



**Susana Margarida
Devesa**

**Propriedades eléctricas de polímeros para
aplicações industriais na banda das microondas**



**Susana Margarida
Devesa**

**Propriedades eléctricas de polímeros para
aplicações industriais na banda das microondas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Luís Cadillon Costa, da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. Dr. João Lemos Pinto
professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Vogais

Prof. Dr. Luís Manuel Cadillon Martins Costa
professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Carlos Jorge Mariano Miranda Dias
professor Auxiliar de Departamento de Ciências dos Materiais da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à TEKA e à Quiminova, por terem facultado as amostras para a realização deste estudo.

Ao meu orientador, o Prof. Doutor Luís Cadillon Costa, pela constante disponibilidade e paciência, ao Prof. Doutor Paulo André e ao Prof. Doutor François Henry.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família e ao João, pelo apoio incondicional.

resumo

O presente trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia a adoptar, no sentido de resolver um problema concreto no âmbito da optimização das propriedades eléctricas de polímeros para aplicações na banda das microondas.

Foram testados vários polímeros (ABS, PBT e PP) com diferentes concentrações de cargas condutoras de “negro de fumo”.

Pretende-se moldar as propriedades eléctricas daqueles materiais de modo a obter um valor mais elevado de ϵ' , sem aumentar demasiadamente ϵ'' . Com estas características podem ser aplicados como absorventes de radiação electromagnética nos fornos de microondas e como lentes em antenas dieléctricas.

Construíram-se e testaram-se várias cavidades ressonantes, onde foram efectuadas medidas de transmissão. Utilizando o método das pequenas perturbações, calcularam-se os valores da permitividade complexa dos vários materiais.

Aplicaram-se diferentes leis de mistura para modelar os resultados experimentais obtidos.

Finalmente, concluiu-se que o politereftalato de butileno (PBT) com 2 % de cargas de “negro de fumo” é o material adequado para aquelas aplicações.

abstract

The present work is a contribution to the development of a methodology to optimize the electrical properties of polymers for applications at microwave frequencies.

Several polymers (ABS, PBT, PP) were studied, with different concentrations of conducting charges of carbon black.

We pretended to tune the electrical properties of the materials, in order to enhance ϵ' , without increasing ϵ'' too much. With these characteristics they can be used as electromagnetic radiation absorbers in microwave ovens as well as dielectric lenses in antennas.

We have designed and tested several resonant cavities, where we made the transmission measurements. Using the small perturbation method, we calculated the complex permittivity of the materials.

We used different mixture laws to fit the experimental results.

Finally, we concluded that PBT with 2 % of carbon black particles is the adequate material for these kind of applications.

Prefácio

Esta tese apresenta o trabalho desenvolvido no âmbito do Mestrado em Física Aplicada da Universidade de Aveiro.

Encontra-se dividido em cinco capítulos.

O primeiro capítulo, introdutório, apresenta o problema que se pretende atacar e enquadra o trabalho na colaboração com a empresa industrial TEKA.

No segundo capítulo é feita uma síntese bibliográfica com a teoria geral que serve de suporte para o desenvolvimento do trabalho, em particular no que se refere às técnicas de microondas e à aplicação do método das pequenas perturbações para o cálculo da permitividade complexa.

Segue-se um capítulo onde são apresentados e discutidos os resultados. Nele se abordou o projecto e teste de cavidades ressonantes, a medição dos parâmetros que permitiram calcular as propriedades eléctricas dos diferentes materiais e, finalmente, são aplicadas leis de mistura que validam os resultados obtidos.

Segue-se um capítulo onde são abordadas as conclusões.

Finalmente, no último capítulo, são apresentadas as referências bibliográficas.

Índice

1. Introdução	1
2. Síntese Bibliográfica	6
2.1. Equações de Maxwell no vazio	6
2.2. Guia de onda	7
2.3. Guia de onda de secção rectangular	11
2.4. Frequência de corte	14
2.5. Cavidade ressonante rectangular	16
2.6. Factor de qualidade, Q	19
2.7. Permittividade do meio	21
2.8. Método das pequenas perturbações	24
3. Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais	28
3.1. Equipamento de medida	28
3.1.1. Network Analyser	28
3.1.2. LCR	29
3.1.3. SEM e EDS	30
3.2. Dimensionamento e caracterização das cavidades	31
3.2.1. Exemplo de dimensionamento da cavidade	31
3.2.2. Escolha de íris e do modo de excitação	35
3.2.3. Transições	40
3.2.4. Estudo da linearidade das cavidades	40
3.2.4.1. Cavidade de 2,45 GHz	41
3.2.4.2. Cavidade de 5 GHz	45
3.2.4.3. Cavidade de 12 GHz	48
3.2.5. Porta amostras	51
3.2.6. Resumo das características	52
3.3. Medidas em diferentes polímeros com percentagem constante de “negro de fumo”	52
3.3.1. Amostras	52
3.3.2. Medidas a 2,45 GHz	53
3.3.3. Medidas a 5 GHz	56

3.3.4. Medidas a 12 GHz -----	58
3.3.5. Síntese dos resultados -----	60
3.4. Medidas em PBT com diferentes percentagens de pigmento	
“negro de fumo” -----	62
3.4.1. Medidas a 2,45 GHz -----	62
3.4.2. Medidas a 5 GHz -----	63
3.4.3. Medidas a 12 GHz -----	64
3.4.4. Modelos Físicos -----	66
3.5. Medidas Complementares -----	71
3.5.1. Medidas eléctricas a baixa frequência -----	71
3.5.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) -----	72
4. Conclusão -----	75
5. Referências Bibliográficas -----	78

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Porta de um forno de microondas; (1) cavidade com a dimensão de um quarto de comprimento de onda.....	1
Figura 1.2 – Antena dielétrica para a banda de microondas	2
Figura 2.1 – Guia de onda rectilíneo com secção recta de forma arbitrária	7
Figura 2.2 – Guia de onda rectilíneo de secção rectangular	11
Figura 2.3 – Esquema do campo eléctrico e do campo magnético do modo TE_{10} ao longo do guia, num dado instante; campo eléctrico no guia de onda para um determinado valor de z (a); dependência em z do campo no guia de onda (b)	14
Figura 2.4 – Variação de E_y com z para $\omega \ll \omega_c$	16
Figura 2.5 – Cavidade ressonante rectangular	16
Figura 2.6 – Circuito RLC	19
Figura 2.7 – Curva de resposta de uma cavidade ressonante	21
Figura 2.8 – Perturbação da transmissão da cavidade por inserção de uma amostra	25
Figura 3.1 – Diagrama de blocos da montagem experimental	29
Figura 3.2 – Diagrama do princípio de funcionamento do LCR HP 4285A	30
Figura 3.3 – Esquema da cavidade ressonante rectangular de 5 GHz	33
Figura 3.4 – Cavidade ressonante rectangular de 5 GHz	33
Figura 3.5 – Cavidade ressonante rectangular de 5 GHz	33
Figura 3.6 – Espectro da cavidade entre [4,00; 6,00] GHz	34
Figura 3.7 – Cavidade ressonante rectangular de 2,45 GHz	34
Figura 3.8 – Cavidade ressonante rectangular de 12 GHz	34
Figura 3.9 – Íris de diâmetros diferentes	35
Figura 3.10 – Espectro da cavidade entre [4,80; 5,60] GHz	36
Figura 3.11 – Espectro do pico 1	36
Figura 3.12 – Espectro do pico 2	37
Figura 3.13 – Espectro da cavidade entre [4,80; 5,60] GHz	38
Figura 3.14 – Espectro do pico 1	38
Figura 3.15 – Espectro do pico 2	39
Figura 3.16 – Várias transições com terminais SMA e tipo N	40
Figura 3.17 – Espectro dos microtubos de vidro vazios	41

Figura 3.18 – Espectro dos microtubos de vidro com água	42
Figura 3.19 – Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, \nu\right)$ referentes à água	43
Figura 3.20 – Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, \nu\right)$ referentes à água	44
Figura 3.21 – Espectro dos microtubos de vidro com água	45
Figura 3.22 – Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, \nu\right)$ referentes à água	46
Figura 3.23 – Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, \nu\right)$ referentes à água	47
Figura 3.24 – Espectro dos microtubos de vidro com água	48
Figura 3.25 – Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, \nu\right)$ referentes à água	49
Figura 3.26 – Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, \nu\right)$ referentes à água	50
Figura 3.27 – Esquema de um porta amostras em corte longitudinal	51
Figura 3.28 – Espectro das amostras	53
Figura 3.29 – Espectro das amostras	56
Figura 3.30 – Espectro das amostras	58
Figura 3.31 – Valores obtidos de ϵ' para os diferentes polímeros	61
Figura 3.32 – Espectro das amostras	62
Figura 3.33 – Espectro das amostras	63
Figura 3.34 – Espectro das amostras	65
Figura 3.35 – Configuração usada na teoria MWS, na qual as partículas do aditivo poderão possuir forma elipsóide em vez de forma esférica	67
Figura 3.36 – Abordagem simétrica desenvolvida por Bruggeman	68
Figura 3.37 – Abordagem assimétrica, na qual as partículas do aditivo se encontram rodeadas pelo material que constitui a matriz.	69
Figura 3.38 – Valores de ϵ' experimentais e recta de ajuste com modelo de Looyenga generalizado	71

Figura 3.39 – Valores de ϵ'' experimentais e recta de ajuste com modelo de Looyenga generalizado	71
Figura 3.40 – Gráfico da capacidade em função da frequência	72
Figura 3.41 – Imagem de SEM que mostra a morfologia de uma amostra de PBT ...	73
Figura 3.42 – Pormenor da imagem 3.41, na qual se identifica a presença de fibra de vidro	73
Figura 3.43 – Espectro de um EDS de uma amostra de PBT com 15 % de fibra de vidro na sua constituição	74
Figura 4.1 – Corte do atenuador de uma porta de forno de microondas, com o polímero aplicado	76

1. Introdução

O presente trabalho resulta de uma colaboração com a empresa TEKA, e como tal incide sobre a aplicação de conceitos físicos na resolução de problemas de índole industrial. Pretende-se com ele contribuir para o desenvolvimento de uma metodologia a adoptar, no sentido de resolver um problema concreto no âmbito da optimização de materiais específicos para certas aplicações.

Uma das preocupações actuais das empresas fabricantes de fornos de microondas é a necessidade de minimizar as fugas de radiação para o exterior.

Um dos locais onde é mais difícil impedir a saída de radiação indesejável é a porta do forno de microondas, que, além de permitir o acesso ao interior do forno deve também confinar a energia no seu interior.

Uma das soluções adoptadas para impedir a fuga de radiações para o exterior é a utilização de atenuadores de $\lambda/4$ [1]. Trata-se de uma configuração que inclui uma cavidade ao longo de toda a porta, com a dimensão de um quarto de comprimento de onda, como se mostra na figura 1.1.

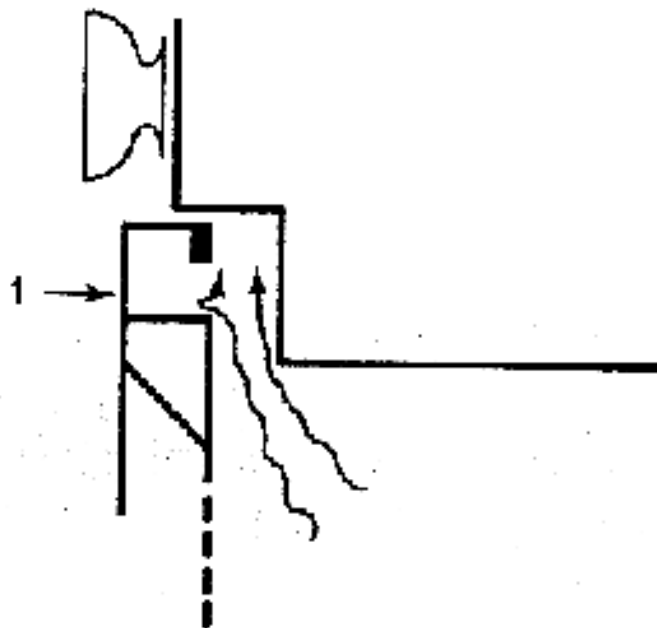


Figura 1.1 - Porta de um forno de microondas; (1) cavidade com a dimensão de um quarto de comprimento de onda [1].

Para evitar a acumulação de detritos nesta cavidade, surgiu a necessidade de preenchê-la com um material. Dado que o comprimento de onda efectivo é inversamente proporcional à raiz quadrada da constante dieléctrica [2], a utilização de um material com valor elevado dessa constante dieléctrica permite diminuir as dimensões da cavidade atenuadora. Consegue-se assim também diminuir a quantidade de material utilizado para o preenchimento dessa cavidade.

Deve no entanto notar-se que, o valor da condutividade eléctrica, na banda de microondas, deve ser o menor possível, para evitar o aquecimento excessivo do material.

Resumidamente, e partindo da permitividade complexa, ϵ^* , [3]

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.1)$$

os valores desejáveis devem ser o maior possível para a parte real, ϵ' , e o menor possível para a parte imaginária, ϵ'' , que é proporcional à condutividade, σ , isto é,

$$\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (1.2)$$

É ainda aconselhável que os materiais possuam um baixo coeficiente de expansão térmica, sejam quimicamente resistentes a alimentos e tenham uma capacidade de absorção da água muito pequena. Este último ponto é crucial, uma vez que a água possui, na banda de microondas e em particular a 2,45 GHz, frequência de funcionamento dos fornos, valores elevados de ϵ'' , e conseqüentemente aquece com facilidade [4].

As antenas dieléctricas são também uma potencial aplicação deste tipo de materiais. A sua inserção, com um desenho adequado, em antenas, permite a obtenção de diagramas de radiação específicos, alterando os lobos existentes, reduzindo os lobos secundários e intensificando o lobo principal [5]. O desenvolvimento de antenas altamente directivas pode ser assim conseguido.

Na figura 1.2 apresenta-se uma antena dieléctrica para a banda de microondas.

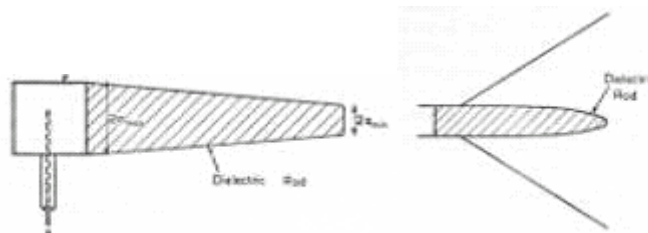


Figura 1.2 - Antena dieléctrica para a banda de microondas [6].

Note-se que, do ponto de vista industrial, é importante a busca de soluções que incluam materiais económicos.

De entre os materiais elegíveis para tais aplicações, os polímeros são, pelas suas propriedades, dos mais adequados.

Polímeros como o poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), o polipropileno (PP) e o politereftalato de butileno (PBT) estão incluídos numa família de termoplásticos bastante versátil. Apresentam propriedades bastante proveitosas, tais como coeficiente de expansão térmica baixo, tensão dieléctrica elevada, perdas dieléctricas bastante reduzidas, baixo poder de absorção de água, e possuem ainda boa resistência a agressões químicas [6-14].

Na tabela 1.1 encontram-se resumidas algumas das características dos polímeros referidos.

Tabela 1.1 – Propriedades dos polímeros

	PP	ABS	PBT
Resistividade dc (Ωcm)	$> 10^{15}$ [7]	$> 10^{15}$ [9]	$> 10^{16}$ [14]
Campo eléctrico de ruptura (kVcm^{-1})	500 – 650 [14]	350 – 400 [8]	260 – 420 [14]
Coefficiente de expansão térmica ($10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$)	5,8 – 10 [7]	6,0 – 6,5 [8]	6 [14]
Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	11,7 [9]	0,18 [14]	0,21 [14]
ϵ' , 60 Hz	2,2 – 2,6 [11]	2,8 – 3,5 [10]	3,3 [11]
$\text{tg } \delta, \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, 1 \text{ MHz}$ (10^{-3})	0,3 [7]	7 – 15 [7]	2 [11]
ϵ' , 1 MHz	2,2 – 2,6 [7]	2,4 – 3,8 [14]	3,0 [14]
Resistência química	Boa a ácidos minerais, álcoois, óleos vegetais [7]	Boa a ácidos e álcoois [7]	—————
Absorção de água, em 24 horas (%)	$< 0,01$ [12]	0,1 – 0,3 [12]	0,08 [14]
Densidade	0,90 – 0,91 [13]	0,99 – 1,10 [13]	1,31 [14]

A adição de determinados materiais é prática corrente na indústria de polímeros há bastante tempo, inicialmente para dar reforço mecânico e posteriormente para controlar as propriedades eléctricas [15].

Em geral, polímeros reforçados com fibra de vidro apresentam um importante aumento do seu desempenho no que respeita às propriedades mecânicas [3].

Na tabela 1.2 podem ser consultadas as principais características das fibras de vidro.

Tabela 1.2 – Propriedades típicas das fibras de vidro [16]

Coeficiente de expansão térmica (10^{-6} °C)	5,0 – 5,6
ϵ' , 1 MHz	$\cong 5,3 - 6,3$
ρ (Ω m)	$\cong 10^{13}$
ϵ'' , 1 MHz (10^{-3})	1 – 3

O pigmento “negro de fumo” adquiriu também grande importância como aditivo [17,18], uma vez que se trata de um material compatível, aderindo e misturando-se bastante bem com a matriz. Além disso, trata-se ainda de um material pouco dispendioso, e que confere ao compósito uma cor negra.

Uma das aplicações mais significativas deste pigmento consiste na sua utilização como controlador de condutividade, gerindo adequadamente as percentagens de “negro de fumo” usadas.

Os resultados experimentais obtidos para compósitos consistindo de uma matriz isolante com partículas condutoras são normalmente analisados em termos da teoria de percolação [19]. A uma concentração crítica, a condutividade aumenta bruscamente várias ordens de grandeza [20-22]. Essa concentração crítica depende da forma das partículas inseridas na matriz [23-25]. Para formas esféricas de partículas de negro de fumo, obtêm-se concentrações críticas da ordem de 15 % [26]. Pode, no entanto, baixar-se significativamente esse valor usando partículas alongadas [27], em particular nanotubos de carbono [28].

Para pequenas quantidades de partículas de “negro de fumo” não se regista a ocorrência de percolação [29], pelo que o composto se mantém isolador. Pode assim obter-se um valor de constante dieléctrica mais elevada, sem ocorrer um aumento significativo da condutividade.

Assim, foram estudados compósitos de PBT, ABS e PP, reforçados com 15% de fibra de vidro, com diferentes concentrações de partículas de “negro de fumo”, no sentido

de otimizar a sua composição para serem obtidas as propriedades adequadas para as aplicações referidas.

2. Síntese Bibliográfica

2.1. Equações de Maxwell no vazio

A leitura das “Pesquisas Experimentais sobre Electricidade” de Faraday, onde os fenómenos eram descritos na linguagem das linhas de força, inventada por Faraday, impressionou fortemente Maxwell, tendo ele procurado dar uma formulação matemática àquelas ideias desde o seu primeiro trabalho, em 1856.

Nos seus trabalhos, Maxwell formulou os resultados em termos dos operadores vectoriais “divergência” e “rotacional”, que haviam sido empregues anteriormente por Stokes.

O sistema de equações de Maxwell no vácuo é então:

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.4)$$

nas quais \vec{B} e \vec{E} são os campos magnético e eléctrico, μ_0 e ε_0 a permeabilidade e permitividade do vazio, respectivamente, ρ a densidade volúmica de carga e \vec{J} a densidade linear de corrente eléctrica, e é consistente com a conservação da carga eléctrica,

$$\operatorname{div} \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.5)$$

como se pode ver, considerando $\operatorname{div}(\operatorname{rot} \vec{B})$ da equação (2.4) e recorrendo à equação (2.1) [30].

2.2. Guia de onda

Considere-se agora a questão da propagação do campo electromagnético em guias de ondas, ou seja, em regiões confinadas do espaço. A baixas frequências, a ligação entre objectos via campo electromagnético pode ser feita através de fios condutores, mas, a altas frequências, isso já não é viável, pois os circuitos irradiam para todo o espaço. No entanto, a ligação pode ser feita através de certos tipos de guias de ondas.

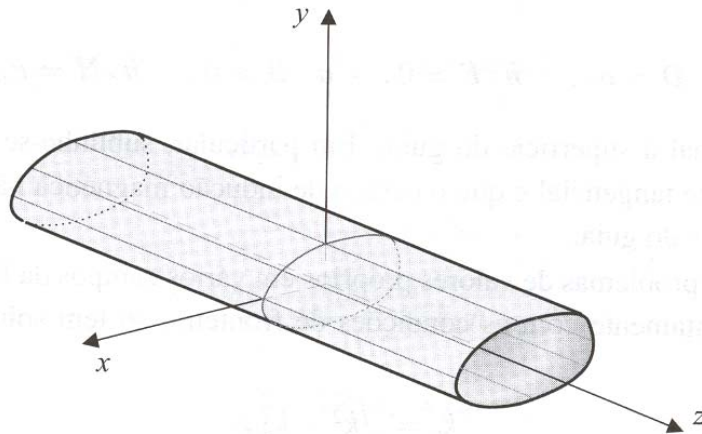


Figura 2.1 - Guia de onda rectilíneo com secção recta de forma arbitrária [31].

Considere-se que o guia de ondas é rectilíneo, estendendo-se ao longo da direcção z e podendo ter uma secção recta (plano xy) de forma arbitrária, mas independente de z (figura 2.1). Considere-se ainda que o material que constitui o guia (dieléctrico e/ou magnético) é linear, homogéneo e isotrópico. A velocidade de propagação da onda nesse meio é $v = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$. As equações de propagação dos campos eléctrico e magnético podem ser escritas na forma genérica [20]

$$\nabla^2 \Phi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0 \quad , \quad (2.6)$$

onde Φ designa qualquer das componentes cartesianas do campo eléctrico ou do campo magnético e v a velocidade de propagação da onda. Ao escrever a equação (2.6) estamos a admitir que no material não há cargas nem correntes livres. Como o guia é infinito segundo z , não há reflexões nas suas extremidades.

Uma forma possível para a onda que se propaga neste meio no sentido positivo do eixo z é

$$\Phi(x, y, z, t) = \phi(x, y)e^{i(\omega t - k_g z)} \quad (2.7)$$

onde ϕ é a amplitude, que pode depender de x e y mas não de z . A quantidade k_g é, em princípio, diferente de $k = \omega/v$, que é o número de onda no espaço ilimitado para a onda de frequência angular ω . Directamente relacionado com k_g , pode definir-se um «comprimento de onda no guia», λ_g , que fixa o período espacial da onda: $k_g = 2\pi/\lambda_g$.

Combinando as equações (2.6) e (2.7), obtém-se a equação diferencial seguinte:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + (k^2 - k_g^2)\Phi = 0 \quad (2.8)$$

Trata-se de uma equação de valores próprios, cuja solução só fica determinada uma vez conhecidas as condições de fronteira para as componentes dos campos \vec{E} e \vec{B} .

No caso de as paredes do guia serem condutores perfeitos, isto é, possuírem condutividade, σ , infinita, o campo electromagnético não penetra no seu interior, pelo que as condições de fronteira para os campos eléctrico e magnético são:

$$\hat{n} \cdot \vec{D} = \sigma_l, \quad \hat{n} \times \vec{E} = \vec{0}, \quad \hat{n} \cdot \vec{B} = 0, \quad \hat{n} \times \vec{H} = \vec{k}_l, \quad (2.9)$$

onde \hat{n} é o versor normal à superfície do guia, σ_l a densidade superficial de carga livre e \vec{k}_l a densidade superficial de corrente livre. Em particular, sublinhe-se que o campo eléctrico não pode ter componente tangencial e que o campo de indução magnética não pode ter componente normal junto das paredes do guia.

Note-se que a equação (2.8), juntamente com as condições de fronteira, só tem solução para determinados valores próprios,

$$k_c = \sqrt{k^2 - k_g^2}, \quad (2.10)$$

o que significa que apenas certos tipos (ou modos) de ondas se podem propagar no guia. Só terão interesse soluções a que correspondam valores reais de k_g . De outro modo, a

função (2.7), embora persistente no tempo, deixa de o ser no espaço, decaindo exponencialmente para valores crescentes de z . Assim, só haverá onda a propagar-se quando $k > k_c$, ou seja, quando $\lambda < \lambda_c = 2\pi/k_c$, sendo λ_c o comprimento de onda crítico acima do qual deixa de haver soluções ondulatórias do tipo (2.7).

Como se admite ausência de cargas e correntes livres, o conjunto de equações de Maxwell reescreve-se

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (2.11)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (2.12)$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0 \quad (2.13)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.14)$$

De um modo mais explícito, a equação (2.7) pode, para cada um dos componentes dos campos $\vec{E} = E_x \hat{i} + E_y \hat{j} + E_z \hat{k}$ e $\vec{H} = H_x \hat{i} + H_y \hat{j} + H_z \hat{k}$, ser escrita do seguinte modo:

$$E_x = e_x(x, y) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad H_x = h_x(x, y) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad (2.15)$$

$$E_y = e_y(x, y) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad H_y = h_y(x, y) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad (2.16)$$

$$E_z = e_z(x, y) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad H_z = h_z(x, y) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad (2.17)$$

Substituindo os campos eléctrico e magnético dados pelas expressões anteriores nas equações (2.11) a (2.14), obtêm-se oito equações escalares, duas resultantes das equações com o operador “divergência” (2.18 e 2.22), e as restantes resultantes das equações com o operador “rotacional” [31]:

$$\frac{\partial e_x}{\partial x} + \frac{\partial e_y}{\partial y} - ik_g e_z = 0 \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial e_z}{\partial y} + ik_g e_y = -i\omega\mu h_x \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial e_z}{\partial x} + ik_g e_x = i\omega\mu h_y \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial e_y}{\partial x} - \frac{\partial e_x}{\partial y} = -i\omega\mu h_z \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial h_x}{\partial x} + \frac{\partial h_y}{\partial y} - ik_g h_z = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial h_z}{\partial y} + ik_g h_y = i\omega\epsilon e_x \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial h_z}{\partial x} + ik_g h_x = -i\omega\epsilon e_y \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial h_y}{\partial x} - \frac{\partial h_x}{\partial y} = i\omega\epsilon e_z \quad (2.25)$$

Cada uma das componentes transversas, e_x , e_y , h_x e h_y , pode ser escrita em função das componentes longitudinais e_z e h_z . Eliminando h_y nas equações (2.20) e (2.23) e fazendo uso da definição (2.10):

$$e_x = -\frac{i}{k_c^2} \left(k_g \frac{\partial e_z}{\partial x} + \mu\omega \frac{\partial h_z}{\partial y} \right) \quad (2.26)$$

De (2.19) e (2.24):

$$e_y = -\frac{i}{k_c^2} \left(k_g \frac{\partial e_z}{\partial y} - \mu\omega \frac{\partial h_z}{\partial x} \right) \quad (2.27)$$

De novo de (2.19) e (2.24):

$$h_x = -\frac{i}{k_c^2} \left(k_g \frac{\partial h_z}{\partial x} - \epsilon\omega \frac{\partial e_z}{\partial y} \right) \quad (2.28)$$

Usando novamente o par de equações (2.20) e (2.23):

$$h_y = -\frac{i}{k_c^2} \left(k_g \frac{\partial h_z}{\partial y} + \varepsilon \omega \frac{\partial e_z}{\partial x} \right) \quad (2.29)$$

Note-se que cada uma das quatro equações anteriores corresponde à soma de dois termos: um que está directamente relacionado com a componente longitudinal do campo eléctrico, e_z ; e outro que está directamente relacionado com a componente longitudinal do campo magnético, h_z .

Se $e_z = 0$, o campo eléctrico é transverso e a onda diz-se eléctrica transversa (TE). Se $h_z = 0$, a onda denomina-se magnética transversa (TM). Quando $e_z = 0$ e $h_z = 0$, a onda é electromagnética transversa (TEM) [12].

Quer se trate de uma onda TM, quer se trate de uma onda TE, da equação (2.26) à (2.29) pode, em qualquer caso, concluir-se que

$$\frac{e_x}{h_y} = -\frac{e_y}{h_x} \quad (2.30)$$

2.3. Guia de onda de secção rectangular

Como exemplo de um guia de onda considere-se um tubo metálico de secção rectangular, com o interior preenchido por material de permitividade constante ε , e permeabilidade também constante μ (figura 2.2).

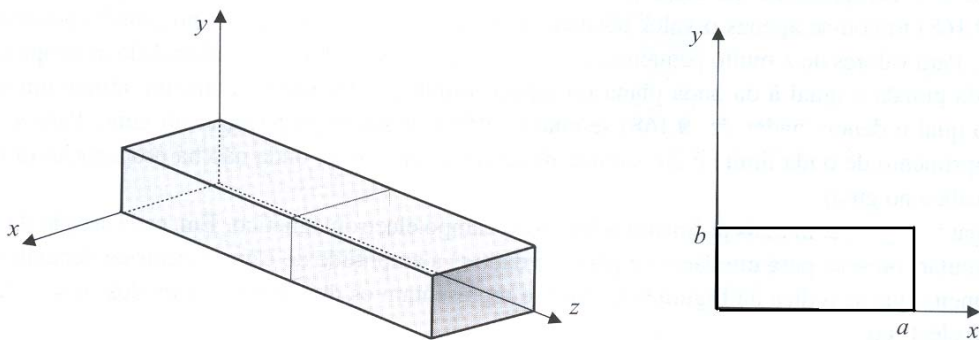


Figura 2.2 – Guia de onda rectilíneo de secção rectangular [31].

Considerem-se as ondas TE, ou seja, ondas tais que $e_z = 0$. É útil analisar o caso em que $e_x = 0$ em qualquer ponto da secção do guia, situação que é compatível com as condições de fronteira (2.9), as quais exigem que o campo eléctrico sobre as faces do guia não possua qualquer componente tangencial.

Com $e_x = e_z = 0$, resta encontrar a componente y do campo eléctrico. Para $x = 0$ e $x = a$, a segunda condição fronteira (2.9) exige que

$$e_y(x = 0, y) = e_y(x = a, y) = 0. \quad (2.31)$$

Um campo eléctrico da forma

$$E_y = E_o \text{sen}(k_x x) e^{i(\omega t - k_g z)} \quad (2.32)$$

sendo E_o uma amplitude real e k_x uma quantidade também real, é do tipo (2.7), satisfaz a condição (2.8) desde que se verifique

$$k_x^2 - k^2 + k_g^2 = 0 \quad (2.33)$$

e cumpre as condições de fronteira exigidas para E_y (equação 2.31) desde que

$$k_x = \frac{n\pi}{a}, \quad n = \pm 1, n = \pm 2, \dots \quad (2.34)$$

sendo n um inteiro.

Esta expressão representa vários rearranjos do campo, mas considere-se apenas o mais simples, ou seja, $k_x = \pi/a$.

A divergência de \vec{E} tem de ser nula no espaço livre dentro do guia, uma vez que não há lá cargas. O campo \vec{E} terá apenas componente segundo y , e não varia com y , tendo-se então $\nabla \cdot \vec{E} = 0$.

Finalmente, o campo eléctrico terá de ser concordante com as restantes equações de Maxwell no espaço vazio no interior do guia. Isto é, tem de satisfazer a equação de onda

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = 0 \quad (2.35)$$

A segunda derivada de E_y em ordem a x será dada por $-k_x^2 E_y$. A segunda derivada relativamente a y é zero, uma vez que nada depende de y . A segunda derivada em ordem a z é $-k_g^2 E_y$ e, por fim, a segunda derivada em ordem a t é $-\omega^2 E_y$.

A equação anterior permite então escrever

$$k_x^2 E_y + k_g^2 E_y - \frac{\omega^2}{c^2} E_y = 0 \quad (2.36)$$

ou seja,

$$k_x^2 + k_g^2 - \frac{\omega^2}{c^2} = 0 \quad (2.37)$$

Esta equação diz-nos que podem existir ondas do tipo assumido, bastando que k_g esteja relacionado com a frequência ω de forma que a expressão anterior seja satisfeita, ou seja, se

$$k_g = \sqrt{(\omega^2 / c^2) - (\pi^2 / a^2)} \quad (2.38)$$

Uma vez que k_x tem apenas valores discretos e, também só determinados valores de k_g são admissíveis, também apenas certos comprimentos de onda serão permitidos [31, 32]:

$$\lambda_g = \frac{2\pi}{k_g} = \frac{2\pi}{\sqrt{k^2 - \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2}} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{n\lambda}{2a}\right)^2}} \quad (2.39)$$

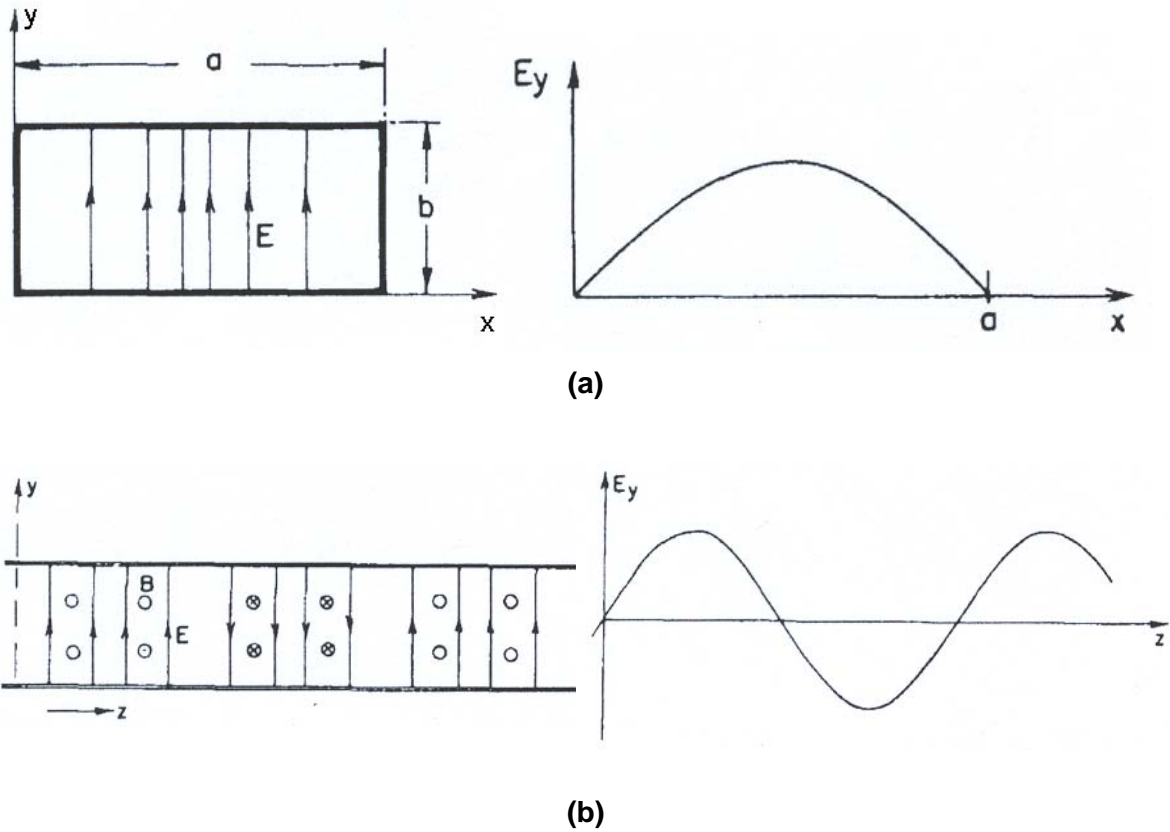


Figura 2.3 – Esquema do campo eléctrico e do campo magnético do modo TE_{10} ao longo do guia, num dado instante; campo eléctrico no guia de onda para um determinado valor de z (a); dependência em z do campo no guia de onda (b) [32].

2.4. Frequência de corte

Resolvendo a equação (2.38) em ordem a k_g , haverá, na realidade, duas raízes, uma positiva e outra negativa:

$$k_g = \pm \sqrt{\left(\frac{\omega^2}{c^2}\right) - \left(\frac{\pi^2}{a^2}\right)} \quad (2.40)$$

A existência destes dois sinais significa que podem ter-se ondas que se propagam com velocidade de fase negativa (ao longo de $-z$), assim como ondas que se propagam no sentido positivo do guia.

A equação para k_g também nos diz que, quanto maior for a frequência, maior será o valor de k_g .

Por outro lado, para frequências baixas, menores que $\omega_c = \pi c / a$, a quantidade k_g (e também λ_g) torna-se imaginária.

Supondo que ω é menor que ω_c , pode escrever-se

$$k_g = \pm ik' \quad , \quad (2.41)$$

sendo k' uma quantidade real positiva:

$$k' = \sqrt{\left(\frac{\pi^2}{a^2}\right) - \left(\frac{\omega^2}{c^2}\right)} \quad (2.42)$$

Considerando agora a expressão (2.32), E_y será dado por

$$E_y = E_o \operatorname{sen}(k_x x) e^{i(\omega t \pm ik' z)} = E_o \operatorname{sen}(k_x x) e^{\pm k' z} e^{i\omega t} \quad (2.43)$$

Esta expressão traduz um campo \vec{E} que oscila no tempo ($e^{i\omega t}$), mas também varia com z ($e^{\pm k' z}$).

O sinal que antecede k' é o responsável pela diminuição do campo com o aumento da distância à fonte das ondas.

Assim, para frequências menores que $\omega_c = \pi c / a$, as ondas não se propagam ao longo do guia.

Por esta razão, a frequência ω_c é designada por “frequência de corte” do guia.

Considerando a equação (2.42), pode concluir-se que, para frequências ligeiramente inferiores a ω_c , k' será pequeno, de modo que o campo poderá penetrar no guia de onda. No entanto, se ω for muito menor que ω_c , o coeficiente k' será igual a π/a , e o campo decairá rapidamente, tal como ilustra a figura 2.4 [31].

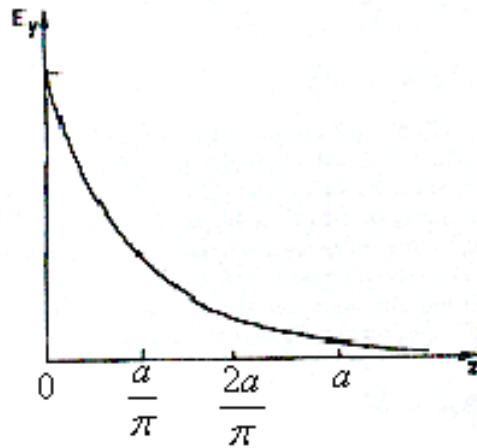


Figura 2.4 – Variação de E_y com z para $\omega \ll \omega_c$ [31].

2.5. Cavidade ressonante rectangular

Qualquer meio dieléctrico encerrado por fronteiras metálicas constitui uma “cavidade ressonante”. Pode existir energia electromagnética nestas estruturas satisfazendo as equações de Maxwell e as condições de fronteira, mas apenas para um conjunto discreto de frequências de ressonância.

As cavidades ressonantes mais comuns podem ser construídas fechando as extremidades de um guia de onda rectangular (ou circular) com paredes condutoras [33].

Considere-se uma cavidade com dimensões a , b e c , tal como ilustra a figura 2.5.

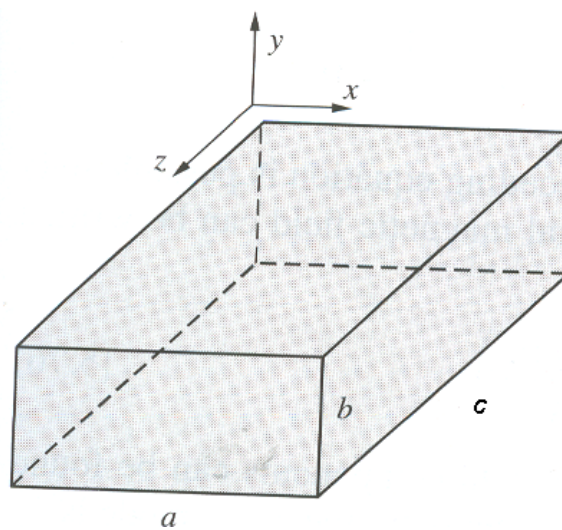


Figura 2.5 – Cavidade ressonante rectangular [33].

As paredes da cavidade são metálicas, e o material interior à cavidade é geralmente um dieléctrico com permeabilidade μ e permitividade ϵ .

Podem encontrar-se as soluções para os campos, considerando a cavidade como uma secção de um guia de onda com as extremidades curto-circuitadas, e usando as soluções conhecidas para os modos da onda para produzir um campo estacionário aplicando as condições de fronteira em $z = 0$ e $z = c$.

As soluções podem ser encontradas a partir das expressões para qualquer um dos modos do guia rectangular. Além disso, uma vez que c é um múltiplo do comprimento de onda, pode encontrar-se um número infinito de soluções para cada modo do guia de onda [33].

O campo electromagnético no interior da cavidade obedece à equação de onda:

$$\nabla^2 \Phi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0 \quad (2.44)$$

onde Φ designa cada uma das componentes dos campos eléctricos e magnético.

A onda electromagnética no interior da cavidade já não pode ter a forma de uma onda progressiva, devido ao tamanho finito da cavidade e à reflexão das ondas nas suas paredes condutoras.

As soluções da equação (2.44) podem ser procuradas de entre as funções da forma

$$\Phi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (2.45)$$

obtendo-se a seguinte equação para o campo $\varphi(\vec{r})$:

$$\nabla^2 \varphi + k_0^2 \varphi = 0 \quad (2.46)$$

com $k_0^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$.

Em coordenadas cartesianas esta equação admite soluções com variáveis separadas, isto é, soluções da forma:

$$\varphi(\vec{r}) = X(x)Y(y)Z(z), \quad (2.47)$$

em que

$$X(x) = A_1 \text{sen}(k_1 x) + B_1 \cos(k_1 x) \quad (2.48)$$

$$Y(y) = A_2 \text{sen}(k_2 y) + B_2 \cos(k_2 y) \quad (2.49)$$

$$Z(z) = A_3 \text{sen}(k_3 z) + B_3 \cos(k_3 z) \quad (2.50)$$

com as quantidades k_i sujeitas à restrição:

$$k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 = k_0^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (2.51)$$

Considere-se uma onda TE, na qual a componente do campo eléctrico segundo z é nula. Pode então escrever-se:

$$E_x = [A_{1x} \text{sen}(k_1 x) + B_{1x} \cos(k_1 x)][A_{2x} \text{sen}(k_2 y) + B_{2x} \cos(k_2 y)][A_{3x} \text{sen}(k_3 z) + B_{3x} \cos(k_3 z)]e^{-i\omega t} \quad (2.52)$$

$$E_y = [A_{1y} \text{sen}(k_1 x) + B_{1y} \cos(k_1 x)][A_{2y} \text{sen}(k_2 y) + B_{2y} \cos(k_2 y)][A_{3y} \text{sen}(k_3 z) + B_{3y} \cos(k_3 z)]e^{-i\omega t} \quad (2.53)$$

Considere-se, em primeiro lugar, a componente x do campo. Como o campo eléctrico não pode ter componente tangencial sobre as faces da cavidade, a componente E_x tem de ser nula nas faces $x = 0$ e $x = a$, e $y = 0$ e $y = b$.

Estas condições fronteiras implicam que $B_{1x} = B_{3x} = 0$ e que

$$k_1 = \frac{m\pi}{a} \quad e \quad k_3 = \frac{p\pi}{c}, \text{ com } m \text{ e } p \text{ inteiros.}$$

Quanto à componente E_y , a condição do campo não ter componente tangencial sobre as faces implica que $B_{1y} = B_{3y} = 0$ e impõe a seguinte condição para k_2 :

$$k_2 = \frac{n\pi}{b}, \text{ com } n \text{ inteiro.}$$

Substituindo estes resultados na equação (2.51) obtemos a expressão das frequências de ressonância para qualquer modo TE_{mnp} [31]:

$$\omega_{mnp} = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \sqrt{\frac{m^2 \pi^2}{a^2} + \frac{n^2 \pi^2}{b^2} + \frac{p^2 \pi^2}{c^2}} \quad (2.54)$$

2.6. Factor de qualidade, Q

Uma medida bastante útil na avaliação dos circuitos RLC consiste no factor de qualidade Q.

Os conceitos que se seguem são válidos para todo o tipo de sistemas ressonantes, nomeadamente para as cavidades ressonantes.

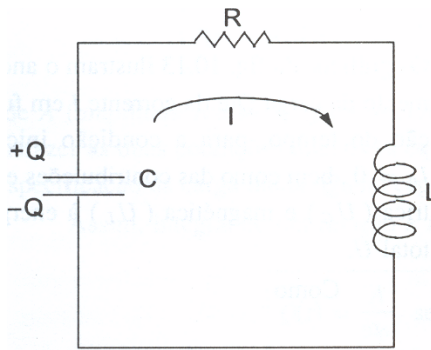


Figura 2.6 – Circuito RLC [30].

O factor de qualidade Q é definido como:

$$Q = \omega_o \frac{\text{energia média armazenada}}{\text{energia perdida por segundo}} \quad (2.55)$$

Considere-se o circuito representado na figura 2.6.

A energia perdida por segundo corresponde à potência perdida, dada por

$$P = |I|^2 R \quad (2.56)$$

A energia média armazenada numa bobina é dada por

$$\bar{W}_L = \frac{1}{2} |I|^2 L \quad (2.57)$$

sendo $I = |I|e^{i\phi}$.

De forma análoga, a energia média armazenada num condensador é

$$\bar{W}_C = \frac{1}{2}|V_c|^2 C = \frac{1}{2} \frac{|I|^2}{\omega^2 C} \quad (2.58)$$

A energia total armazenada num circuito ressonante será dada por:

$$\bar{W} = \bar{W}_L + \bar{W}_C = \frac{1}{2}|I|^2 L + \frac{1}{2} \frac{|I|^2}{\omega^2 C} = |I|^2 L \quad (2.59)$$

Note-se que para frequências de ressonância $\omega = \omega_0$ e $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$.

O factor de qualidade será dado por

$$Q = \omega_0 \frac{\bar{W}}{P} = \frac{\omega_0 |I|^2 L}{R |I|^2} = \frac{\omega_0 L}{R} = \frac{1}{\omega_0 RC} \quad (2.60)$$

Analisando o comportamento da impedância do circuito como função da frequência nas vizinhanças da ressonância, ou seja, em $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$, com $\Delta\omega \ll \omega_0$, teremos:

$$\begin{aligned} Z &= R + i(\omega_0 + \Delta\omega)L + \frac{1}{i(\omega_0 + \Delta\omega)C} = \\ &= R + i\omega_0 L + i\Delta\omega L + \left[\frac{1}{i\omega_0 C} - \left(\frac{1}{i\omega_0 C} \right)^2 i\Delta\omega C + \dots \right] \approx \\ &\approx R + i\Delta\omega L + i \frac{\Delta\omega}{\omega_0^2 C} = R + i \frac{2\Delta\omega}{\omega_0^2 C} = R + 2iL\Delta\omega \end{aligned} \quad (2.61)$$

$$\text{Como } Q = \frac{1}{\omega_0 RC}, \text{ podemos escrever } Z \approx R \left(1 + 2iQ \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \right) \quad (2.62)$$

Uma vez que $2Q \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = 1$, podemos então escrever [34]

$$2 \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{Q} \Leftrightarrow 2 \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{1}{Q} \quad (2.63)$$

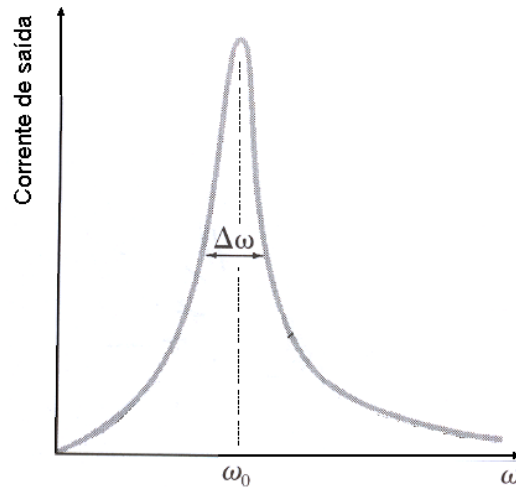


Figura 2.7 – Curva de resposta de uma cavidade ressonante [35].

2.7. Permittividade do meio

Há certos meios dieléctricos que apresentam uma polarização permanente, ou seja, $\vec{P} \neq 0$ mesmo quando $\vec{E} = 0$. Mas, em geral, a relação funcional $\vec{P} = \vec{P}(\vec{E})$ é tal que $\vec{P}(\vec{E} = 0) = 0$, isto é, não há polarização se não houver campo aplicado.

Se forem necessários termos de segunda ordem e superiores para relacionar os vectores \vec{E} e \vec{P} , o dieléctrico diz-se *não linear*, caso contrário o dieléctrico diz-se *linear*.

Porém, há materiais dieléctricos lineares que são também isotrópicos. A isotropia significa que, em cada ponto do material, as suas propriedades eléctricas são independentes da direcção de \vec{E} ; o vector polarização é então paralelo ao campo eléctrico. A relação entre \vec{P} e \vec{E} é, então, localmente, de simples proporcionalidade,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad , \quad (2.64)$$

embora a susceptibilidade eléctrica χ_e , numa situação mais geral, possa ser uma função de \vec{r} , ou seja, possa variar de ponto para ponto do dieléctrico. Se tal dependência não existir, quer dizer se o dieléctrico for *linear, isotrópico e homogéneo*, χ_e é uma constante e o dieléctrico diz-se de *classe A*.

Naturalmente que o valor de χ_e depende do dieléctrico considerado, verificando-se experimentalmente que é sempre positivo para todos os materiais conhecidos [31].

Usando a relação (2.64), a expressão do vector deslocamento eléctrico, dada por $\vec{D} = \epsilon_o \vec{E} + \vec{P}$, pode ser escrita na forma

$$\vec{D} = \epsilon_o \vec{E}(1 + \chi_e) = \epsilon_o \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad , \quad (2.65)$$

sendo ϵ a permissividade do meio e ϵ_r , dada por

$$\epsilon_r = (1 + \chi_e) = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} \quad , \quad (2.66)$$

a permissividade relativa, que é uma quantidade sempre maior ou igual a 1.

Esta grandeza é também designada por *constante dieléctrica* do material, sendo então representada por K_e .

As quantidades χ_e , ϵ_r ($\equiv K_e$) ou ϵ são obtidas experimentalmente e caracterizam as propriedades dieléctricas do material.

Na grande parte dos dieléctricos que são isolantes, a corrente de condução directa é, geralmente, negligenciável. De qualquer modo, para frequências elevadas existe uma corrente alternada que se encontra em fase com o campo eléctrico aplicado.

Desta forma, materiais que são bons isolantes a frequências baixas, podem consumir uma quantidade considerável de energia quando são sujeitos a campos de alta frequência.

Quando um campo eléctrico externo, variável no tempo, é aplicado a um material, as cargas que se encontram nas regiões fronteiras são deslocadas, aumentando a densidade de polarização \vec{P} .

Num estado sinusoidal estável, a polarização \vec{P} varia à mesma frequência que o campo eléctrico aplicado.

Para frequências baixas, \vec{P} encontra-se ainda em fase com \vec{E} . Porém, à medida que a frequência aumenta, as partículas com carga eléctrica resistem à aceleração

originada pelo campo variável, não apenas devido à sua massa, mas também devido às forças elásticas e de fricção que as mantêm unidas às suas moléculas.

Esta “inércia” tende a impedir que a polarização \vec{P} se mantenha em fase com o campo eléctrico aplicado.

Este desfasamento da polarização que ocorre para frequências elevadas pode ser caracterizado por uma susceptibilidade eléctrica complexa e, portanto, uma permitividade complexa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.67)$$

Podem analisar-se os efeitos resultantes substituindo a equação anterior em (2.14):

$$\text{rot } \vec{H} = i\omega\varepsilon^* \vec{E} = (\omega\varepsilon'' + i\omega\varepsilon') \vec{E} \quad (2.68)$$

A parte imaginária (ε'') conduz a um termo de densidade de corrente que se encontra em fase com o campo eléctrico, como se o material possuísse uma condutividade efectiva $\sigma = \varepsilon_0\omega\varepsilon''$.

Para frequências baixas, $\omega\varepsilon''$ é pouco expressivo, pois tanto ε'' como ω apresentam valores reduzidos, logo, as perdas são perfeitamente negligenciáveis. Contudo, para frequências elevadas, $\omega\varepsilon''$ aumenta e produz os mesmos efeitos que haveria se o dieléctrico tivesse uma condutividade efectiva.

Quando uma corrente estável $\vec{J} = \sigma\vec{E}$ flui num material condutor em resposta a um campo eléctrico \vec{E} , a energia eléctrica dissipada no material por unidade de volume é dada por

$$\vec{E} \cdot \vec{J} = \sigma E^2 \quad (2.69)$$

De forma idêntica, quando o dieléctrico é excitado a frequências suficientemente elevadas, de modo que $\omega\varepsilon''$ seja apreciável, flui uma densidade de corrente alternada em resposta ao campo eléctrico \vec{E} aplicado, conduzindo a uma instantânea dissipação de energia.

A energia dissipada está na base do aquecimento por microondas de materiais dieléctricos.

Em geral, tanto ϵ' como ϵ'' dependem da frequência de forma complexa, exibindo várias ressonâncias em grandes amplitudes de frequência.

O comportamento típico na vizinhança das frequências de ressonância está associado a perdas, ou seja, a valores elevados de ϵ'' . A importância das perdas num dieléctrico depende da razão ϵ''/ϵ' [33].

Na prática, as propriedades eléctricas de um dieléctrico são identificadas especificando a parte real da permitividade, isto é, ϵ' , e a tangente de perdas, $\text{tg } \delta$, dada por

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.70)$$

2.8. Método das pequenas perturbações

Vários métodos podem ser utilizados para o cálculo da permitividade complexa de materiais. Em particular, citam-se as técnicas no espaço livre [36], em cavidade ressonante por perturbação do campo eléctrico no seu interior [37-41] e técnicas ressonantes de Fabry-Perot [42].

Cada um destes métodos apresenta vantagens e desvantagens, dependendo do tipo de material a estudar. Para a medição de propriedades de materiais com baixas perdas, isto é, baixos valores de ϵ'' , a técnica de perturbação em cavidade ressonante é usada com bons resultados [43, 44].

Quando se introduz um material numa cavidade ressonante, provoca-se uma perturbação do campo eléctrico \vec{E} . Esta perturbação é tanto mais mensurável quanto maior for o campo eléctrico nesse espaço. Daí que haja necessidade de determinar os pontos onde o campo eléctrico apresenta valores máximos. Para uma cavidade com número ímpar de meios comprimentos de onda na direcção de propagação (eixo dos \vec{z}) esse ponto situa-se no seu centro geométrico.

Na figura 2.8 é possível observar a resposta em frequência da cavidade quando se introduz o porta amostras vazio e o porta amostras contendo a amostra. A inserção do

material na cavidade origina uma perturbação no campo eléctrico, obtendo-se uma transmissão diferente.

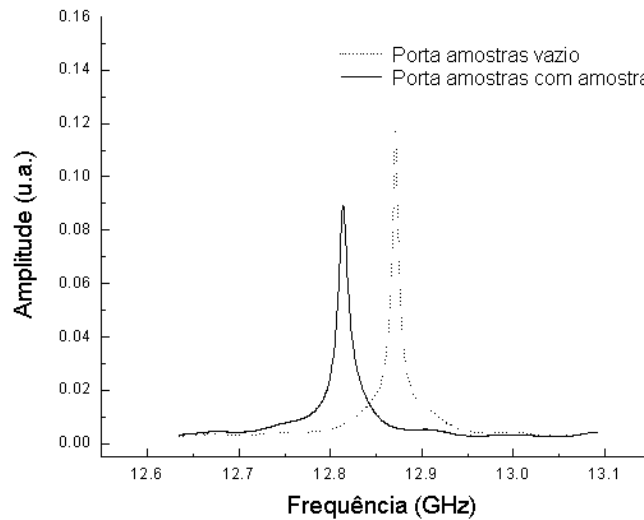


Figura 2.8 – Perturbação da transmissão da cavidade por inserção de uma amostra [42].

Porém, o método das pequenas perturbações, quando aplicado à determinação da permitividade, envolve aplicações que só conduzem a resultados aceitáveis em condições muito restritas. Uma dessas restrições diz respeito às dimensões da amostra. Esta tem de possuir dimensões bastante reduzidas quando comparada com a própria cavidade.

Só desta forma é que a inserção da amostra na cavidade produzirá uma alteração na frequência, que é pequena, em comparação com a frequência de ressonância.

Além disso, como os campos na amostra são geralmente a solução de problemas estáticos, algumas das amostras deverão possuir dimensões reduzidas, em comparação com o comprimento de onda, ou o campo imperturbável na amostra terá de ser uniforme.

Tal como a designação “perturbação” sugere, a cavidade vazia e com a amostra terão de constituir duas situações muito semelhantes.

A pequena diferença no interior da cavidade traduz-se numa pequena diferença na frequência observada (frequência de ressonância e factor de qualidade Q) [45].

Se considerarmos apenas a perturbação de primeira ordem provocada pela amostra, a relação entre as variações na frequência de ressonância da cavidade, Δf , e do inverso do factor de qualidade da cavidade, $\Delta(1/Q)$, e a permitividade complexa são simples [46],

$$\frac{\Delta f}{f_0} + i \Delta \left(\frac{1}{2Q} \right) = \varepsilon_0 (\varepsilon_m^* - 1) \frac{\int_v E_i^* E_0 dv}{\int_v \varepsilon_0 E_0^2 dV} \quad (2.71)$$

onde f_0 é a frequência de ressonância da cavidade, ε_m^* a permitividade complexa do material, E_i e E_0 os campos eléctricos dentro e fora do material. As integrações são feitas em ordem ao volume da amostra, v , e ao volume da cavidade, V .

Separando a parte real e imaginária, pode obter-se

$$(\varepsilon' - 1)v = K \frac{\Delta f}{f_0} V \quad (2.72)$$

$$\varepsilon''v = \frac{K}{2} \Delta \left(\frac{1}{Q} \right) V \quad (2.73)$$

onde K é o factor de despolarização, que depende dos parâmetros geométricos, e

$$\Delta \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{Q_I} - \frac{1}{Q_0} \quad (2.74)$$

$$\Delta f = f_0 - f_I \quad (2.75)$$

em que 0 e I são os índices referentes à cavidade vazia e com a amostra, respectivamente.

Recorrendo a uma amostra com permitividade complexa conhecida podemos determinar o factor de despolarização. Neste caso particular optou-se por uma amostra de politetrafluoretileno (PTFE), com as mesmas dimensões e forma das amostras a analisar [3].

Note-se no entanto que o método das pequenas perturbações é meramente aproximativo. Na realidade, as partes real e imaginária da permitividade complexa não são independentes, estando relacionadas uma com a outra pelas chamadas *relações de Kramers-Kronig* [33]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\varepsilon''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.76)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x\varepsilon'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (2.77)$$

em que ε_{∞} é a constante dieléctrica a frequência infinita.

As relações de Kramers-Kronig expressam o valor de $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ para um valor específico de frequência ω [47].

3. Apresentação e Discussão dos Resultados Experimentais

3.1. Equipamento de medida

3.1.1. Network Analyser

O Network Analyser, analisador de rede em português, mede as características de reflexão e transmissão de dispositivos e de redes, ou seja, mede os parâmetros S_{nm} , que são uma convenção utilizada para caracterizar a potência transmitida ou reflectida de um dado sinal. O índice n refere-se à porta do equipamento em teste onde o sinal está a emergir, e o índice m à porta do equipamento em teste onde o sinal incide. O parâmetro S_{nm} é uma relação de duas quantidades, a amplitude emitida S_m e a fase ϕ do sinal recebido em relação ao sinal emitido:

$$S_{nm} = S_m e^{-i\phi_n} \quad (3.1)$$

O sistema de medida do Network Analyser é composto por gerador de sinal, dispositivo separador de sinal, receptor e écran.

Uma das principais características do Network Analyser consiste no facto de permitir caracterizar completamente a direcção de propagação com uma simples ligação.

Neste caso, a recolha de dados experimentais foi feita com recurso aos Network Analyser HP 8753D e HP E8361A.

Estes equipamentos permitem medir os parâmetros S_{nm} , numa gama de frequências compreendidas entre 75 kHz e 6 GHz, e 10 MHz e 67 GHz, respectivamente.

Neste estudo a análise foi feita em transmissão, isto é, medindo S_{12} ou S_{21} .

Para cada medição foram ajustadas as frequências iniciais e finais da janela de frequência a estudar. O número de pontos de medida usado foi de 202, o que permite uma boa resolução para o cálculo da frequência de ressonância e factor de qualidade. A potência incidente utilizada foi de 1 mW.

Para cada medição, os dados foram transmitidos por GPIB para posterior análise.

Na figura 3.1 está representado o diagrama de blocos referente ao equipamento, programas e ficheiros empregues no controlo, aquisição e tratamento de dados [48].

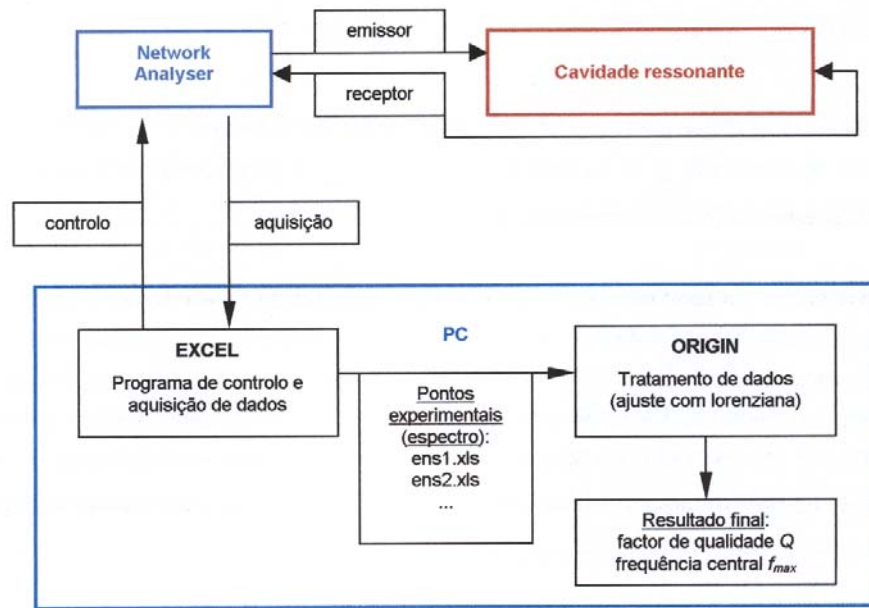


Figura 3.1 – Diagrama de blocos da montagem experimental usada [48].

3.1.2. LCR

A permitividade eléctrica de um material não é constante, sendo normalmente dependente da frequência. Este fenómeno está associado com a polarização dos dipolos eléctricos, que, por sua vez, depende da frequência de relaxação de cada material.

Um modelo simples consiste em considerar a amostra a estudar como constituída por uma resistência em paralelo com um condensador. A resistência é função da condutividade, isto é, pode relacionar-se com a parte imaginária da permitividade ε'' , e o condensador é função da constante dieléctrica, isto é, da parte real da permitividade ε' .

No presente estudo utilizaram-se amostras na forma de discos, com 5 mm de diâmetro e cerca de 1 mm de espessura. Tal geometria permite considerar que se trata de um condensador de placas paralelas. Assim, medindo directamente R e C, pode calcular-se facilmente ε' e ε'' , usando as expressões [49]

$$\varepsilon' = \frac{dC}{\varepsilon_0 A} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{R \omega \varepsilon_0 A} \quad (3.3)$$

em que d é a espessura da amostra e A a área dos eléctrodos.

Para efectuar estas medições, utilizou-se um medidor de impedâncias LCR HP 4285A, que permite variar a frequência entre 75 kHz e 30 MHz.

O LCR HP 4285A utiliza uma configuração com quatro terminais que permite realizar as medições de forma simples, estável e precisa.

A figura 3.2 ilustra este tipo de configuração.

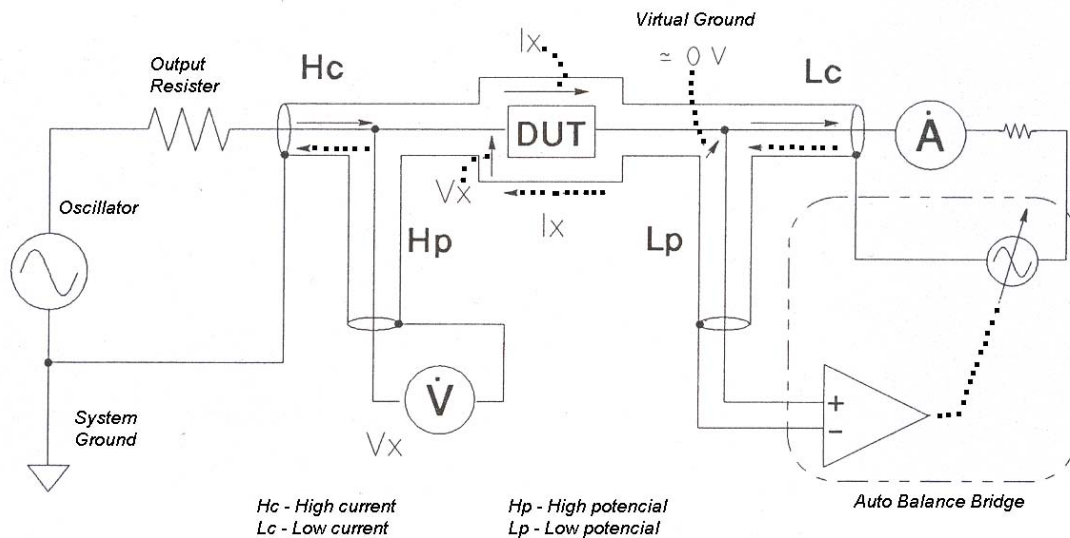


Figura 3.2 – Diagrama do princípio de funcionamento do LCR HP 4285A [50].

3.1.3. SEM e EDS

Na microscopia electrónica de varrimento (SEM) faz-se incidir um feixe de electrões sobre a amostra a analisar. A energia comunicada à amostra por esses electrões é suficiente para que localmente esta emita, por sua vez, electrões secundários.

As características dos electrões emitidos pela amostra traduzem um conjunto de características da zona de incidência dos electrões do feixe primário, tais como a estrutura e os detalhes topográficos. Fazendo deslocar o feixe de electrões ao longo da amostra (*varrimento*) e simultaneamente registando num computador a informação recolhida com auxílio de um detector de electrões secundários ou de um detector de electrões rectrodifundidos, correspondente a cada posição, é possível construir uma imagem da amostra fazendo o tratamento de toda essa informação [51].

Atendendo às suas características, o SEM consiste numa ferramenta muito útil para analisar a morfologia de polímeros.

A observação directa da superfície das amostras não requer uma preparação complexa.

A dimensão e geometria das amostras são limitadas pelas próprias características da câmara. No caso de materiais isoladores, situação que abrange os polímeros em estudo, é necessário um revestimento condutor, de modo a evitar que a amostra fique carregada electricamente, o que impediria a visualização da imagem.

Esse revestimento consistiu numa camada de carbono, de espessura compreendida entre os 5 nm e os 20 nm, aplicada na superfície do polímero por evaporação do carbono em vácuo [52].

Em conjunto com a análise de imagens é possível realizar a espectrometria de dispersão de energia, EDS, determinando a composição química aproximada de partículas, de regiões ou pontos de interesse.

A função do EDS é detectar, contar e distribuir, em classes de energia, os raios-x produzidos por uma pequena região da amostra seleccionada para análise. O aparelho de raios-x é ligado a um medidor automático dos ângulos de refacção, assim como das suas correspondentes intensidades.

Usando-se raios-x de comprimento de onda conhecido, consegue-se identificar os elementos que constituem a amostra, quando se comparam os valores obtidos com registos de substâncias conhecidas, que funcionam como padrão [53].

Estes estudos foram realizados no SEM existente no Departamento de Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, que possui como acessório um EDS que permite detectar a presença de elementos com número atómico superior a 4 [48].

3.2. Dimensionamento e caracterização das cavidades

3.2.1. Exemplo de dimensionamento da cavidade

Para efectuar as medições que conduziram à realização dos objectivos propostos para este trabalho, foram projectadas e construídas três cavidades ressonantes que permitem cobrir a zona de frequências de 2,45 a 12 GHz. Esta banda inclui a frequência de funcionamento dos fornos microondas, 2,45 GHz, e as frequências mais elevadas normalmente usadas em telecomunicações.

O dimensionamento de uma cavidade ressonante pode ser conseguido com recurso à expressão

$$f = \frac{1}{2\sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2}, \quad (3.2)$$

obtida a partir de (2.54), em que a , b e c são as dimensões da cavidade e m , n e p os modos, como se mostra na figura 3.3.

Para $b < a < c$, o modo TE_{101} tem a frequência de ressonância mais baixa e é referenciado como o modo ressonante dominante.

Atendendo a que $n = 0$, a expressão anterior reduz-se a

$$f = \frac{1}{2\sqrt{\mu\varepsilon}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2}, \quad (3.3)$$

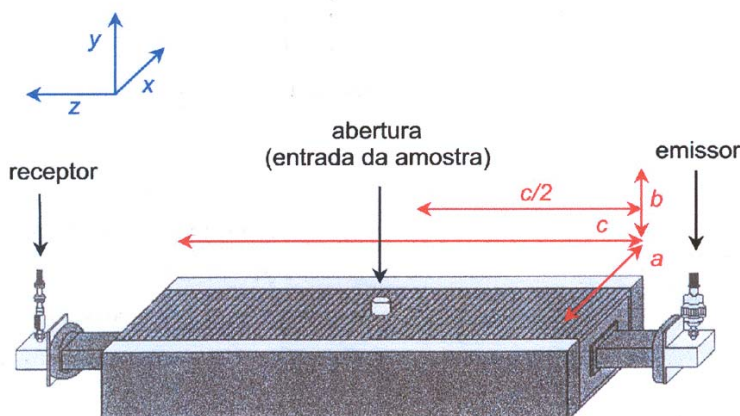
pelo que podemos concluir que a frequência de ressonância para o modo TE_{10p} depende apenas das propriedades do meio dieléctrico (μ e ε) e das dimensões a e c da cavidade. Dado que se pretende estudar materiais não magnéticos e a cavidade está, quase na sua totalidade, preenchida apenas com ar, podemos assumir que $1/2\sqrt{\mu\varepsilon} = 1,5 \times 10^8$ (SI).

Tendo o parâmetro “ a ” o valor de 47,5 mm, valor standard, pode facilmente determinar-se o valor do comprimento da cavidade.

Como vimos no capítulo anterior, a aplicação do Método das Pequenas Perturbações exige uma relação de compromisso entre o volume da cavidade (V) e o volume das amostras (v). Se por um lado o volume da cavidade deve ser muito superior ao volume da amostra, para garantir que $(\varepsilon' - 1)v \ll V$ e $\varepsilon'' \ll V$, por outro, a diferença entre os volumes referidos deve ser suficientemente pequena para que haja resolução e sensibilidade na medida, isto é, para que a perturbação seja mensurável. Optou-se pelo valor $p = 7$, que deveria obedecer às exigências pretendidas.

Sendo assim, foi obtido para o comprimento da cavidade $c = 270,85$ mm.

Nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 encontra-se representada a cavidade ressonante dimensionada e construída, satisfazendo a relação $b < a < c$.



$$\begin{cases} a = 47,5 \text{ mm} \\ b = 22,2 \text{ mm} \\ c = 270,85 \text{ mm} \end{cases}$$

Figura 3.3 – Esquema da cavidade ressonante rectangular de 5 GHz. Na posição $\frac{c}{2}$ encontra-se a abertura da cavidade, na qual são introduzidas os porta-amostras [48].



Figuras 3.4 e 3.5 – Cavidade ressonante rectangular de 5 GHz.

Na figura 3.6 apresenta-se o espectro de frequências para esta cavidade na gama [4,6; 6] GHz. Nela podem observar-se vários picos de ressonância.

Dado ter-se escolhido um valor ímpar para “p”, verifica-se um máximo para o campo eléctrico no interior da cavidade exactamente no seu centro. Por isso se abriu aí uma ranhura por onde entra o porta-amostras com o material a estudar, que deverá perturbar o valor desse campo. Assim, esta configuração apenas permite o estudo das propriedades eléctricas, sendo que, para o cálculo da permeabilidade magnética se exija uma abertura numa face perpendicular e num ponto onde se verifique um máximo do campo magnético, isto é, à distância de um quarto de comprimento de onda do anterior.

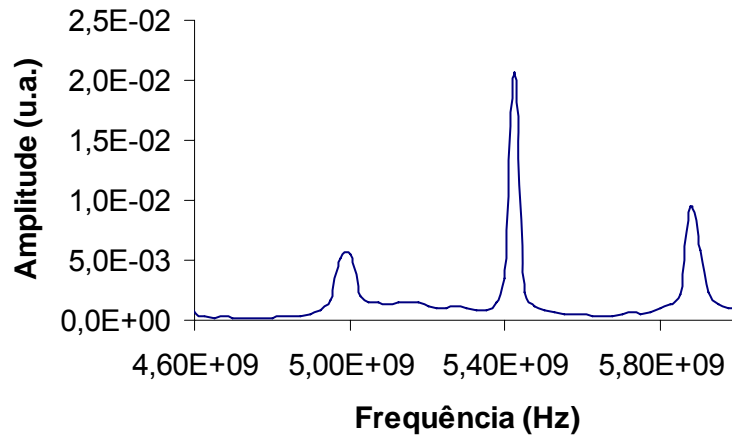


Figura 3.6 – Espectro da cavidade entre [4,00; 6,00] GHz.

As cavidades de 2,45 GHz e de 12 GHz, apresentadas nas figuras 3.7 e 3.8, respectivamente foram dimensionadas de forma análoga. É de salientar que esta última cavidade apresenta um modo fundamental a 9 GHz, e foi portanto dimensionada para esta frequência. Verificou-se no entanto, que o modo de excitação a 12 GHz apresentava um excelente factor de qualidade e era sensível à introdução de um material no interior da cavidade. Acresce-se ainda que a frequência utilizada é bastante interessante do ponto de vista de telecomunicações, razão porque foi adoptada como frequência de medida.



Figura 3.7 – Cavidade ressonante rectangular de 2,45 GHz.



Figura 3.8 – Cavidade ressonante rectangular de 12 GHz.

3.2.2. Escolha de íris e do modo de excitação

Uma vez que uma cavidade apresenta teoricamente uma infinidade de modos de ressonância, é possível ter-se um número infinito de frequências de ressonância.

Na prática, no entanto, apenas algumas frequências são de interesse. Para uma aplicação específica, na maior parte dos casos a cavidade é projectada e acoplada de maneira que um único modo ressonante seja excitado, geralmente o modo dominante. É preciso notar que só se pode gerar um campo na cavidade excitando um modo particular, o que é conseguido unicamente se a excitação possuir energia na frequência correspondente ao modo de interesse.

O modo de acoplamento depende fundamentalmente das configurações de campo no interior da cavidade para o modo desejado, e pode ser feito através de uma íris [54].

Na figura 3.9 apresentam-se dois pares de íris de diâmetros diferentes, cuja utilização permite a inserção de um campo eléctrico estacionário no interior da cavidade ressonante, satisfazendo as condições de fronteira.

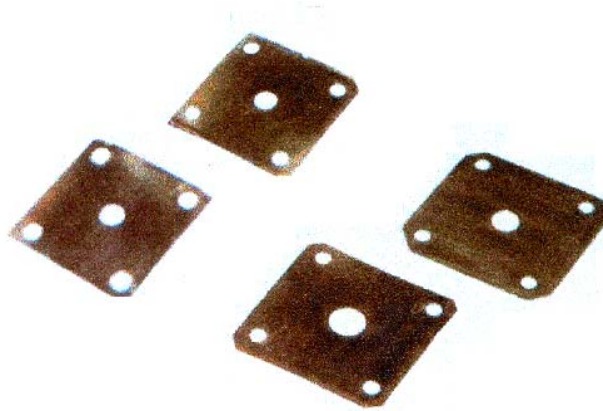


Figura 3.9 – Íris de diâmetros diferentes [48].

Foram testados dois pares íris com diâmetros diferentes. A íris A, com diâmetro 10 mm, e a íris B, com diâmetro 15 mm.

A recolha dos dados experimentais, tal como foi referido anteriormente, foi realizada em transmissão com recurso aos Network Analyser HP 8753D e HP E8361A.

O cálculo dos factores de qualidade e da frequência central foi feito através de um ajuste de uma curva lorentziana aos pontos experimentais obtidos para um dado pico de ressonância [48]. O programa utilizado para o ajuste da lorentziana foi o Origin, o qual fornece os valores da frequência do máximo do pico do ajuste e a largura a meia altura necessários para o cálculo do factor de qualidade Q.

Íris A

Na figura 3.10 apresenta-se o espectro de frequências para esta cavidade na gama [4,8; 5,6] GHz, utilizando a íris A no acoplamento. Nela podem observar-se dois picos de ressonância, que foram estudados individualmente.

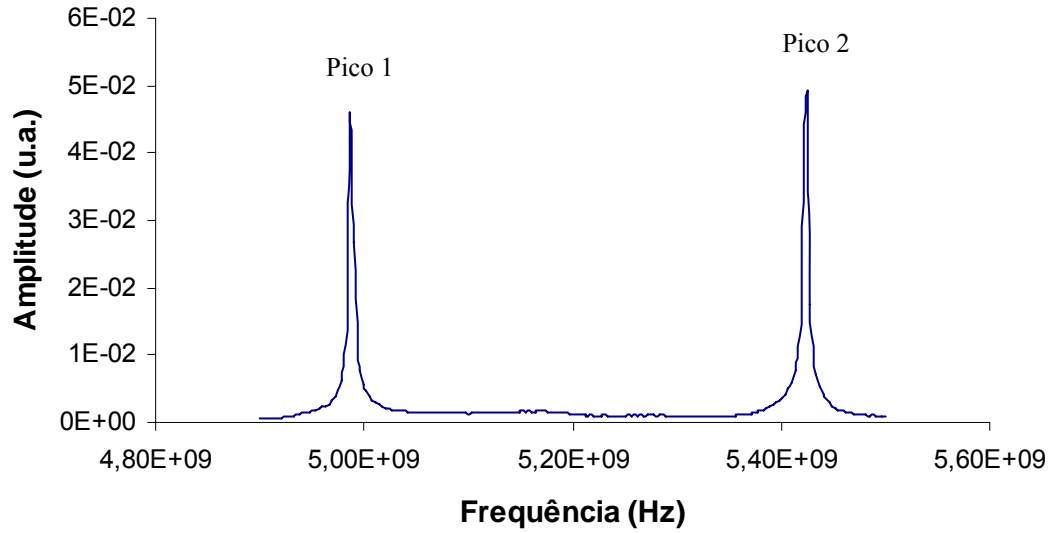


Figura 3.10 - Espectro da cavidade entre [4,80; 5,60] GHz.

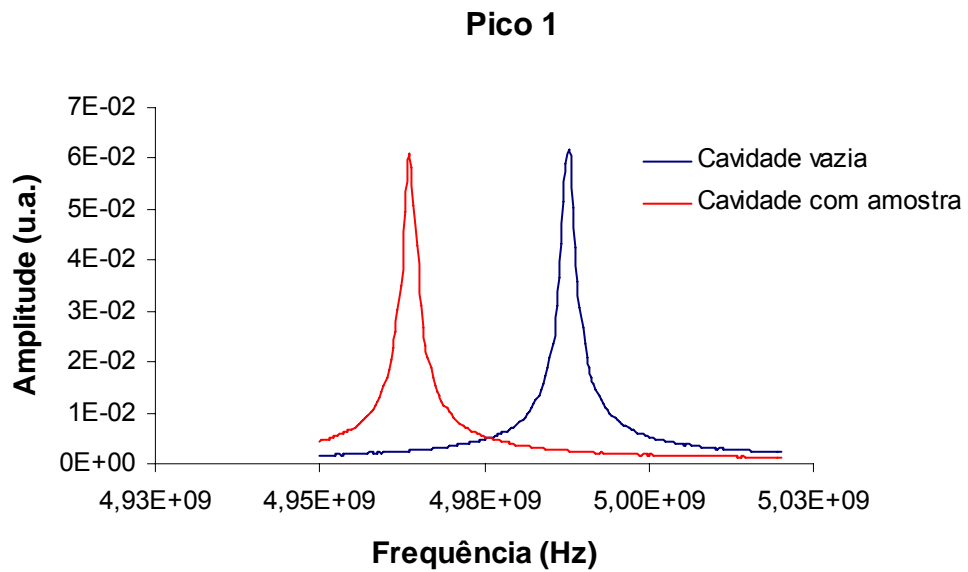


Figura 3.11 - Espectro do pico 1.

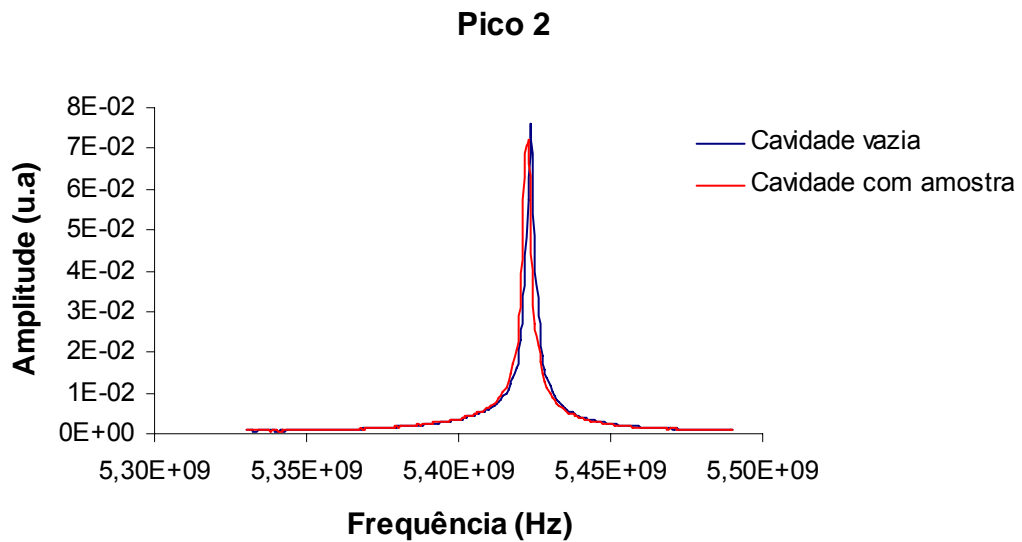


Figura 3.12 - Espectro do pico 2.

Na figura 3.11 pode observar-se a transmissão da cavidade, em vazio e com uma amostra de PTFE, para o pico 1. Nota-se uma clara perturbação, que se reflecte pela deslocação do pico de ressonância para frequências mais baixas. Contrariamente, o pico 2 não apresenta este comportamento, como se pode ver pela figura 3.12. Aqui, a inserção da amostra não provoca alteração da transmissão da cavidade.

Na tabela seguinte encontram-se resumidos os dados relativos aos dois picos de ressonância analisados, a frequência central e o factor de qualidade, referentes à íris A.

Tabela 3.1 – Factor de qualidade (Q) e frequência central (f) referentes à íris A

		Cavidade vazia	Cavidade com amostra
Pico 1	f (GHz)	4,989	4,965
	Q (10^3)	1,20	1,19
Pico 2	f (GHz)	5,424	5,424
	Q (10^3)	1,11	1,23

Analisando os valores dos factores de qualidade de cada um dos picos verifica-se que são muito próximos. Porém atendendo a que no pico 2 quase não se verificou perturbação aquando da inserção da amostra, este deixa de ser uma opção.

Íris B

O procedimento foi repetido na íntegra, utilizando agora a íris B. Na figura 3.13 encontram-se os dois picos de ressonância obtidos na gama [4,8; 5,6] GHz.

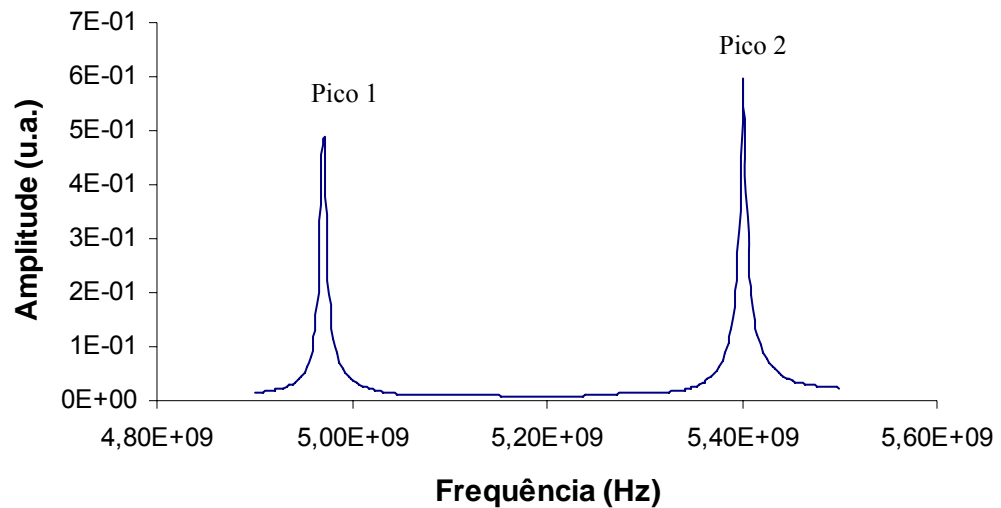


Figura 3.13 - Espectro da cavidade entre [4,80; 5,60] GHz.

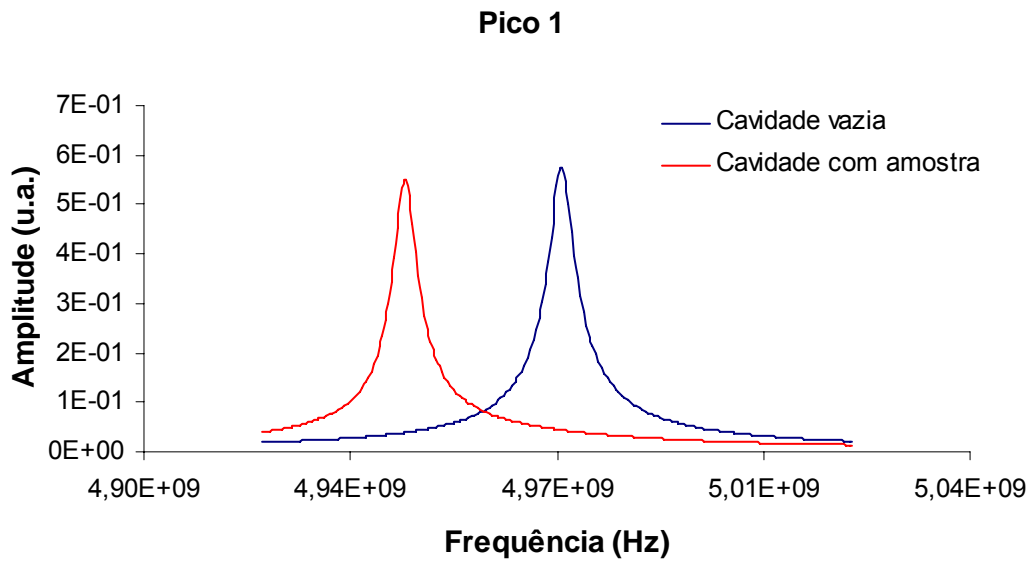


Figura 3.14 - Espectro do pico 1.

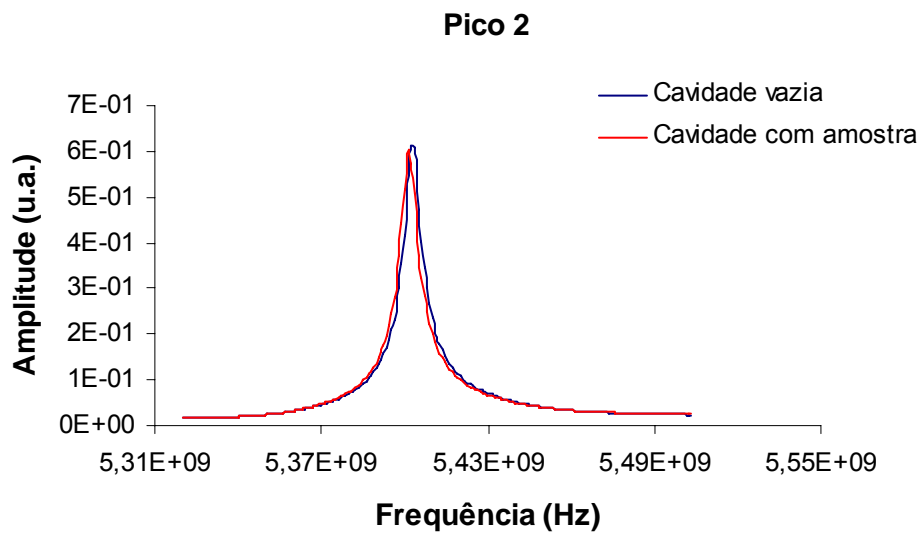


Figura 3.15 - Espectro do pico 2.

Analisando as figuras 3.14 e 3.15 verifica-se que a inserção da amostra, à semelhança do que sucedeu com a íris A, praticamente não origina perturbação no pico 2.

Na tabela seguinte encontram-se resumidos os dados relativos aos dois picos de ressonância analisados, a frequência central e o factor de qualidade, referentes à íris B.

Tabela 3.2 – Factor de qualidade (Q) e frequência central (f) referentes à íris B

		Cavidade vazia	Cavidade com amostra
Pico 1	f (GHz)	4,972	4,946
	Q (10^2)	6,02	6,57
Pico 2	f (GHz)	5,403	5,402
	Q (10^2)	5,04	4,79

Confrontando os valores tabelados e os gráficos obtidos para cada uma das íris, e relembando que relativamente ao pico 2 a perturbação do campo eléctrico para qualquer uma delas é praticamente imensurável, seleccionou-se a íris A, uma vez que o factor de qualidade é significativamente superior.

Para as restantes cavidades (2,45 GHz e 12 GHz) procedeu-se de forma análoga.

3.2.3. Transições

A introdução da onda electromagnética de microondas é feita utilizando um cabo coaxial blindado com uma terminação com uma ficha tipo N ou SMA. A blindagem evita que campos eléctricos externos possam perturbar a excitação da cavidade ressonante. Para fazer o acoplamento entre aquele cabo e o interior da cavidade, é utilizada uma transição com dimensões bastante precisas, promovendo assim a adaptação de impedâncias [55]. Este facto pode ser confirmado usando o Network Analyser em modo de reflexão, medindo os parâmetros S_{11} ou S_{22} . Na figura 3.16 mostram-se duas dessas transições.

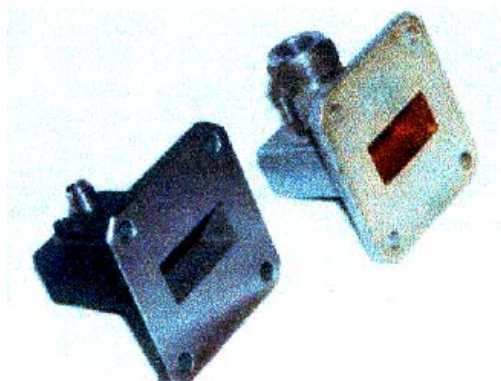


Figura 3.16 – Várias transições com terminais SMA e tipo N [48].

3.2.4. Estudo da linearidade das cavidades

Com o objectivo de estudar a linearidade de uma cavidade ressonante, são inseridos no interior de um porta amostras cilíndrico de PTFE microtubos de vidro com volumes de 0,5, 1, 2, 3 e 5 μl , cheios de água.

Este procedimento é necessário para verificar a possibilidade de utilização da teoria das pequenas perturbações.

O porta amostras deve ficar fixo no interior da cavidade ressonante à distância $c/2$ da íris emissora, isto é, no centro da cavidade, e com o eixo do diâmetro interno paralelo ao eixo OY da cavidade.

Para cada sinal de transmissão obtido de cada microtubo, vazio e com água no seu interior, foi calculado o respectivo factor de qualidade (Q_0 e Q_i) através da expressão (2.63), bem como as frequências centrais dos picos (f_0 e f_i).

Na tabela 3.3 resumem-se as características geométricas dos microtubos.

Tabela 3.3 – Caracterização geométrica dos microtubos

Microtubo (μl)	Diâmetro externo (mm)	Altura (mm)
0,5	0,60	32,0
1	0,68	32,0
2	0,74	32,0
3	0,87	32,0
5	0,94	32,0

3.2.4.1. Cavidade de 2,45 GHz

A figura 3.17 mostra a resposta em frequência da cavidade de 2,45 GHz com diferentes microtubos de vidro vazios.

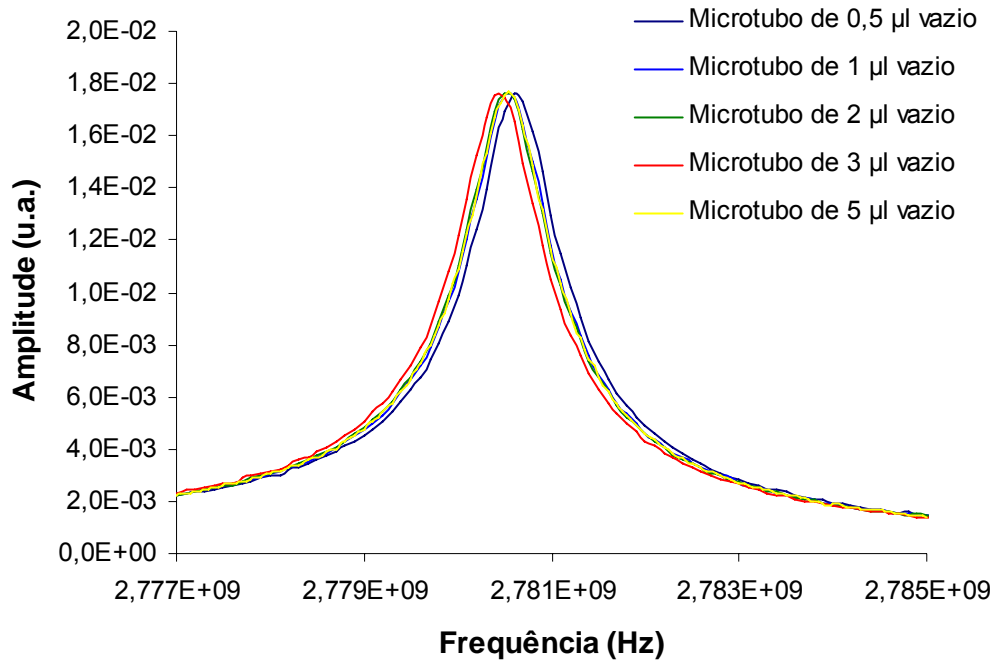


Figura 3.17 - Espectro dos microtubos de vidro vazios.

Uma vez que os microtubos são de vidro com baixas perdas dieléctricas [48] e pequeno volume, as perturbações observadas são bastante pequenas.

Na figura 3.18 encontram-se representadas as diferentes perturbações do modo ressonante para cada microtubo cheio de água destilada. Como seria de esperar as maiores variações na amplitude do sinal e deslocamento da frequência central verificam-se para os microtubos que contêm maiores volumes de água.

Na tabela 3.4 encontram-se os valores dos factores de qualidade e frequências centrais obtidos para os diversos microtubos vazios e com água destilada.

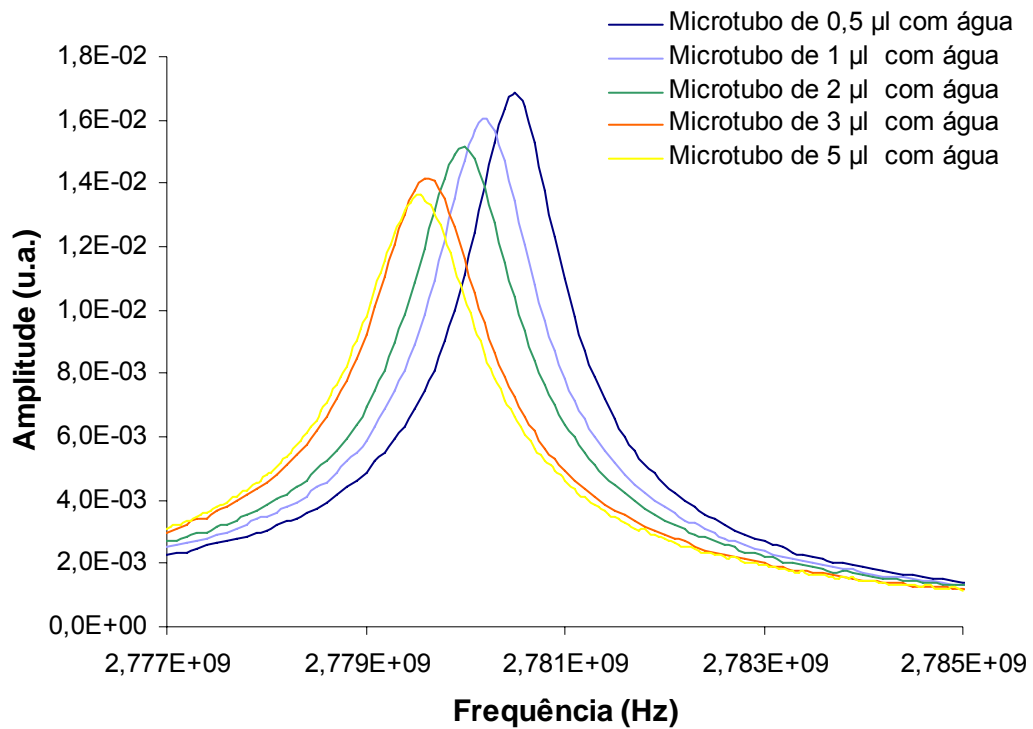


Figura 3.18 - Espectro dos microtubos de vidro com água.

Tabela 3.4 – Valores do factor de qualidade (Q) e frequência central (f) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais da água e valores calculados para

$$\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \text{ e } \frac{f_0 - f}{f_0}$$

$V(\mu\text{l})$	Q_l (10^3)	f_l (GHz)	Q_0 (10^3)	f_0 (GHz)	$\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}$ (10^{-4})	$\frac{f_0 - f_l}{f_0}$ (10^{-4})
0,5	1,69	2,7806	1,77	2,7806	0,244	0,359

1	1,62	2,7802	1,76	2,7805	0,514	1,43
2	1,52	2,7800	1,77	2,7805	0,895	1,79
3	1,42	2,7796	1,76	2,7804	1,37	2,87
5	1,51	2,7795	1,97	2,7805	1,52	3,23

Nas figuras 3.19 e 3.20 encontra-se a distribuição de pontos dos pares de valores $(\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}, v)$ e $(\frac{f_0 - f_i}{f_0}, v)$, respectivamente.

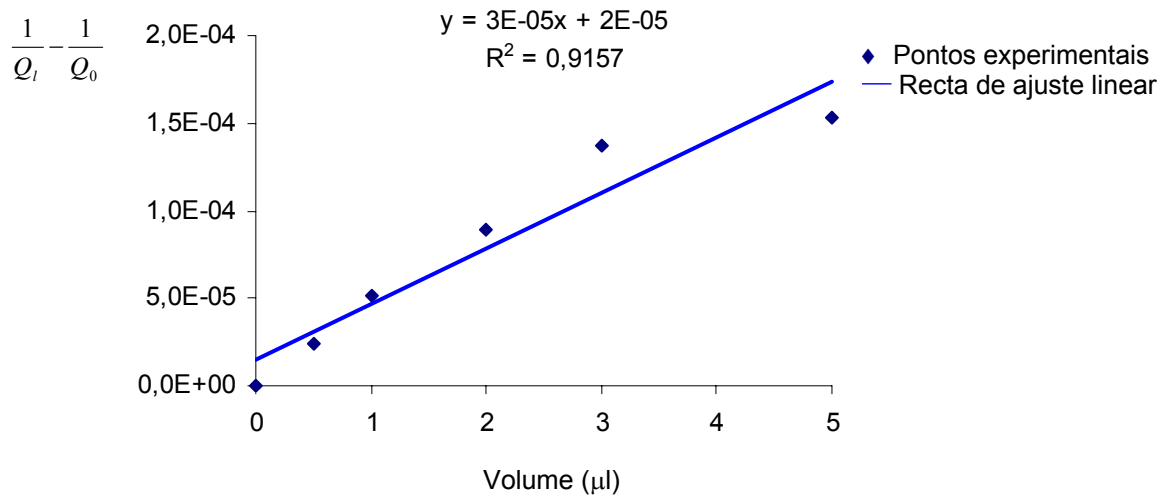


Figura 3.19 - Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $(\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}, v)$ referentes à água.

Volume (µl)

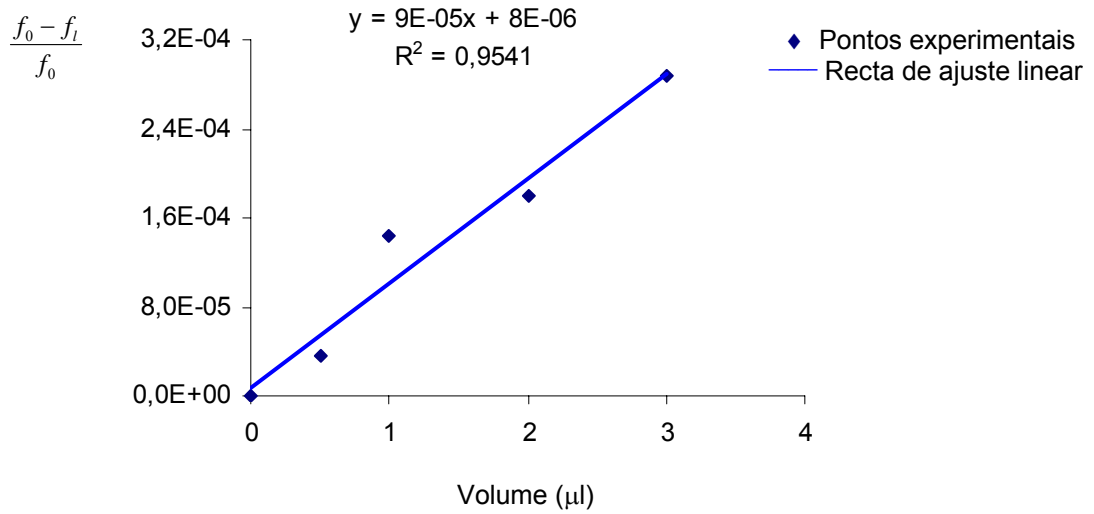


Figura 3.20 - Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, v\right)$ referentes à água.

As equações da recta do ajuste linear aos pontos das figuras 3.19 e 3.20 são dadas pelas expressões (3.6) e (3.7):

$$\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0} = 3 \times 10^{-5} v + 2 \times 10^{-5} \quad (3.6)$$

$$\frac{f_0 - f_l}{f_0} = 9 \times 10^{-5} v + 8 \times 10^{-6} \quad (3.7)$$

Os intervalos de confiança são de $r = 0,9568$ para (3.6) e $r = 0,9767$ para (3.7), o que mostra linearidade entre o volume v de água no interior da cavidade e a variação do inverso do factor de qualidade $\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}$, bem como entre o volume e $\frac{f_0 - f_l}{f_0}$.

Como era esperado, o vidro, que se apresenta como fonte de perdas muito pequenas, não introduz, na prática, um factor de erro que possa ser levado em linha de conta para os resultados das equações (3.6) e (3.7) [48].

3.2.4.2. Cavidade de 5 GHz

No seguimento do estudo da linearidade das cavidades ressonantes, foram obtidos, para a cavidade de 5 GHz, os resultados expressos na tabela e gráficos que se seguem.

Na figura 3.21 encontram-se representadas as diferentes perturbações do modo ressonante para cada microtubo cheio de água destilada. Como seria de esperar, à semelhança do que se verificou para a cavidade de 2,45 GHz, as maiores variações na amplitude do sinal e deslocamento da frequência central verificam-se para os microtubos que contêm maiores volumes de água.

Na tabela 3.5 encontram-se os valores dos factores de qualidade e frequências centrais obtidos para os diversos microtubos vazios e com água destilada.

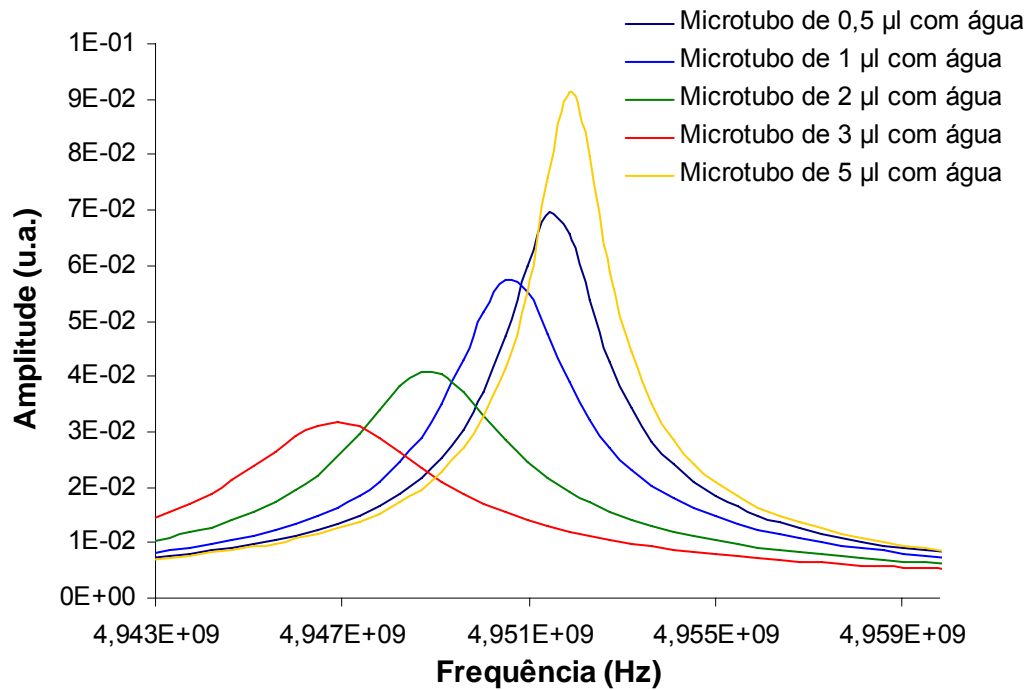


Figura 3.21 - Espectro dos microtubos de vidro com água.

Tabela 3.5 – Valores do factor de qualidade (Q) e frequência central (f) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais da água e valores calculados para

$$\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0} \text{ e } \frac{f_0 - f_i}{f_0}$$

$V (\mu\text{l})$	Q_l (10^3)	f_l (GHz)	Q_0 (10^3)	f_0 (GHz)	$\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}$ (10^{-4})	$\frac{f_0 - f_l}{f_0}$ (10^{-4})
0,5	1,28	4,9527	1,88	4,9533	2,44	1,21
1	1,05	4,9521	1,68	4,9534	3,55	2,62
2	0,776	4,9507	1,66	4,9534	6,86	6,86
3	0,658	4,9485	1,48	4,9529	8,46	8,88
5	1,78	4,9528	1,66	4,9529	0,407	0,201

Nas figuras 3.22 e 3.23 encontra-se a distribuição de pontos dos pares de valores $(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, v)$ e $(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, v)$, respectivamente.

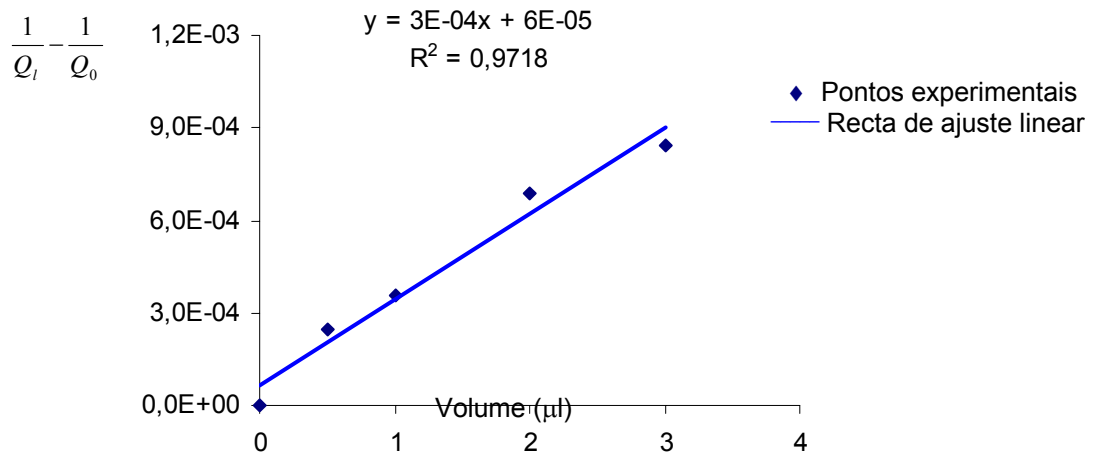


Figura 3.22 - Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, v)$ referentes à água.

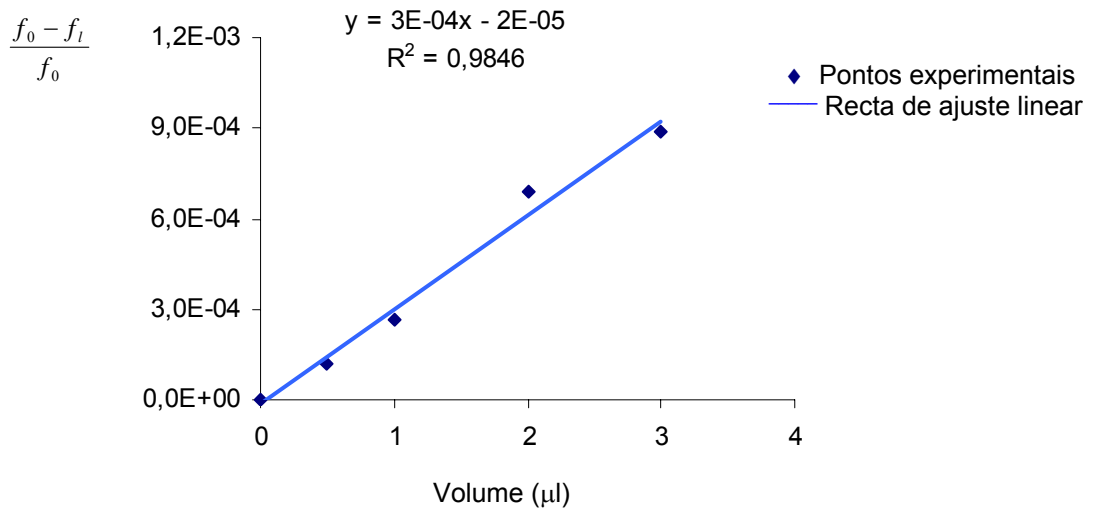


Figura 3.23 - Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, v\right)$ referentes à água.

As equações da recta do ajuste linear aos pontos das figuras 3.22 e 3.23 são dadas pelas expressões (3.8) e (3.9):

$$\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0} = 3 \times 10^{-4} v + 6 \times 10^{-5} \quad (3.8)$$

$$\frac{f_0 - f_l}{f_0} = 3 \times 10^{-4} v + 2 \times 10^{-5} \quad (3.9)$$

Os intervalos de confiança são de $r = 0,9857$ para (3.8) e $r = 0,9922$ para (3.9), o que mostra linearidade entre o volume v de água no interior da cavidade e a variação do inverso do factor de qualidade $\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}$, bem como entre o volume e $\frac{f_0 - f_l}{f_0}$.

3.2.4.3. Cavidade de 12 GHz

Na continuidade do estudo da linearidade das cavidades ressonantes, foram obtidos, para a cavidade de 12 GHz, os resultados expressos na tabela e gráficos que se seguem.

Na figura 3.24 encontram-se representadas as diferentes perturbações do modo ressonante para cada microtubo cheio de água destilada. Como seria de esperar, à semelhança do que se verificou para as cavidades de 2,45 e 5 GHz, as maiores variações na amplitude do sinal e deslocamento da frequência central verificam-se para os microtubos que contêm maiores volumes de água.

Na tabela 3.6 encontram-se os valores dos factores de qualidade e frequências centrais obtidos para os diversos microtubos vazios e com água destilada.

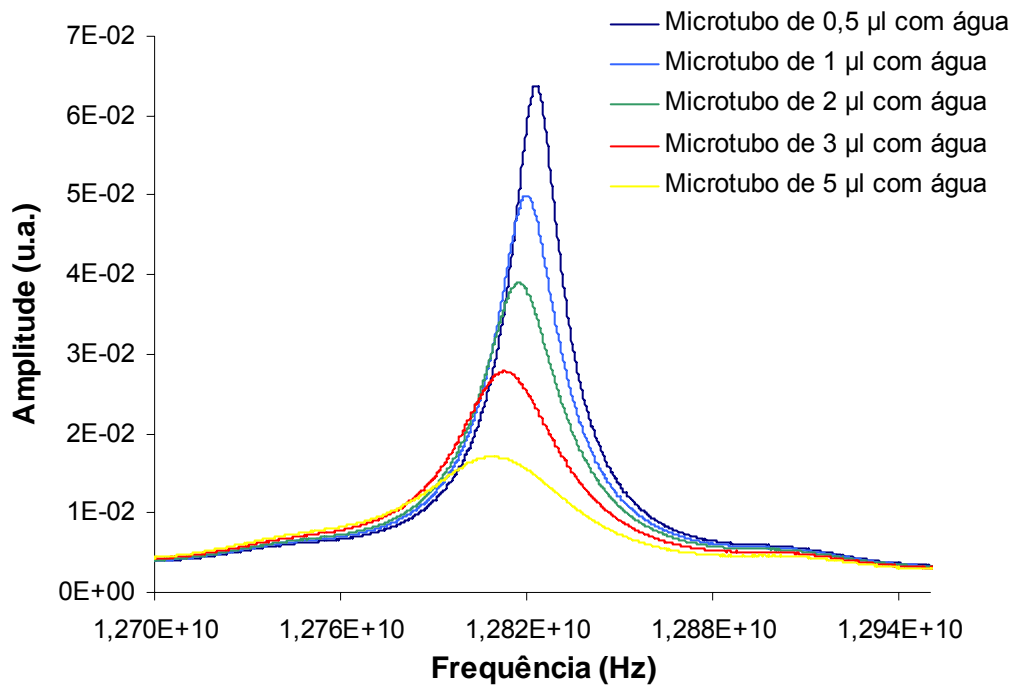


Figura 3.24 - Espectro dos microtubos de vidro com água.

Tabela 3.6 – Valores do factor de qualidade (Q) e frequência central (f) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais da água e valores calculados para

$$\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0} \approx \frac{f_0 - f_i}{f_0}$$

$V (\mu\text{l})$	Q_l (10^2)	f_l (GHz)	Q_0 (10^2)	f_0 (GHz)	$\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}$ (10^{-3})	$\frac{f_0 - f_l}{f_0}$ (10^{-3})
0,5	5,39	12,823	7,50	12,825	0,520	0,148
1	4,50	12,820	6,99	12,823	0,791	0,256
2	3,77	12,817	6,56	12,824	1,12	0,533
3	2,91	12,809	6,05	12,823	1,78	1,11
5	1,92	12,809	5,10	12,821	3,22	0,982

Nas figuras 3.25 e 3.26 encontra-se a distribuição de pontos dos pares de valores $(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, v)$ e $(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, v)$, respectivamente.

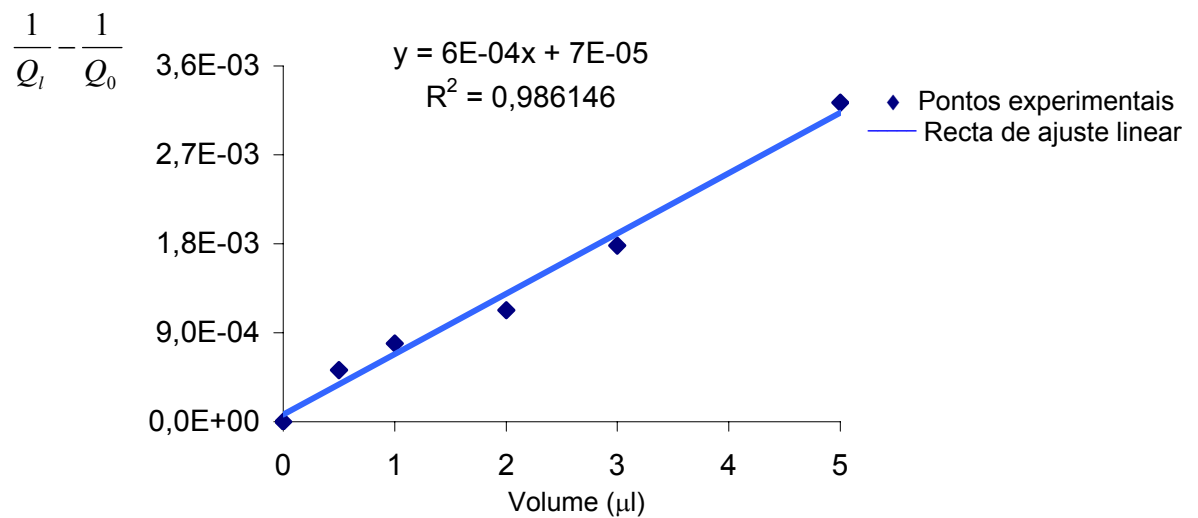
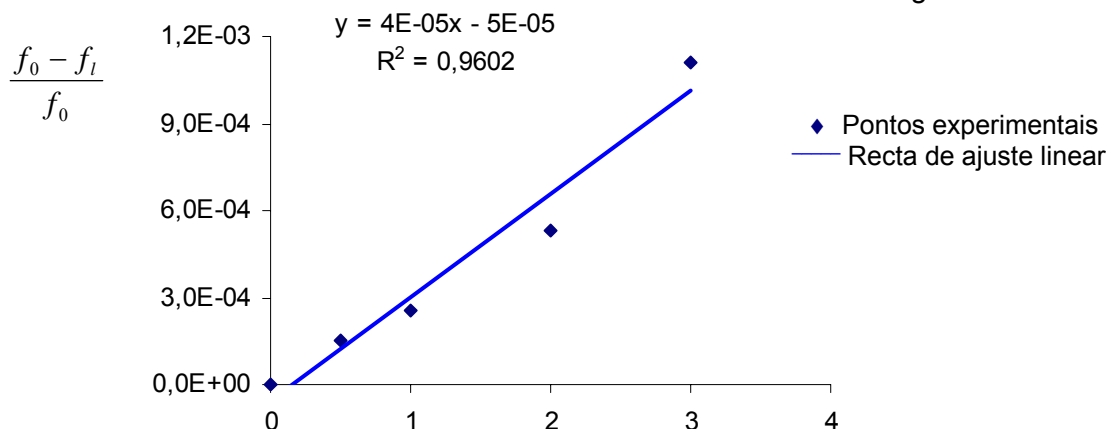


Figura 3.25 - Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $(\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}, v)$ referentes à água.



Volume (μl)

Figura 3.26 - Recta linear de ajuste aos pontos experimentais $\left(\frac{f_0 - f_l}{f_0}, \nu\right)$ referentes à água.

As equações da recta do ajuste linear aos pontos das figuras 3.25 e 3.26 são dadas pelas expressões (3.10) e (3.11):

$$\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0} = 6 \times 10^{-4} \nu + 7 \times 10^{-5} \quad (3.10)$$

$$\frac{f_0 - f_l}{f_0} = 4 \times 10^{-4} \nu + 5 \times 10^{-5} \quad (3.11)$$

Os intervalos de confiança são de $r = 0,9930$ para (3.10) e $r = 0,9799$ para (3.11), o que mostra, mais uma vez, linearidade entre o volume ν de água no interior da cavidade e a variação do inverso do factor de qualidade $\frac{1}{Q_l} - \frac{1}{Q_0}$, bem como entre o volume e $\frac{f_0 - f_l}{f_0}$.

3.2.5. Porta amostras

As medidas mais precisas são obtidas quando o campo eléctrico \vec{E} , correspondente à cavidade vazia, é paralelo à superfície da amostra [45].

Uma forma de satisfazer as condições atrás mencionadas consiste em optar por um porta amostras cilíndrico, de pequenas dimensões, cuja representação esquemática se pode ver na figura 3.27.

Atendendo a que o campo eléctrico é mais intenso no centro da cavidade, o porta amostras deve ser concebido de forma que a amostra fique posicionada no centro da cavidade ressonante.

Com este procedimento será possível estudar amostras cilíndricas de pequena altura, bem como amostras com constantes dieléctricas relativamente baixas [45].

No que respeita à selecção do material para a construção do porta amostras, este deve possuir baixas perdas para não baixar significativamente o factor de qualidade da cavidade. Atendendo a estes factores, a escolha recaiu sobre o PTFE.

O PTFE (politetrafluoroetileno), mais conhecido por teflon, é um polímero sintético de moléculas longas com uma coluna vertebral de átomos de carbono cercados por átomos de flúor ($(-CF_2-CF_2-)_n$). O PTFE é quimicamente inerte devido aos fortes laços inter-atómicos entre o carbono e o flúor. Tem um ponto de fusão elevado (327°C). É usado em isolantes eléctricos, uma vez que as suas características dieléctricas são independentes da temperatura e da frequência [56].



Figura 3.27 – Esquema de um porta amostras em corte longitudinal.

3.2.6. Resumo das características

Na tabela seguinte apresentam-se resumidas as características de cada uma das cavidades ressonantes.

Tabela 3.7 – Resumo das características das cavidades ressonantes

	2,45 GHz	5 GHz	12 GHz
a (mm)	86,35	47,50	25
b (mm)	43,23	22,20	12
c (mm)	340,50	270,85	340
f_0 (GHz)	2,783	4,967	12,871
Q (10^3)	1,89	1,71	1,05
Modo de ressonância	TE ₁₀	TE ₁₀	Não fundamental
r (linearidade Δf)	0,9767	0,9922	0,9799
r (linearidade $\Delta(1/Q)$)	0,9568	0,9857	0,9930

3.3. Medidas em diferentes polímeros com percentagem constante de "negro de fumo"

3.3.1. Amostras

Uma vez concluído o estudo da linearidade das cavidades, deu-se início ao estudo dos diferentes polímeros, ABS, PP e PBT. Tratam-se de materiais que, à partida, poderiam satisfazer a obtenção dos resultados pretendidos. Qualquer um deles contém na sua constituição 15 % de fibra de vidro, o que lhe confere boas propriedades mecânicas, em termos de dureza e rigidez.

A coloração negra, pretendida por questões estéticas, é conferida com a introdução de 1,5 % de partículas de "negro de fumo", de referência GP-806 da empresa Colengal. Estes pigmentos, com elevado grau de pureza, possuem características para serem incorporados em matérias-primas destinadas a estarem em contacto com géneros alimentícios. São ainda resistentes a temperaturas até 400 °C.

As amostras possuem forma cilíndrica, com 0,8 e 1 mm de diâmetro, e 3 e 5 mm de altura.

3.3.2. Medidas a 2,45 GHz

A figura 3.28 mostra a resposta em frequência da cavidade de 2,45 GHz com as diferentes amostras de polímeros. Note-se que, para cada amostra foi efectuado um conjunto de 5 medidas, no sentido de minimizar o erro. A cavidade com o porta amostras é, em termos práticos e definitivos, considerada como cavidade vazia, aos quais estão associados Q_0 e f_0 .

O PTFE (teflon) foi aqui utilizado como padrão, o que permite calcular o factor de despolarização K das expressões (2.72) e (2.73), conhecendo o valor de ϵ' daquele material [57].

Este material tem propriedades tais que, as variações verificadas na frequência de ressonância e factor de qualidade sejam mensuráveis, mas não demasiado elevadas que provoquem distorções do campo e que não se possam considerar negligenciáveis [58].

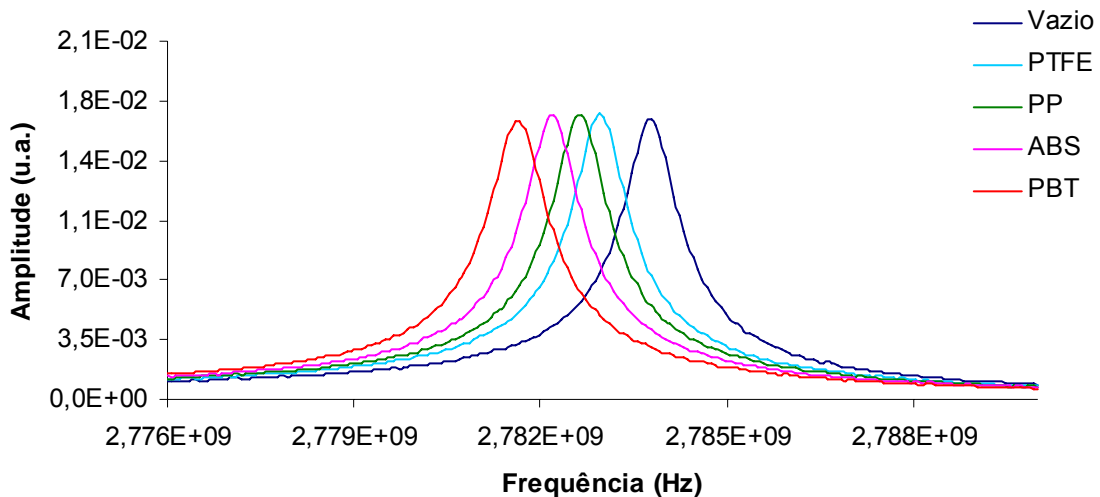


Figura 3.28 - Espectro das amostras.

Analisando o gráfico 3.28 verifica-se que o maior deslocamento da frequência central ocorre para o PBT, seguindo-se o ABS e por fim o PP.

Podemos desde já constatar que o PBT é o material que possui valores mais elevados para ϵ' .

Na tabela 3.8 encontram-se os valores da frequência central (f) e da largura à meia altura ($\Delta f_{h/2}$) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais.

Tabela 3.8 – Valores da frequência central (f) e da largura à meia altura ($\Delta f_{h/2}$) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais.

	Cavidade vazia	PTFE	PP	PBT	ABS
f (GHz)	2,783	2,782	2,782	2,781	2,782
$\Delta f_{H/2}$ (MHz)	1,469	1,477	1,498	1,587	1,531

Na tabela 3.9 encontram-se os valores calculados do factor de qualidade (Q), com recurso à expressão (2.63), assim como as quantidades $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$.

Confrontando os valores de $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ tabelados com o gráfico da figura 3.19, verifica-se que todos eles se encontram numa zona linear. Relativamente às quantidades $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$, confrontadas com o gráfico 3.20, constata-se que, apesar de nem todas se encontrarem numa zona linear, estão ainda bastante próximas desta. Assim sendo, é legítimo utilizar o método das pequenas perturbações para calcular os valores da permitividade complexa.

Tabela 3.9 – Valores calculados do factor de qualidade (Q), $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$

Cavidade vazia	PTFE	PP	PBT	ABS
----------------	------	----	-----	-----

$Q (10^3)$	1,89	1,88	1,85	1,75	1,81
$\frac{f_0 - f_i}{f_0} (10^{-4})$	0	3,23	4,31	7,90	5,74
$\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0} (10^{-5})$	0	0,297	1,04	4,26	2,24

Recorrendo às expressões teóricas (2.72) e (2.73), e ao valor $\varepsilon' = 2,1$, tabelado para o PTFE [33], foram calculados os valores de ε' e ε'' para cada um dos polímeros estudados. Esses valores são apresentados na tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Valores calculados de ε' e ε'' , e erros associados.

	PP	ABS	PBT
$\varepsilon' (\text{abs})$	$2,46 \pm 0,10$	$2,95 \pm 0,10$	$3,68 \pm 0,10$
$\varepsilon'' (\text{abs})$	$0,017 \pm 0,003$	$0,038 \pm 0,003$	$0,072 \pm 0,003$

Pode observar-se que o PBT possui o maior valor de ϵ' e de ϵ'' . No entanto, este último valor continua a ser muito baixo, e portanto, não deverá haver aquecimento do material quando irradiado com um feixe de microondas.

Os valores obtidos para o erro, como o maior desvio relativamente à média verificado para as cinco medições, mostra a fiabilidade do método utilizado.

3.3.3. Medidas a 5 GHz

No seguimento do estudo dos polímeros seleccionados, foi obtido o gráfico apresentado na figura 3.29, que mostra a resposta em frequência da cavidade de 5 GHz com as diferentes amostras.

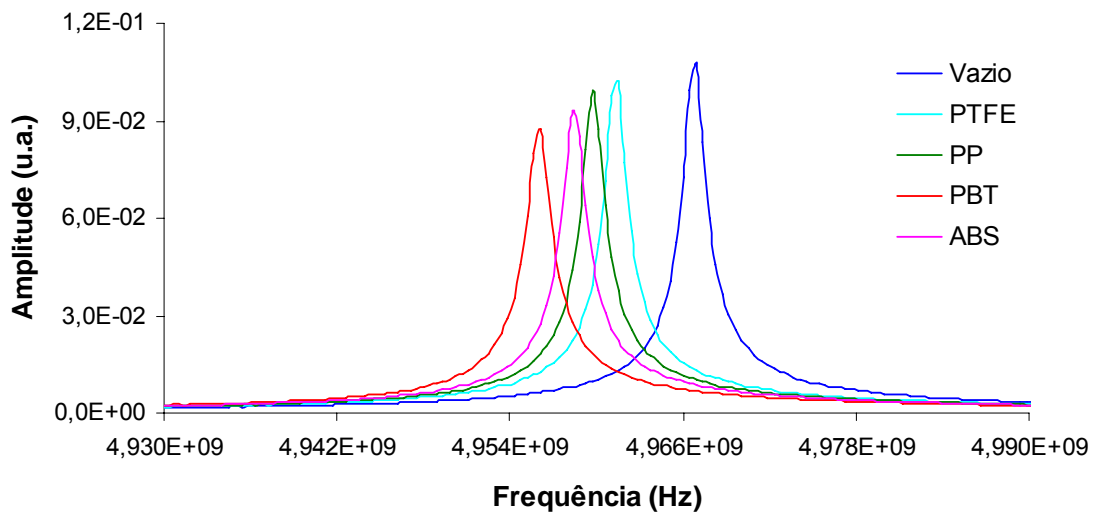


Figura 3.29 - Espectro das amostras.

Analisando a figura 3.29 verifica-se que o maior deslocamento da frequência central ocorre para o PBT, seguindo-se o ABS e por fim o PP, à semelhança do que sucedeu com a cavidade de 2,45 GHz. Também para esta frequência se verifica que o PBT apresenta os valores mais elevados para ϵ' , e o PP os valores mais baixos.

Na tabela 3.11 encontram-se os valores da frequência central (f) e da largura à meia altura ($\Delta f_{h/2}$) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais.

Tabela 3.11 – Valores da frequência central (f) e da largura à meia altura ($\Delta f_{h/2}$) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais.

	Porta amostra	PTFE	PP	ABS	PBT
f (GHz)	4,967	4,962	4,960	4,959	4,957
$\Delta f_{h/2}$ (MHz)	2,890	3,285	2,832	3,273	3,296

Na tabela 3.12 encontram-se os valores calculados do factor de qualidade (Q), com recurso à expressão (2.63), assim como as quantidades $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$.

Confrontando os valores de $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ tabelados com o gráfico da figura 3.22, verifica-se que todos eles se encontram numa zona linear. Relativamente às quantidades $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$, confrontadas com o gráfico 3.23, constata-se que, tal como sucedeu com a cavidade de 2,45 GHz, apesar de nem todas se encontrarem numa zona linear, estão ainda bastante próximas desta.

Tabela 3.12 – Valores calculados do factor de qualidade (Q), $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$

	Cavidade vazia	PTFE	PP	ABS	PBT
Q (10^3)	1,71	1,51	1,75	1,51	1,50
$\frac{f_0 - f_i}{f_0}$ (10^{-3})	0	1,04	1,40	1,67	2,11
$\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ (10^{-5})	0	8,03	1,07	7,82	8,31

Recorrendo às expressões teóricas (2.72) e (2.73), e ao valor $\epsilon' = 2,1$, tabelado para o PTFE, foram calculados os valores de ϵ' e ϵ'' para cada um dos polímeros estudados. Esses valores são apresentados na tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Valores calculados de ϵ' e ϵ'' , e erros associados

	PP	ABS	PBT
$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$2,45 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,04$	$3,21 \pm 0,01$
$\langle \epsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$0,008 \pm 0,003$	$0,030 \pm 0,010$	$0,038 \pm 0,005$

Também para esta frequência se confirma que os valores da permitividade complexa são mais elevados para o PBT e mais baixos para o PP. Note-se ainda que o erro é semelhante ao estimado para a cavidade de 2,45 GHz

3.3.4. Medidas a 12 GHz

O estudo destes polímeros reforçados com fibra de vidro e contendo uma percentagem fixa de negro de fumo, foi concluída com a cavidade de 12 GHz. A figura 3.30, mostra a resposta em frequência dessa cavidade para as diferentes amostras.

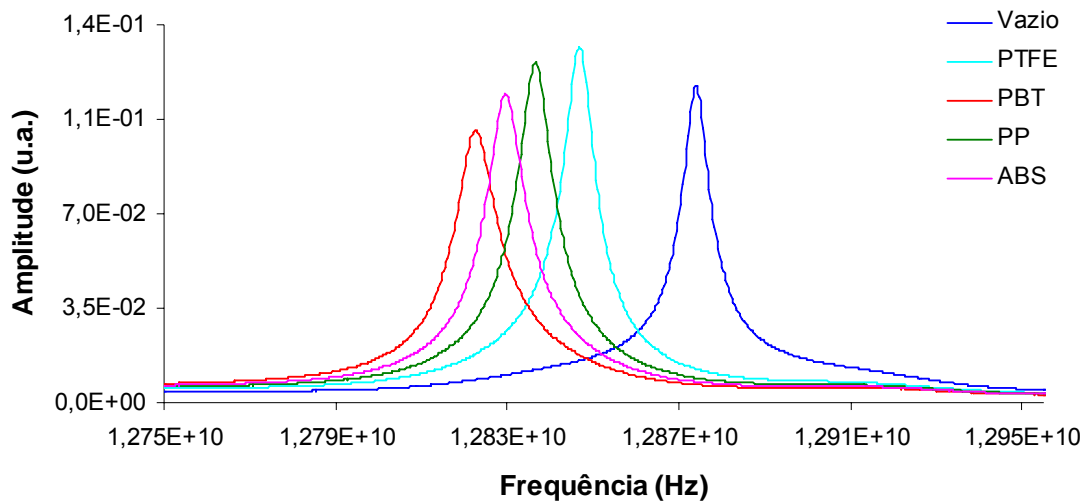


Figura 3.30 - Espectro das amostras.

Analisando a figura 3.30 verifica-se que o maior deslocamento da frequência central ocorre para o PBT, seguindo-se o ABS e por fim o PP, à semelhança do que sucedeu com as cavidades anteriores, confirmando-se a tendência já observada.

Na tabela 3.14 encontram-se os valores da frequência central (f) e da largura à meia altura ($\Delta f_{h/2}$) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais.

Tabela 3.14 – Valores da frequência central (f) e da largura à meia altura ($\Delta f_{h/2}$) obtidos com ajuste da curva lorenziana aos pontos experimentais

	Cavidade				
	vazia	PTFE	PP	ABS	PBT
f (GHz)	12,871	12,843	12,835	12,828	12,814
$\Delta f_{h/2}$ (MHz)	12,805	13,628	14,113	15,091	18,301

Na tabela 3.15 encontram-se os valores calculados do factor de qualidade (Q), com recurso à expressão (2.63), assim como as quantidades $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$.

Confrontando os valores de $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ tabelados com o gráfico da figura 3.25, verifica-se que todos eles se encontram numa zona linear. Relativamente às quantidades $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$, confrontadas com o gráfico 3.26, constata-se que, tal como sucedeu com as cavidades de 2,45 e 5 GHz, apesar de nem todas se encontrarem numa zona linear, estão ainda bastante próximas desta.

Tabela 3.15 – Valores calculados do factor de qualidade (Q), $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$

	Cavidade vazia	PTFE	PP	ABS	PBT
Q (10 ²)	10,05	9,42	9,09	8,50	7,00
$\frac{f_0 - f_i}{f_0}$ (10 ⁻³)	0	2,17	2,79	3,34	4,42
$\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ (10 ⁻⁴)	0	0,662	1,04	1,81	4,33

Usando novamente as expressões teóricas (2.72) e (2.73), e o valor tabelado para o PTFE, foram calculados os valores de ϵ' e ϵ'' para cada um dos polímeros estudados, que são apresentados na tabela 3.16.

Tabela 3.16 – Valores calculados de ϵ' e ϵ'' , e erros associados

PP	ABS	PBT
----	-----	-----

$\langle \varepsilon' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$2,43 \pm 0,21$	$2,70 \pm 0,29$	$3,27 \pm 0,24$
$\langle \varepsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$0,018 \pm 0,008$	$0,043 \pm 0,012$	$0,102 \pm 0,023$

Também para esta frequência se observa que o PBT apresenta valores mais elevados para a permitividade complexa. Os erros associados são mais elevados, o que pode ser explicado pelo facto de não se estar a utilizar o modo fundamental, mas sim o modo correspondente a uma frequência mais elevada. Neste caso, os picos de ressonância estão mais próximos e pode mesmo acontecer que interfiram uns nos outros, deformando ligeiramente a lorenziana.

3.3.5. Síntese dos resultados

Tal como foi referido anteriormente a análise das figuras 3.28, 3.29 e 3.30, relativas às cavidades de 2,45, 5 e 12 GHz, respectivamente, permite constatar que a amostra que origina a maior perturbação é a de PBT, o que indica que, dos polímeros em estudo, o PBT possui a permitividade complexa mais elevada, conclusão que se confirma analisando a tabela 3.17, que compila todos os resultados.

Prosseguindo a análise, verifica-se que o PP possui os menores valores para as partes reais e complexas da permitividade. Para este resultado contribui o facto do PP ser essencialmente um polímero apolar [3] e, como tal, não deverá exibir relaxação dieléctrica. Além disso, a constante dieléctrica e os factores de perda deverão ser pequenos, qualquer que seja a frequência [3].

No que respeita ao ABS, no qual os monómeros contribuem de forma diferente para as suas propriedades físicas, apresenta uma constante dieléctrica superior, ocorrendo o mesmo em relação ao factor de perdas. A condutividade aumenta com o

aumento de ϵ' , ou seja, quanto mais elevado for o número de portadores de carga, maior será a condutividade.

Também no PBT se pode encontrar uma ligeira polaridade, o que explica o facto de apresentar uma permissividade complexa mais elevada.

Os valores obtidos fazem do PBT uma boa escolha para aplicações em fornos microondas e em antenas de telecomunicações. O facto de possuir um ϵ' elevado, permite reduzir as dimensões dos atenuadores nas portas dos fornos microondas, bem como das lentes dieléctricas das extremidades das antenas. Embora o PBT também possua os valores mais elevados para ϵ'' , são ainda valores baixos, que evitam o aquecimento do material [4].

Tabela 3.17 – Valores calculados de ϵ' e ϵ'' , e erros associados, para os polímeros estudados

		PP	ABS	PBT
2,45 GHz	$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$2,46 \pm 0,10$	$2,95 \pm 0,10$	$3,68 \pm 0,10$
	$\langle \epsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$0,017 \pm 0,003$	$0,038 \pm 0,003$	$0,072 \pm 0,003$
5 GHz	$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$2,45 \pm 0,03$	$2,72 \pm 0,04$	$3,21 \pm 0,01$
	$\langle \epsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$0,008 \pm 0,003$	$0,030 \pm 0,010$	$0,038 \pm 0,005$
12 GHz	$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$2,43 \pm 0,21$	$2,70 \pm 0,29$	$3,27 \pm 0,24$
	$\langle \epsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$0,018 \pm 0,008$	$0,043 \pm 0,012$	$0,102 \pm 0,023$

Na figura 3.31 apresentam-se os resultados obtidos de ϵ' para os diferentes polímeros.

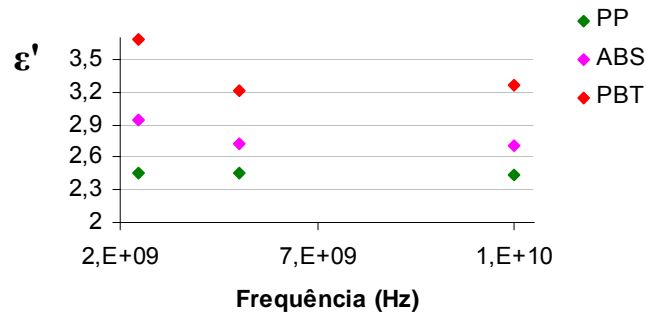


Figura 3.31 - Valores obtidos de ϵ' para os diferentes polímeros.

3.4. Medidas em PBT com diferentes percentagens de pigmento de “negro de fumo”

Finalizado o estudo dos diferentes polímeros, ABS, PP e PBT, com percentagem constante de “negro de fumo”, e atendendo às características privilegiadas do PBT, procedeu-se à análise da permitividade complexa deste polímero, mas agora com diferentes percentagens de “negro de fumo”. Pretende-se assim, variando a quantidade de cargas introduzidas na matriz, controlar a permitividade complexa. A percentagem máxima é de 2 %, que dá a garantia de não ultrapassar o limite de percolação, e portanto, manter uma condutividade baixa como se exige para as aplicações em causa.

Foram utilizadas amostras de forma cilíndrica, com 1 mm de diâmetro e 5 mm de altura, nas quais a percentagem de pigmento variou entre zero e os dois por cento.

3.4.1. Medidas a 2,45 GHz

A figura 3.32 mostra a resposta em frequência da cavidade de 2,45 GHz com as amostras de PBT possuindo diferentes percentagens de “negro de fumo”.

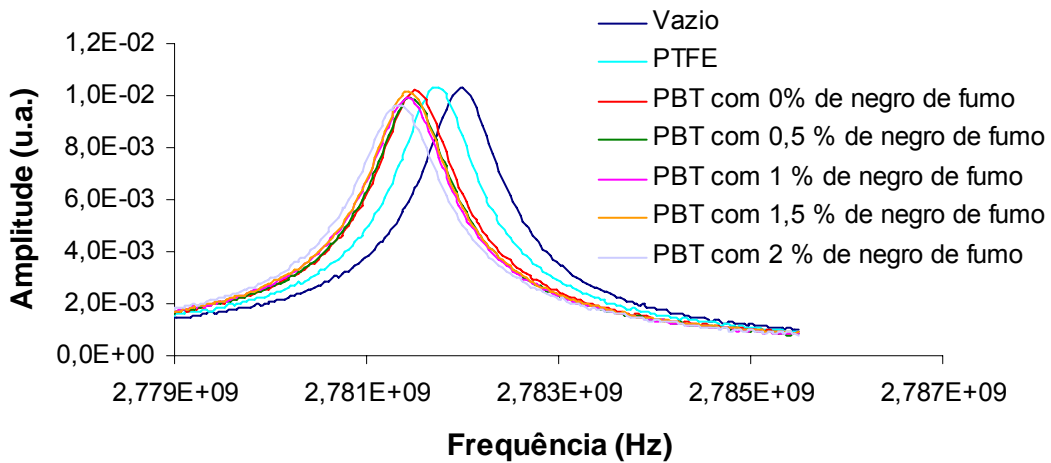


Figura 3.32 - Espectro das amostras.

Analisando a figura anterior verifica-se que o maior deslocamento da frequência central ocorre para o PBT com maior percentagem de pigmento, enquanto que a perturbação menos significativa ocorre para a amostra desprovida de “negro de fumo”.

Seguindo o procedimento empregue anteriormente, foram calculados os valores do factor de qualidade (Q), com recurso à expressão (2.63), assim como as quantidades $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$. Seguidamente, foram calculados os valores de ϵ' e ϵ'' para cada uma das amostras de PBT. Esses valores são apresentados na tabela 3.18.

Tabela 3.18 – Valores calculados de ϵ' e ϵ'' , e erros associados

	PBT com 0 % de negro de fumo	PBT com 0,5 % de negro de fumo	PBT com 1 % de negro de fumo	PBT com 1,5 % de negro de fumo	PBT com 2 % de negro de fumo
$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{abs}$	3,02 ± 0,18	3,26 ± 0,49	3,38 ± 0,37	3,69 ± 0,49	3,81 ± 0,48

$\langle \epsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$ $0,056 \pm 0,005$ $0,040 \pm 0,034$ $0,10 \pm 0,043$ $0,075 \pm 0,056$ $0,19 \pm 0,174$

3.4.2. Medidas a 5 GHz

No seguimento do estudo do PBT com diferentes percentagens de pigmento, foi obtido o gráfico apresentado na figura 3.33, que mostra a resposta em frequência da cavidade de 5 GHz com as diferentes amostras.

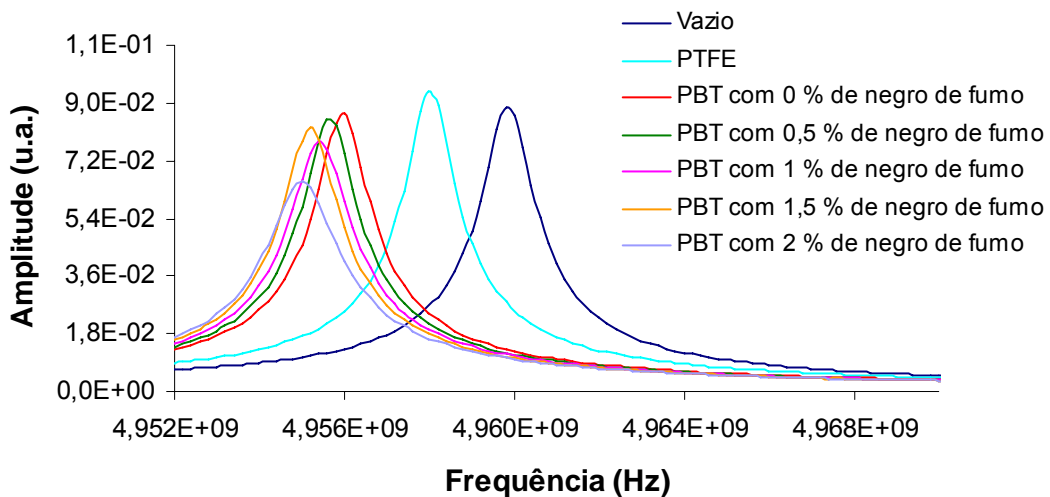


Figura 3.33 - Espectro das amostras.

Analisando a figura anterior, à semelhança do que ocorreu com a cavidade de 2,45 GHz, verifica-se que o maior deslocamento da frequência central ocorre para o PBT com maior percentagem de pigmento, enquanto que a perturbação menos significativa ocorre para a amostra desprovida de “negro de fumo”.

Seguindo o procedimento empregue anteriormente, foram calculados os valores do factor de qualidade (Q), com recurso à expressão (2.63), assim como as quantidades $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$. Seguidamente, foram calculados os valores de ϵ' e ϵ'' para cada uma das amostras de PBT. Esses valores são apresentados na tabela 3.19.

Tabela 3.19 – Valores calculados de ϵ' e ϵ'' , e erros associados

	PBT	PBT	PBT	PBT	PBT
	com 0 % de	com 0,5 % de	com 1 % de	com 1,5 % de	com 2 % de
	negro de	negro de	negro de	negro de	negro de
	fumo	fumo	fumo	fumo	fumo
$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{abs}$	$3,21 \pm 0,07$	$3,38 \pm 0,07$	$3,51 \pm 0,04$	$3,66 \pm 0,07$	$3,74 \pm 0,05$
$\langle \epsilon'' \rangle \pm \delta_{abs}$	$0,025 \pm 0,006$	$0,035 \pm 0,027$	$0,086 \pm 0,032$	$0,067 \pm 0,016$	$0,221 \pm 0,016$

3.4.3. Medidas a 12 GHz

O estudo do PBT contendo uma percentagem variável de negro de fumo, foi concluída com a cavidade de 12 GHz. A figura 3.34, mostra a resposta em frequência dessa cavidade para as diferentes amostras.

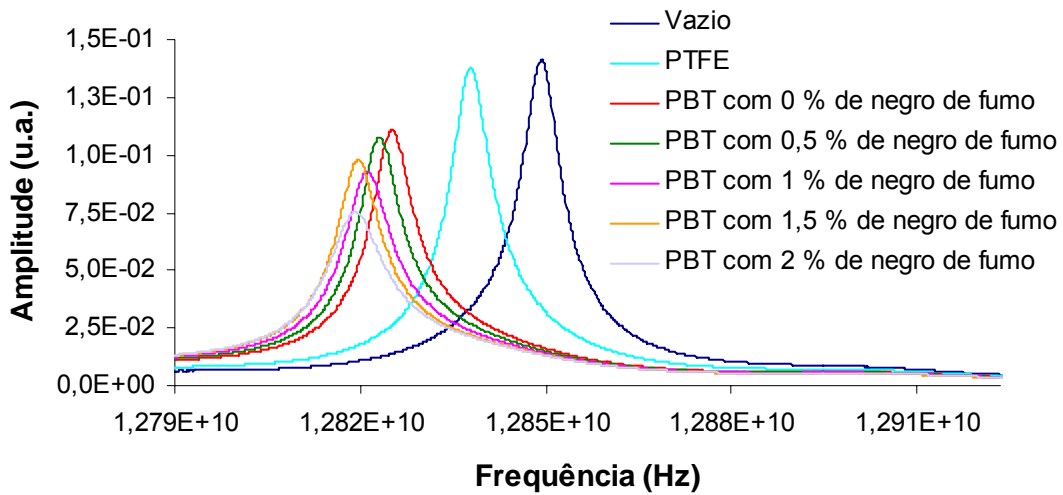


Figura 3.34 - Espectro das amostras.

Analisando a figura anterior, à semelhança do que ocorreu com a cavidade de 2,45 e 5 GHz, verifica-se que o maior deslocamento da frequência central ocorre para o PBT com maior percentagem de pigmento, enquanto que a perturbação menos significativa ocorre para a amostra desprovida de “negro de fumo”.

Seguindo o procedimento empregue anteriormente, foram calculados os valores do factor de qualidade (Q), com recurso à expressão (2.63), assim como as quantidades $\frac{1}{Q_i} - \frac{1}{Q_0}$ e $\frac{f_0 - f_i}{f_0}$. Foram depois calculados os valores de ϵ' e ϵ'' para cada uma das amostras de PBT, sendo esses valores apresentados na tabela 3.20.

Tabela 3.20 – Valores calculados de ϵ' e ϵ'' , e erros associados

	PBT com 0 % de negro de fumo	PBT com 0,5 % de negro de fumo	PBT com 1 % de negro de fumo	PBT com 1,5 % de negro de fumo	PBT com 2 % de negro de fumo
$\langle \epsilon' \rangle \pm \delta_{\text{abs}}$	$3,49 \pm 0,09$	$3,66 \pm 0,09$	$3,81 \pm 0,11$	$4,02 \pm 0,12$	$4,09 \pm 0,19$

$$\langle \varepsilon'' \rangle \pm \delta_{\text{abs}} \quad 0,112 \pm 0,005 \quad 0,128 \pm 0,009 \quad 0,226 \pm 0,008 \quad 0,189 \pm 0,010 \quad 0,413 \pm 0,019$$

3.4.4. Modelos Físicos

Embora o negro de fumo seja um bom condutor eléctrico, a percentagem utilizada não é a suficiente para que se verifique percolação [18], ou seja, o composto mantém-se isolador, mas com constante dieléctrica mais elevada.

Atendendo a que as partículas de negro de fumo têm uma forma aproximadamente esférica, a percentagem utilizada no PBT poderia ser aumentada significativamente sem que se verificasse percolação. Porém, esse aumento teria implicações ao nível da resistência mecânica das amostras, uma vez que a partir de cerca de 10 % de pigmento o material tornar-se-ia quebradiço [29].

É significativo o número de autores que se debruçou sobre o estudo do comportamento dieléctrico de materiais heterogéneos [59-64].

Dos vários modelos desenvolvidos destacam-se de Maxwell-Wagner-Sillars [65], de Bruggeman [66] e de Looyenga [67].

🚧 Modelo Maxwell-Wagner-Sillars

A teoria de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) permite prever o processo de polarização devido a diferenças na condutividade e permitividade dos constituintes de materiais heterogéneos.

Assim, se as partículas do material utilizado como aditivo possuírem uma permitividade complexa, dependente da frequência, $\varepsilon_f^*(\omega)$ e fracção de volume φ_f , e se encontrarem dispersas na matriz do material, cuja permitividade complexa é $\varepsilon_m^*(\omega)$, de acordo com esta teoria, a função dieléctrica complexa $\varepsilon_c^*(\omega)$ da mistura heterogénea pode ser calculada a partir da expressão

$$\varepsilon_c^*(\omega) = \varepsilon_m^*(\omega) \frac{[n\varepsilon_f^*(\omega) + (1-n)\varepsilon_m^*(\omega)] + (1-n)[\varepsilon_f^*(\omega) - \varepsilon_m^*(\omega)]\rho_f}{[n\varepsilon_f^*(\omega) + (1-n)\varepsilon_m^*(\omega)] - n[\varepsilon_f^*(\omega) - \varepsilon_m^*(\omega)]\rho_f} \quad (3.12)$$

na qual $0 \leq n \leq 1$, corresponde ao factor de forma das partículas dispersas na direcção das linhas do campo eléctrico. Para partículas elipsóides com eixos a , b e c , o factor de forma n_a na direcção do eixo a será dado por [68]:

$$n_a = \frac{4}{3} \pi abc \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\xi + a^2)V(\xi)} \quad (3.13)$$

com

$$V(\xi) = \frac{4}{3} \pi \sqrt{(\xi + a^2)(\xi + b^2)(\xi + c^2)} \quad (3.14)$$

Para partículas esféricas ter-se-á $n_a = n_b = n_c = \frac{1}{3}$.

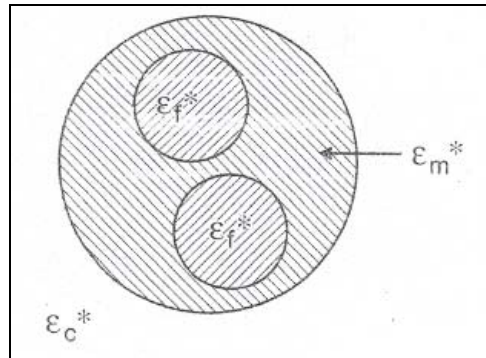


Figura 3.35 – Configuração usada na teoria MWS, na qual as partículas do aditivo poderão possuir forma elipsóide em vez de forma esférica [68].

✚ Modelo de Bruggeman

Relativamente à teoria desenvolvida por Bruggeman, devem considerar-se dois esquemas de cálculo, dependendo da microestrutura ou morfologia da mistura.

No primeiro esquema, sendo um método simétrico, aplicável a misturas nas quais se pode estabelecer uma relação entre os componentes da matriz e as partículas

do aditivo, os componentes da mistura (1 e 2) estão inseridos num meio que possui as propriedades da mistura.

A figura 3.35 ilustra esta abordagem simétrica [68].

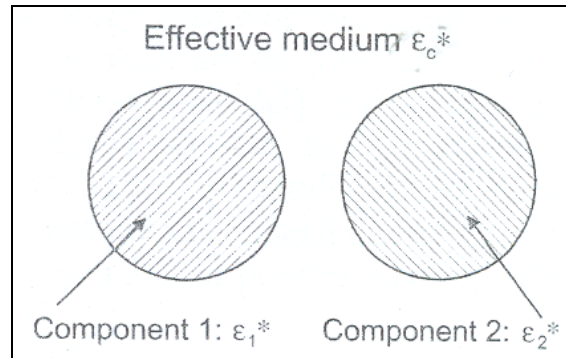


Figura 3.36 - Abordagem simétrica desenvolvida por Bruggeman [68].

Neste caso é assumido que o campo dipolar devido à inclusão desaparece.

Deste modo, a equação de Bruggeman/Böttcher para a função dieléctrica $\varepsilon_c^*(\omega)$ da mistura é dada por

$$\frac{[\varepsilon_1^*(\omega) - \varepsilon_c^*(\omega)]\varphi_1}{\varepsilon_c^*(\omega) + [\varepsilon_1^*(\omega) - \varepsilon_c^*(\omega)]n_1} + \frac{[\varepsilon_2^*(\omega) - \varepsilon_c^*(\omega)]\varphi_2}{\varepsilon_c^*(\omega) + [\varepsilon_2^*(\omega) - \varepsilon_c^*(\omega)]n_2} = 0 \quad (3.15)$$

na qual n é o factor de forma das inclusões na direcção das linhas de campo [69].

Se um dos componentes é condutor eléctrico e o outro não, este modelo prevê a ocorrência de percolação.

Relativamente à abordagem assimétrica, aplicável a misturas nas quais um dos componentes pode ser considerado como matriz e o outro como aditivo, a partícula do aditivo encontra-se rodeada por uma camada do material que constitui a matriz, inseridos num meio com as propriedades do sistema.

A figura 3.36 ilustra este modelo [68].

Uma vez que no nosso estudo não se observa percolação, este modelo não foi utilizado. Apresenta-se academicamente, e como abordagem ao modelo apresentado seguidamente.

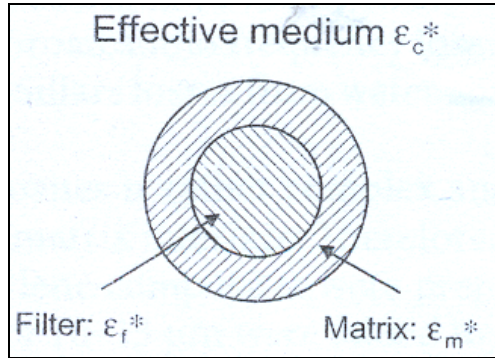


Figura 3.37 – Abordagem assimétrica, na qual as partículas do aditivo se encontram rodeadas pelo material que constitui a matriz. Ambos possuem uma permissividade complexa [68].

✚ Modelo de Looyenga Generalizado

Looyenga introduziu uma teoria similar à abordagem assimétrica desenvolvida por Bruggeman. No caso geral, a permissividade complexa da mistura é dada por

$$\varepsilon_c^*(\omega)^{1/t} = \varphi_1 \varepsilon_1^*(\omega)^{1/t} + \varphi_2 \varepsilon_2^*(\omega)^{1/t} \quad (3.16)$$

sendo ε_1^* e ε_2^* as permissividades complexas dos constituintes, e φ_1 φ_2 as fracções volumétricas correspondentes.

Para partículas esféricas ou para elipsóides orientadas aleatoriamente, independentemente da sua forma, a expressão apresentada por Looyenga é dada por (3.17) e, nesse caso, estamos perante o Modelo de Looyenga [68]:

$$\varepsilon_c^*(\omega)^{1/3} = \varphi_1 \varepsilon_1^*(\omega)^{1/3} + \varphi_2 \varepsilon_2^*(\omega)^{1/3} \quad (3.17)$$

Neste caso particular, em que a fracção volumétrica de aditivo não vai além dos 0,02, qualquer um dos modelos poderia ser aplicado, uma vez que não se verifica a existência de percolação.

Como resultado da aplicação do Modelo de Looyenga, do Modelo de Looyenga Generalizado e do Modelo de Maxwell-Wagner, recorrendo a uma aplicação em Matlab, obtiveram-se os seguintes resultados:

Tabela 3.20 – Parâmetros calculados para os modelos de Looyenga, Looyenga generalizado e de Maxwell-Wagner

		Modelo de Looyenga Generalizado	Modelo de Looyenga	Modelo de Maxwell-Wagner
Cavidade de 2,45 GHz	ε'_i	147,3	97,8	97,88
	ε''_i	78,7	42,19	42,19
	t	4,12	—	—
	χ^2	0,1921	0,1920	0,2126
Cavidade de 5 GHz	ε'_i	146,3	146,3	100
	ε''_i	77,58	77,58	100
	t	2,815	—	—
	χ^2	0,0264	0,0285	0,140
Cavidade de 12 GHz	ε'_i	123,8	159,4	159,4
	ε''_i	88	136,0	136
	t	2,54	—	—
	χ^2	0,0460	0,0460	0,160

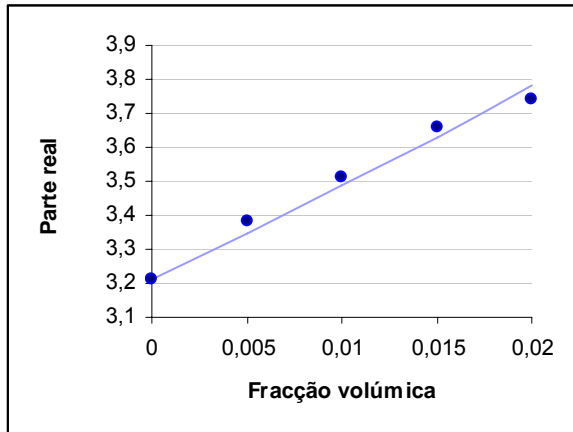
Os parâmetros ε'_i e ε''_i correspondem à permissividade do aditivo inserido da matriz. Deve no entanto ter-se em consideração que não têm que ser exactamente valores próximos dos reais, uma vez que a interacção com o material que compõem a matriz pode conduzir a alterações na permissividade do aditivo.

Comparando cada um destes modelos, nomeadamente no que se refere aos valores obtidos para o χ^2 , justifica-se a preferência pelo modelo de Looyenga Generalizado.

Neste modelo obtiveram-se, para o factor de forma (parâmetro designado por t), valores muito próximos de 3, que corresponde ao factor de forma previsto pela Lei de Looyenga para inclusões de forma esférica, que é o caso das partículas do negro de fumo.

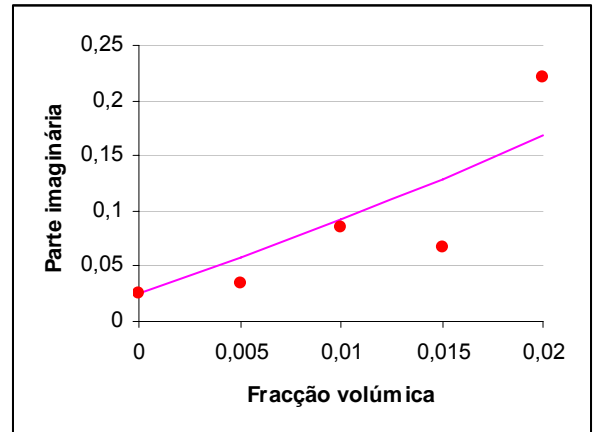
O facto de não ter sido obtido para este parâmetro o valor exacto de 3 também se deve à referida interacção das partículas do aditivo com a matriz.

Nas figuras seguintes mostra-se a aplicação do modelo de Looyenga Generalizado para a cavidade de 5 GHz.



● Pontos experimentais
 — Lei de Looyenga generalizada

Figura 3.38 – Valores de ϵ' experimentais e recta de ajuste com modelo de Looyenga generalizado.



● Pontos experimentais
 — Lei de Looyenga generalizada

Figura 3.39 – Valores de ϵ'' experimentais e recta de ajuste com modelo de Looyenga generalizado.

3.5. Medidas Complementares

3.5.1. Medidas eléctricas a baixa frequência

As medidas a baixa frequência foram realizadas, tal como já foi referido, num condensador plano de placas metálicas paralelas, utilizando o LCR HP 4285A.

Pretende-se apenas estudar a variação da capacidade, ou indirectamente de ϵ' , em função da frequência. É possível assim obter informação sobre a eventual existência de processos de relaxação, ou seja, de dipolos relaxante na gama de frequência em estudo. As dimensões utilizadas para as amostras não permitem a obtenção de valores absolutos precisos para ϵ' , mas apenas de valores relativos e, por conseguinte, da forma de variação em função da frequência.

O gráfico seguinte reflecte o comportamento dos polímeros PBT, ABS e PP, com percentagem constante de “negro de fumo”, no que respeita à variação da capacidade com a frequência.

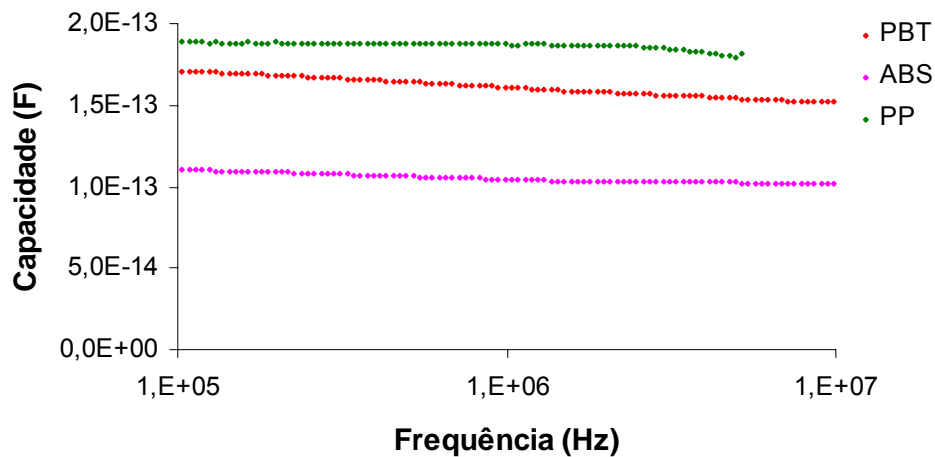


Figura 3.40 - Gráfico da capacidade em função da frequência.

À semelhança do que seria esperado, atendendo a que se tratam de polímeros muito pouco polares (PBT e ABS) ou mesmo apolares (PP), a capacidade não varia com a frequência [3].

Acresce-se ainda que, dado tratar-se de materiais altamente resistivos, isto é, com fracas perdas, não foi possível medir ϵ'' , pois os seus valores são inferiores à sensibilidade do equipamento de medida.

3.5.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Tal como foi referido anteriormente, quando se pretendem analisar materiais isoladores, por microscopia electrónica de varrimento (SEM), situação que abrange os polímeros em estudo, é necessário um revestimento condutor, de modo a evitar que a amostra fique carregada electricamente, o que impediria a visualização da imagem.

Neste estudo recorreu-se a um revestimento com uma camada de carbono, de espessura compreendida entre os 5 nm e os 20 nm, aplicada na superfície do polímero por evaporação de carbono em vácuo.

Assim, atendendo a que o carbono está presente na matriz dos polímeros, no pigmento adicionado e no próprio revestimento, não foi possível identificá-lo nas imagens obtidas [52].

Relativamente à fibra de vidro, presente nos polímeros numa percentagem de 15 %, foi observada e a sua identificação corroborada através do espectro de EDS, uma vez que, o oxigénio e o silício são os elementos base da maioria dos vidros industriais [48].

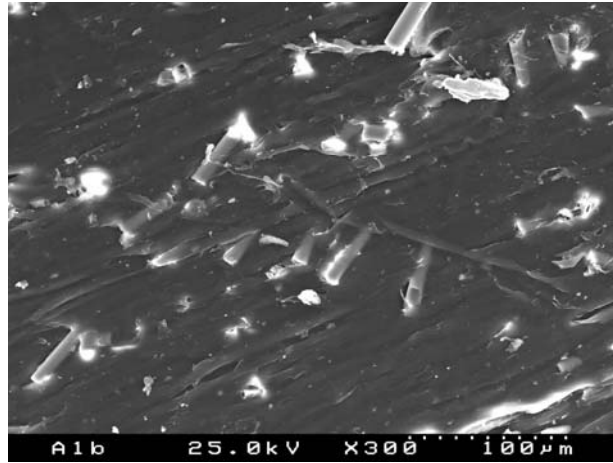


Figura 3.41 - Imagem de SEM que mostra a morfologia de uma amostra de PBT.

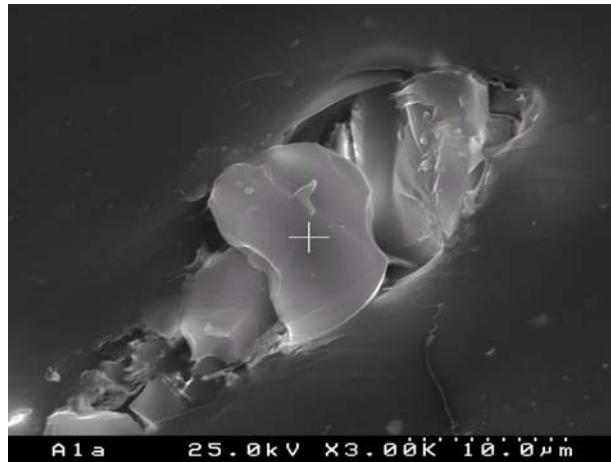


Figura 3.42 - Pormenor da imagem 3.41, na qual se identifica a presença de fibra de vidro.

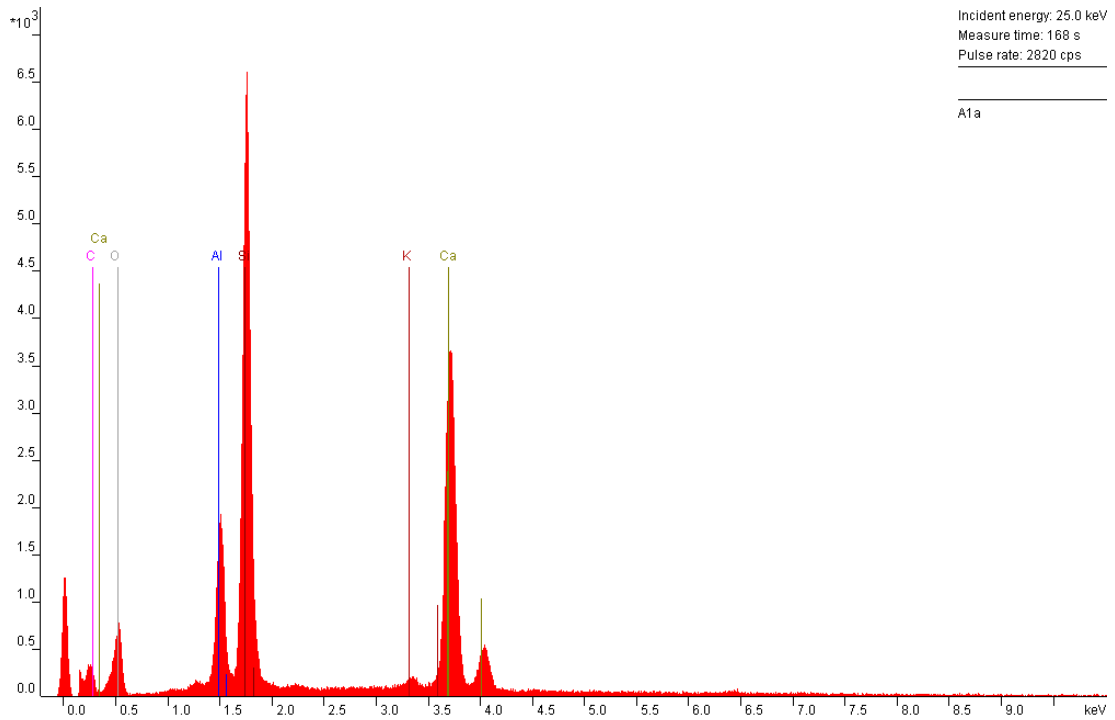


Figura 3.43 - Espectro de um EDS de uma amostra de PBT com 15 % de fibra de vidro na sua constituição.

Na figura 3.43 observa-se o espectro de EDS de uma amostra de PBT com fibra de vidro na sua constituição. A área de cada um dos picos está directamente relacionada com a percentagem dos elementos existentes na zona da amostra analisada.

4. Conclusão

Este trabalho teve como objectivo contribuir para a resolução de um problema concreto, com o qual as empresas de fornos microondas se têm deparado.

Trata-se de estudar materiais que possam ser utilizados como absorventes de radiação electromagnética. Pretende-se preencher a cavidade usada nos fornos de microondas com um material adequado, de modo a que assim contribuam para evitar a fuga de radiações para o exterior. A referida cavidade funciona como um atenuador, e pode ser de menores dimensões se nela forem incluídos materiais com constante dieléctrica elevada.

Aliado a esta aplicação, os materiais com tais características podem também ser usados como lentes dieléctricas em antenas de microondas, moldando assim o diagrama de radiação da forma pretendida.

Assim sendo, pretendem-se materiais com reduzida condutividade eléctrica na banda das microondas, de modo a evitar o excessivo aquecimento do material, mas que apresentem valores elevados de ϵ' .

No que diz respeito aos fornos de microondas, estes materiais devem ainda possuir um baixo coeficiente de expansão térmica e devem ser quimicamente resistentes a alimentos.

Para qualquer das aplicações, os materiais a escolher devem possuir uma capacidade de absorção de água muito pequena. Este facto importante prende-se com o facto da água possuir um processo de relaxação na banda das microondas, isto é, com facilidade de rotação das suas moléculas e conseqüente aumento da temperatura dos materiais, que pode provocar a sua degradação.

Atendendo a que, do ponto de vista industrial, a busca de soluções económicas adquire um papel crucial, os polímeros são, pelas suas características, os materiais de eleição para atingir os objectivos propostos.

Dos três polímeros analisados, PBT, ABS e PP, foi possível constatar que o PBT apresenta a permitividade complexa mais elevada.

Desta forma, conclui-se que este polímero constitui uma boa escolha para as aplicações em fornos de microondas e antenas dieléctricas. O valor mais elevado de ϵ' satisfaz as pretensões indicadas.

O facto do PBT também possuir os valores mais elevados para ϵ'' não constitui um problema, pois estes valores são ainda muito baixos, afastando a possibilidade de aquecimento do material.

Além das características vantajosas já referidas, as propriedades dos polímeros podem ser optimizadas pela adição de certos materiais, tais como o pigmento “negro de fumo”. O principal objectivo deste aditivo consiste em controlar a condutividade do material.

Deste modo, e atendendo às características privilegiadas do PBT, foram analisadas amostras deste polímero com diferentes percentagens de “negro de fumo”.

Verificou-se que, os maiores valores de ϵ' foram registados para as amostras com maior percentagem de pigmento, sem aumentar excessivamente, no entanto, os valores de ϵ'' .

Deve contudo notar-se que, a percentagem máxima de cargas introduzidas nunca excede os 2 %. Com esta medida é possível garantir que não ocorre percolação, ou seja, mantêm-se valores de condutividade compatíveis com as aplicações em causa.

Relativamente aos modelos que estudam o comportamento dieléctrico de materiais heterogéneos, a preferência pelo modelo de Looyenga Generalizado é justificada pelos valores de χ^2 obtidos, bem como pelo expoente indicativo da geometria esférica das partículas de “negro de fumo”. Este modelo permitiu determinar ϵ' e ϵ'' variando a fracção volúmica, φ_f , do pigmento.

É assim possível seleccionar a concentração de aditivo, controlando as propriedades eléctricas do material, de modo a obter o comportamento desejado para cada aplicação. Ou seja, como já foi referido, permite optimizar as características dos materiais.

Na figura 4.1 apresenta-se um corte do atenuador de uma porta de forno de microondas, com o polímero aplicado.

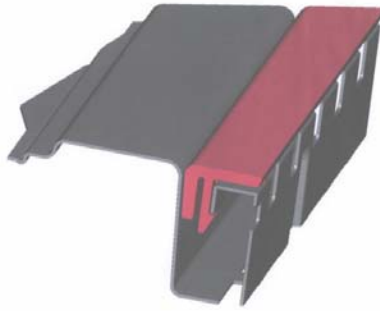


Figura 4.1 – Corte do atenuador de uma porta de forno de microondas, com o polímero aplicado [70].

Relativamente ao Método das Pequenas Perturbações, foi possível verificar que se trata de uma ferramenta muito útil no que respeita a medidas dieléctricas em materiais com baixas perdas. Quando estão reunidas as condições que permitem a sua aplicação, esta técnica permite determinar a permitividade complexa com alguma simplicidade. Aliado a isto, deve também ter-se em atenção a fácil preparação das amostras, bem como a inexistência de contactos a medir, facto que se torna numa vantagem evidente, pois aumenta a precisão dos resultados obtidos. No entanto, deve salientar-se que, sendo um método aplicado para materiais com baixas perdas, o cálculo de ϵ'' é por vezes menos preciso, pois baseia-se na medição da largura a meia altura da transmissão da cavidade, que apresenta algumas dificuldades.

O principal inconveniente deste método reflecte-se na necessidade de um material para calibração, ou seja, de uma amostra com permitividade complexa conhecida, para assim determinar o factor de despolarização.

A versatilidade dos polímeros, aliada ao seu baixo custo, faz destes materiais um recurso certo para as mais variadas aplicações industriais. Sendo assim, e na sequência do trabalho já realizado, será de todo o interesse prosseguir este estudo, alargando a análise a outro tipo de aditivos.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Decareau R V, Peterson R A, *Microwave processing and engineering*, VHC, London (1986).
- [2] Copson D A, *Microwave heating*, AVI Publishing Company, Connecticut (1975).
- [3] Costa L C, Devesa S, André P, *Mat. Research Innov.* (2004), submetido.
- [4] Datta A K, Anantheswaran R C, *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*, Marcel Drekker, New York (2001).
- [5] Williams H P, *Antenna theory and design*, Sir Isaac Pitman and Sons, London (1950).
- [6] McCrum N, Read B, Williams G, *Anelastic Dielectric Effects in Polymer Solids*, Dover Pub. Inc., New York (1991).
- [7] *Handbook of Chemistry and Physics Polypropylene*, CRC Press, Clevealand (1975).
- [8] Samslson L R, Moses G L, *Insulating J.*, in *Insulating Directory*, Encyclopaedia Issue n.º 5, Lake Pub. Corporation, Liberville, USA (1965).
- [9] Frank H P, *Polypropylene*, Gordon and Bech, New York (1968).
- [10] Vishn S, *Handbook of Plastics Testing Technologies*, Wiley Intersciences, New York (1984).
- [11] Agranoff J, *Modern Physics Encyclopaedia*, vol. 60, n.º 10 A, McGrawHill, New York (1984).
- [12] Compton T R, *Practical Polymer Analysis*, Plenum Press, New York (1993).
- [13] Delassus P, Whitman N, Brandup J, Immergut E, *Physical and Mechanical Properties of some Important Polymers*, John Wiley and Sons, New York (1999).
- [14] Ehrenstein, G W, *Polymeric Materials – Structure, properties, applications*, Hauser Pub, Munich (2001).
- [15] O'Brien T K, Chawan A D, DeMarco K, Paris I, *J. Comp. Tech. Res.* 25 (1) (2003), 3.
- [16] Hallaway L, *Handbook of Polymer Couponts for Engineers*, Cambridge (1994).
- [17] Krupa I, Chodak I, *Eur. Polym. J.* 37 (11) (2001), 2159.
- [18] Valente M A, Costa L C, Mendiratta S K, Henry F, Ramanitra L, *Sol. Stat. Commun.* 112 (1999), 67.
- [19] Stauffer G, *Introduction to Percolations Theory*, Taylor and Francis Ltd, London (1987).
- [20] Kirk Patrick S, *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973), 574.

- [21] Yoon H G, Kwon K W, Nagata K, *Carbon* 42 (2004), 1841.
- [22] McLachlan D S, *J. Am. Ceramic Soc.* 73 (1990), 2187.
- [23] Munson McGee S M, *Phys. Rev. B* 43 (1991), 3331.
- [24] Celzard A, McRae E, Delenze C, Duport M, Furdin G, Mareché J F, *Phys. Rev. B* 53 (1996), 6209.
- [25] Montanut–Ramanitra L, *Encapsulations de nanoparticules conductrices et de nanoparticules de fer magnetiques et conductrices par un polymère thermoplastique*, PhD Thesis, Paris (1998).
- [26] André A, *Elaboration de composites conducteurs modèles a seuil de percolation et conductivité contrôlés*, PhD Thesis, Paris (1996).
- [27] Cermona F, Ravier J, *Carbon* 40 (2002), 151.
- [28] Martin C A, Candler J K, Shaffer M S, Schwarz M, Benhofer W, Schulte K, Windle A H, *Compos. Sci. Tech.* (2004), em impressão.
- [29] Xu P, Xan Li Z, *Physica B: Condensed Matter* 348 (2004), 101.
- [30] Nussenzveing H M, *Curso de Física Básica, 3 – Electromagnetismo*, Editora Edgard Blucher, Brasil (1997).
- [31] Brito L, Fiolhais M, Providência C, *Campo electromagnético*, Mc GrawHill, Portugal (1999).
- [32] Feynman R, Leighton R, Sands M, *Feynman Lectures on Physics*, Addison Wesley Pub. Comp., Reeding (1964).
- [33] Inan U S, Inan A S, *Electromagnetic Waves*, Prentice Hall, New Jersey (2000).
- [34] Inan U S, Inan A S, *Engineering Electromagnetic*, Addison Wesley Longman Inc., California (1999).
- [35] Tipler P, *Física*, vol. 2, LTC Editora S.A., Rio de Janeiro (1995).
- [36] Merg B, Booske J, Cooper R, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech* 43 (11) (1995), 2633.
- [37] Nelson S O, Kraszewski A W, Kandale C K, Lawrence R C, *Amer. Soc. Ag. Eng.* 91 (1991), 3526.
- [38] Kraszewski A W, Nelson S O, *J. Microw. Pow. El. Eng.* 31 (1996), 178.
- [39] Hong K H, Roberts J A, *J. Appl. Phys.* 45 (1974), 2452.
- [40] Roberts J, Wang F, *J. Microw. Pow. El. Eng.* 28 (1993), 186.
- [41] Costa L C, Henry F, *J. Mat. Sci. Lett.* 22 (2003), 123.
- [42] André P S, Costa L C, Devesa S, aceite em *Microw. Opt. Tech. Lett.* (Outubro 2004).

- [43] Clen X, Zhon D, Huang G, Xu J, Zhang R, Lu W, *Material Science Eng.* B99 (2003), 390.
- [44] Montgomery C G, *Technique des mesures en microondes*, vol II, Ed. Chirou, Paris (1953).
- [45] Kumar A, *IEET Trans. Inst. Mees.* IM – 26 (2) (1997), 95.
- [46] Henry F, *Développement de la métrologie hyperfréquences et application a l'étude de l'hydratation et la diffusion de l'eau dans les matériaux macromoléculaires*, PhD Thesis, Paris (1982).
- [47] www.cs.huji.ac.il/apd/feldman/24
- [48] Sousa J P, *Propagação em Cavidades Ressonantes : Aplicação em Métodos de Medida e em Fornos Microondas*, Universidade de Aveiro (2002).
- [49] Neto V, *Investigation of the properties of TMCVD films*, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro (2004).
- [50] HP Agilent 4285A Precision LCR Meter-Operation Manual (2001).
- [51] <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/fisica/sem.htm>
- [52] Textbook of Polychar-12 short course, Universidade do Minho (2004).
- [53] http://www.ucg.br/Institutos/nucleos/nupenge/pdf/Epaminonda_Luiz_Ferreira_Junior.pdf
- [54] <http://www.cel.ufsc.br/walter/cavidade%ressonantes>
- [55] Olver A D, *Microwave and Optical Transmission*, Wiley, England (1992).
- [56] <http://finlon.com.br/ptte.htm>
- [57] Beckley F, Maryott A, *Tables of dielectric dispersion data for pure liquids and dilute solutions*, National Bureau of Standards, Washington (1988).
- [58] Gintzon E L, *Microwave Measurements*, McGraw Hill, New York (1957).
- [59] Banhegyi G, *Colloid Polym. Sci.* 264 (1986), 1030.
- [60] Takashima S, *Electrical properties of biopolymers and membranes*, Hilger, Bristol (1989).
- [61] Priou A, *Dielectric properties of heterogeneous materials*, Elsevier, Amsterdam (1992).
- [62] Hale D K, *J. Mater. Sci.* 11 (1976), 2105.
- [63] Hanai T, in: *Electrical properties of emulsions*, P. Sherman ed. Academic Press, New York (1968).
- [64] Henry F, Cansell F, Guillaume J L, Pichot C, *Colloid Polym. Sci.* 267 (1989), 167.
- [65] Sillars R W, *J. Inst. Electr. Eng.* 80 (1937), 378.
- [66] Bruggeman D, *Ann. Phys. Leipzig* 24 (1935), 665.

- [67] Looyenga H, *Physica* 31 (1965), 401.
- [68] Van Beck, *Dielectric behaviour of heterogeneous systems*, in *Progress in dielectrics*, vol 7, Heywood, London (1967).
- [69] Bamhegyi G, *Colloid Polym. Sci.* 11 (1976), 2105.
- [70] Cortesia da TEKA.