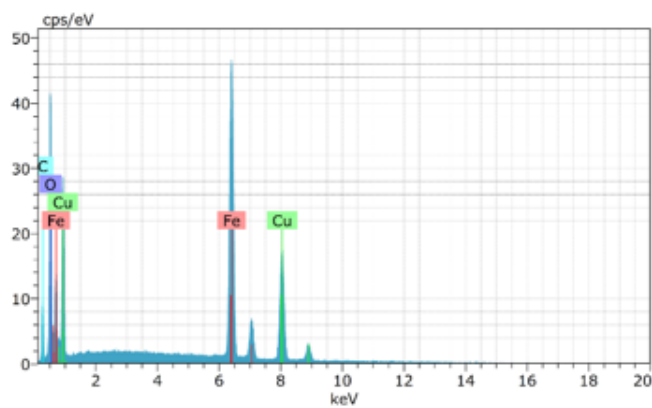
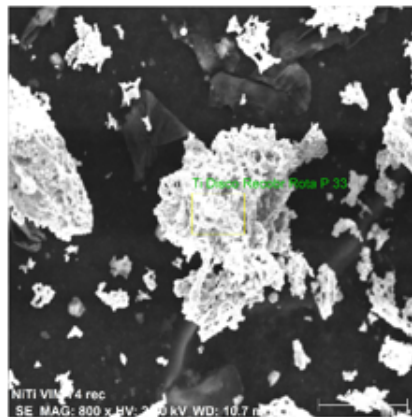
APÊNDICE A – APÊNDICE

Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

- Ferrita de $CuFe_2O_4$

Spectrum: Ti Disco Recobr Rota P 33

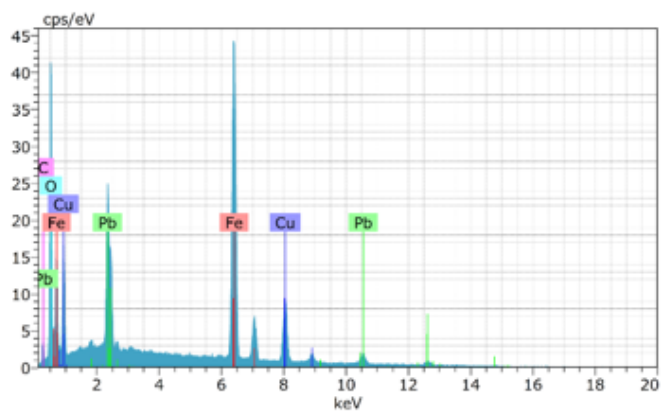
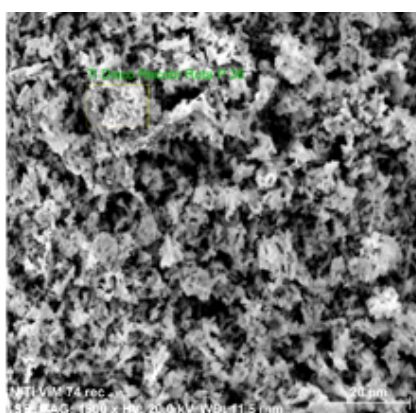
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	58.93	45.70	30.49	1.61
Cu	29	K-series	45.97	35.65	20.91	1.29
O	8	K-series	15.44	11.97	27.89	2.01
C	6	K-series	8.61	6.68	20.72	1.41
Total:			128.95	100.00	100.00	



- Ferrita de $Pb_{0,1}Cu_{0,9}Fe_2O_4$

Spectrum: T1 Disco Recobr Rota P 35

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	34.53	26.88	11.62	0.96
C	6	K-series	33.05	25.72	51.70	4.17
O	8	K-series	24.96	19.43	29.31	3.15
Cu	29	K-series	20.08	15.63	5.94	0.60
Pb	82	L-series	15.85	12.34	1.44	0.67
Total:			128.48	100.00	100.00	



- Ferrita de $Pb_{0,2}Cu_{0,8}Fe_2O_4$

Spectrum: Ti Disco Recobr Rota P 36

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	52.04	42.64	35.53	1.43
Pb	82	L-series	30.38	24.89	5.59	1.12
Cu	29	K-series	20.67	16.94	12.40	0.62
O	8	K-series	17.30	14.17	41.23	2.28
C	6	K-series	1.65	1.36	5.25	0.41
Total:			122.04	100.00	100.00	

