



Espumas de Carbono à Base do Polifenólico Natural (Tanino) como Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética

Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros^{1,2}, Leonardo Iusuti de Medeiros^{1,2}, Beatriz Carvalho da Silva Fonseca¹, Jorge Tadao Matsushima¹, André Ferreira Sardinha¹, Alan Fernando Ney Boss³, Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva³, Gisele Aparecida Amaral-Labat¹, Maurício Ribeiro Baldan¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluno de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – CMS

²Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, BA, Brasil

³Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

ncflmedeiros@uesc.br

Resumo. Este trabalho apresenta a síntese de uma espuma a partir de material sustentável, leve e de baixo custo, o polifenólico Tanino extraído da árvore da Acácia para possível utilização como Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética (EM) com aplicação na área aeroespacial. A produção da espuma foi baseada na combinação de quatro formulações diferentes, resultando em espuma pura e espuma com aditivos de Sulfatos de Cobalto, Ferro e Níquel. A morfologia e estrutura das espumas de carbono foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. As propriedades dielétricas dos materiais absorvedores foram obtidas por meio do analisador de rede vetorial na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz (Banda X). Os resultados indicam que a pequena proporção de 1 % em massa de espuma de carbono em matriz polimérica não apresenta respostas relevantes para absorção de onda EM.

Palavras-chave: Espuma de Carbono; Permissividade; Refletividade; Material Dielétrico; Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética.

1. Introdução

Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) são amplamente estudados [Letellier *et al.*, 2015], [Letellier *et al.*, 2017], [Letellier *et al.*, 2015] e [Kuzhir *et al.*, 2012] com o intuito de minimizar os problemas causados por interferência de onda eletromagnética (EM) oriundo dos mais diversos dispositivos que utilizam de tecnologias sem fio [Kuzhir *et al.*, 2017], portanto, a busca por materiais absorvedores capazes de atenuar a radiação da onda eletromagnética possui grande relevância no cenário atual. O grande



desafio no desenvolvimento de MARE é a obtenção de um material de baixa reflexão e alta absorção da onda eletromagnética. Pesquisas envolvendo espumas de carbono são estimuladas devido às características do material como alta porosidade [Amaral-Labat *et al.*, 2013], considerável condutividade elétrica, resistência térmica e baixa densidade [Lv *et al.*, 2016]. Estas propriedades tornam estes materiais promissores na supressão ou ainda na considerável diminuição de Interferência Eletromagnética [Letellier *et al.*, 2015]. Além disso, as propriedades eletromagnéticas das espumas de carbono podem ser melhoradas por alguns métodos, como impregnação/deposição de nanopartículas magnéticas ou dielétricas na matriz porosa [Letellier *et al.*, 2017]. Os metais como níquel (Ni) e cobalto (Co), por exemplo, são considerados potenciais absorvedores de onda eletromagnética devido suas excelentes condutividades elétricas [Wang *et al.*, 2020]. Pode-se citar a incorporação de Fe, Co e Ni em nanotubos de carbono, a qual promoveu uma alta eficiência no material como absorvedor, devido à combinação das propriedades de permissividade e permeabilidade [Ning *et al.*, 2018].

Adicionalmente, espumas rígidas, leves e de baixo custo podem ser facilmente produzidas utilizando um recurso sustentável, o polifenólico natural tanino, extraído de alguns tipos de árvore como a casca da Acácia [Letellier *et al.*, 2015] e [Li *et al.*, 2012]. Estas espumas podem ser preparadas por meio de diferentes métodos, sendo o método clássico o mais empregado. A definição clássica de espumas é baseada na formação de um material em meio complexo, ou seja, por meio da liberação de um gás em um meio líquido de alta viscosidade, geralmente uma resina em processo de cura, enquanto o agente de expansão física é desprendido na forma de gás. A “cura” do polímero ocorre pelas reações de polimerização do precursor fenólico em presença de formaldeído, enquanto o agente de expansão física promove a porosidade durante evaporação, devido a formação de bolhas no líquido viscoso [Vergara, 2019] e [Amaral-Labat *et al.*, 2013]. O ponto de ebulição do solvente é atingido pelo aumento de temperatura causado pela autocondensação exotérmica do álcool furfúrico. Outros métodos utilizados na preparação de espumas à base de tanino são os métodos químicos e mecânicos [Santiago-Medina *et al.*, 2018].

Espumas de carbono já demonstraram alta eficiência de blindagem eletromagnética na faixa de frequência de micro-ondas [Letellier *et al.*, 2015]. Tais materiais podem ser utilizados para proteger dispositivos de interferências externas ou para evitar emissões eletromagnéticas de equipamentos elétricos [Letellier *et al.*, 2017]. Neste campo de aplicações duas importantes características das espumas podem ser relacionadas à resposta EM. A primeira é a baixa densidade da espuma, gerando uma maior eficiência na blindagem eletromagnética, e a segunda é a microestrutura celular porosa que favorece a ocorrência dos mecanismos de absorção e reflexão da onda na matriz carbonosa [Letellier *et al.*, 2015] e [Letellier *et al.*, 2015]. Ademais, as propriedades eletromagnéticas das espumas de carbono podem ser otimizadas pela modificação de sua estrutura [Letellier *et al.*, 2017].

Este artigo consiste em sintetizar espumas de carbono pura, à base do polifenólico natural tanino, na presença de aditivos metálicos (Fe, Ni, Co), e avaliar suas propriedades dielétricas visando sua aplicação na área aeroespacial. As análises morfológica e estrutural foram obtidas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia Raman, respectivamente. As propriedades dielétricas das partículas de espumas de carbono misturadas a matriz polimérica foram realizadas através do analisador de rede vetorial



usando guia de ondas na faixa de frequência da banda X (8,2 a 12,4 GHz) empregando o método Nicholson-Ross Weir (NRW).

2. Metodologia

A síntese da espuma de carbono foi preparada através de quatro formulações com características diferentes, variando os aditivos metálicos. Os materiais e as proporções usados nas sínteses foram 30 g de tanino extraído da casca da árvore Acácia, 10,5 g de álcool furfurílico (agente de reforço estrutural e gerador de calor), 3 g de dietil éter (agente de expansão física), 6 g de água (solvente), 7,4 g de formaldeído (agente reticulante), 11 g de ácido *para*-toluenosulfônico (catalisador), 3,95 g de sulfato de níquel, 4,08 g de sulfato de ferro e 3,94 g de sulfato de cobalto. A espuma foi preparada em béquer (Figura 1) à temperatura ambiente, homogeneizando primeiramente o tanino em água, álcool furfurílico, formaldeído e dietil éter.

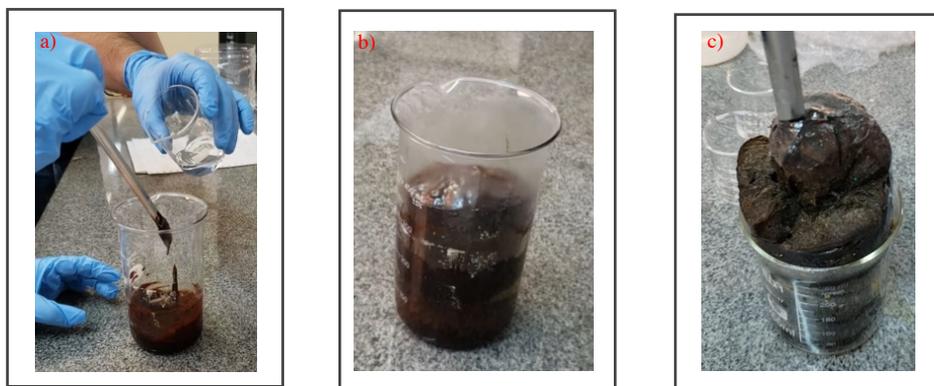


Figura 1. Síntese da espuma: a) adição de catalisador; b) reação e expansão; c) espuma.

Em seguida, o catalisador foi adicionado à mistura, seguido do (i) aumento da temperatura do meio reacional, (ii) expansão e (iii) evaporação, gerando uma espuma orgânica leve, porosa e de origem sustentável.

O material carbonoso foi obtido pelo processo de pirólise em forno tubular sob atmosfera inerte de nitrogênio. O esquema do processo de carbonização é mostrado na Figura 2. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min, mantida a 900 °C por 120 minutos, seguido do resfriamento, também sob atmosfera inerte.

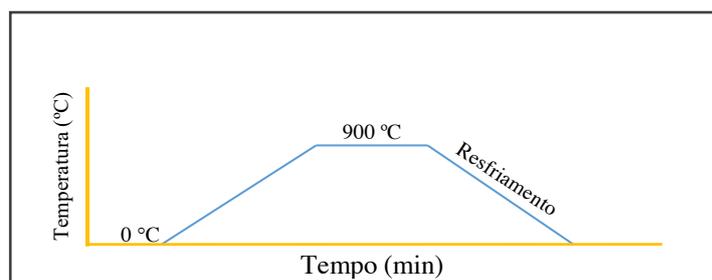


Figura 2. Esquema do processo de carbonização da espuma.



As espumas de carbono sintetizadas apresentaram aspecto de material vítreo reticulado, alta porosidade e baixa densidade e foram classificadas da seguinte forma: espuma de carbono original (EC), espuma de carbono com sulfato de níquel (EC-Ni), espuma de carbono com sulfato de Ferro (EC-Fe) e espuma de carbono com sulfato de cobalto (EC-Co).

A morfologia das espumas de carbono foram avaliadas no material sem prévia metalização por microscópio eletrônico de varredura do fabricante Jeol, modelo JSM-5310, enquanto a caracterização estrutural das espumas de carbono foi realizada por Espectroscopia Raman da marca Horiba, modelo LabRam HR Evolution, com auxílio do laser de comprimento de ondas de 514 nm.

As propriedades eletromagnéticas das EC foram analisadas pela mistura de partículas da espuma em matriz polimérica de silicone (Figura 3), resultando num material com geometria retangular definida (22,80 x 10,17 mm). As partículas da EC foram maceradas, misturadas e dispersas em matriz na proporção de 99 % em massa de silicone e 1 % em massa de espuma de carbono.

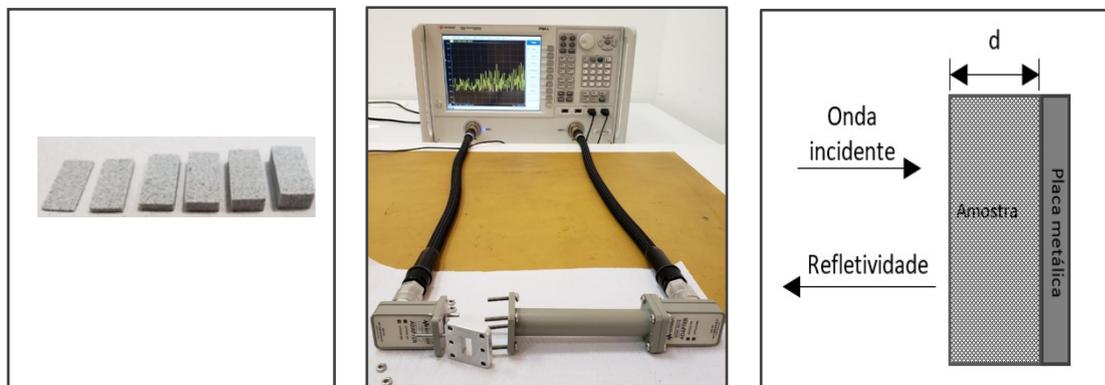


Figura 3. Caracterização eletromagnética: a) amostras de silicone com partículas de espuma de carbono; b) Analisador de Rede Vetorial; c) esquema do mecanismo da onda EM incidente e refletividade.

A permissividade complexa ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) [Lv *et al.*, 2016] e [Wang *et al.*, 2020] e a refletividade foram obtidas através do Analisador de Rede Vetorial (Vector Network Analyzer – VNA), modelo N5230C do fabricante *Agilent Technologies* (Figura 3), na faixa de frequência entre 8,2 a 12,4 GHz (banda X) por um guia de ondas (modelo X11644A). As amostras foram posicionadas no offset do guia na dimensão de 22,80 x 10,17 mm e espessuras variadas de 1 a 6 mm. As propriedades dielétricas das amostras foram obtidas pelo método Nicholson-Ross Weir (NRW) e a medida de refletividade foi realizada utilizando uma placa metálica refletora. O cálculo da refletividade, também chamado de *Reflection Loss* (RL) é realizado através das equações [Ning *et al.*, 2018]:

$$RL(dB) = 20 \log \left(\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right) \quad (\text{eq. 1})$$



onde Z_0 e Z_{in} são as características de impedância do ar e do material, respectivamente, e calculados por:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (\text{eq.2})$$

onde μ_r é a permeabilidade relativa, ϵ_r é a permissividade relativa, c é a velocidade da luz no vácuo, f é a frequência e d é a espessura da amostra.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise morfológica e estrutural da espuma de carbono

Através da análise morfológica foi observada a característica de Carbono Vítreo Reticulado (CVR) nas diferentes amostras de espumas de carbono sintetizadas.

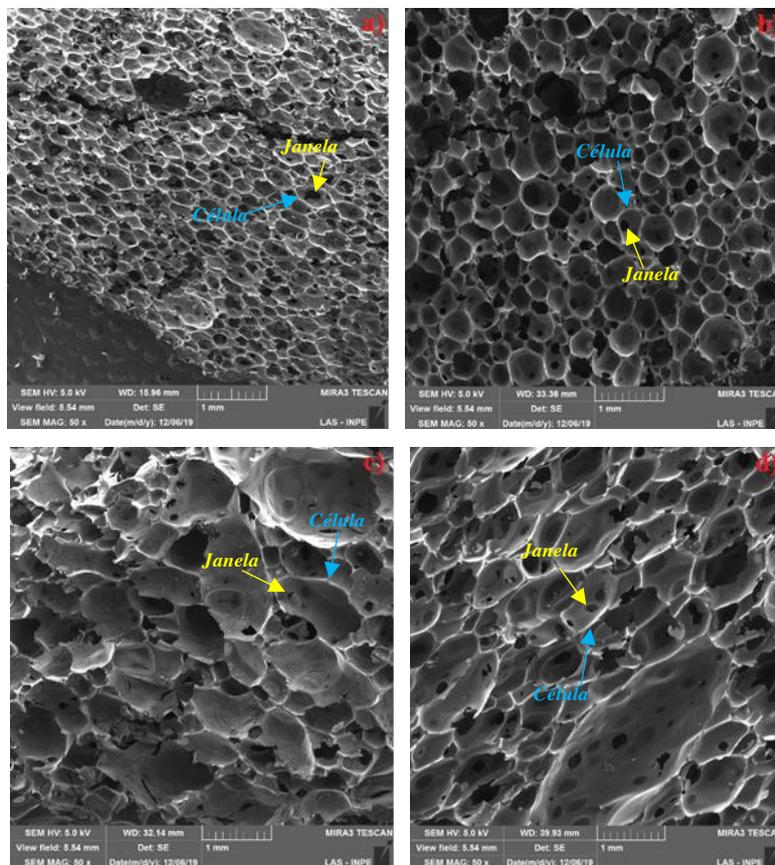


Figura 4. Micrografias das espumas de carbono: a) EC; b) EC-Co; c) EC-Fe; d) EC-Ni. Ampliação 50x. As células e janelas estão indicadas pelas setas azul e amarela, respectivamente.

Nas Figuras 4a, 4c e 4d, foi possível constatar uma distribuição de estruturas circulares interconectadas entre si [Amaral-Labat *et al.*, 2013]. Em geral, estas estruturas são denominadas de células [Letellier *et al.*, 2015], podendo apresentar “janelas”, ou seja, poros abertos e/ou fechados. Em geral, as células são alongadas na direção vertical, no entanto, a



imagem MEV (Figura 4b) da amostra EC-Co apresenta poros mais circulares além de uma maior quantidade de poros abertos.

Na Figura 5 são apresentadas as micrografias com ampliação de 5 kx das amostras das espumas de carbono. Observou-se a presença de fragmentos de diferentes formas e tamanhos na superfície das espumas. Um fino particulado foi encontrado na EC-Co (Figura 5b), enquanto fragmentos com formato de tiras finas foram encontrados na amostra EC-Fe (Figura 5c), e finalmente, a espuma EC-Ni (Figura 5d) apresentou pequenas partículas em sua superfície. Estas partículas não foram encontradas na amostra EC (Figura 5a) e podem estar associados à presença de partículas dos aditivos metálicos adicionados nas espumas de carbono.

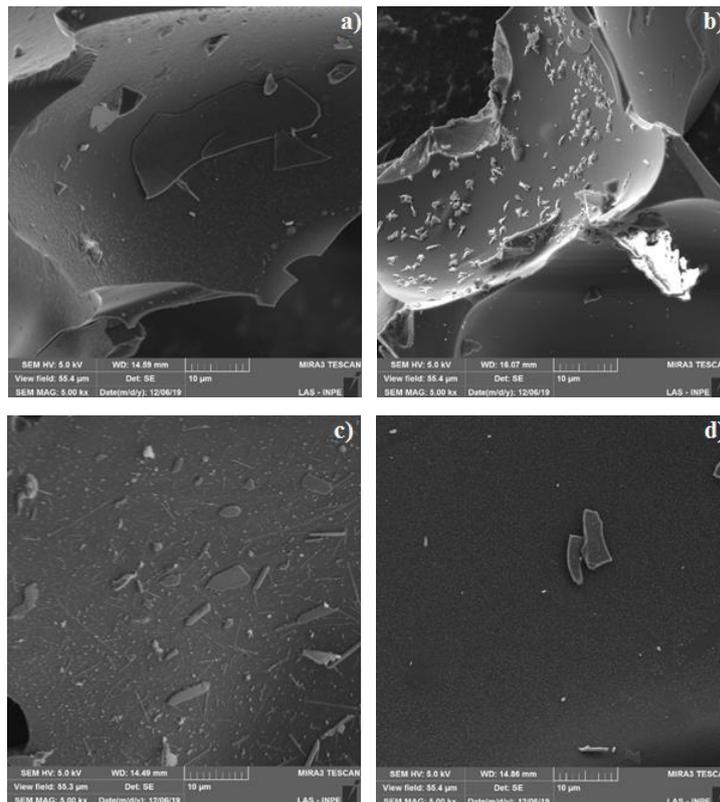


Figura 5. Micrografia das espumas: a) EC; b) EC-Co; c) EC-Fe; d) EC-Ni. Ampliação de 5 kx.

Os resultados da espectroscopia Raman das espumas de carbono EC, EC-Co, EC-Fe, EC-Ni são apresentadas na Figura 6. Nos espectros das amostras de EC foram identificadas duas bandas características típicas de materiais carbonosos, as bandas D e G centradas em aproximadamente 1340 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , respectivamente [Alegre *et al.*, 2019].

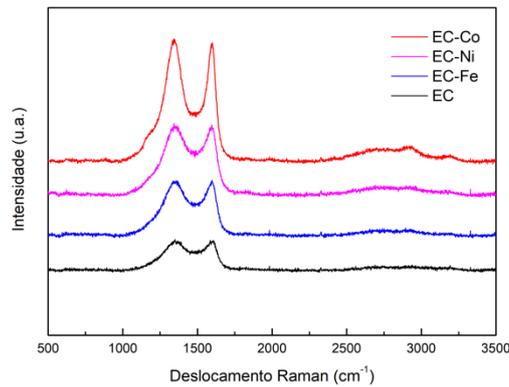


Figura 6. Espectros Raman das amostras, EC-Co, EC-Ni, EC-Fe e EC.

Em geral, a banda D está associada com a desordem e defeitos presentes na estrutura, ou seja os defeitos pontuais como vacâncias e átomos dopantes. Por outro lado, a banda G está relacionada com a vibração de ligações sp^2 , correspondentes a uma estrutura semelhante à da grafita [Alegre *et al.*, 2019] e [Yang *et al.*, 2018].

3.2 Análise eletromagnética

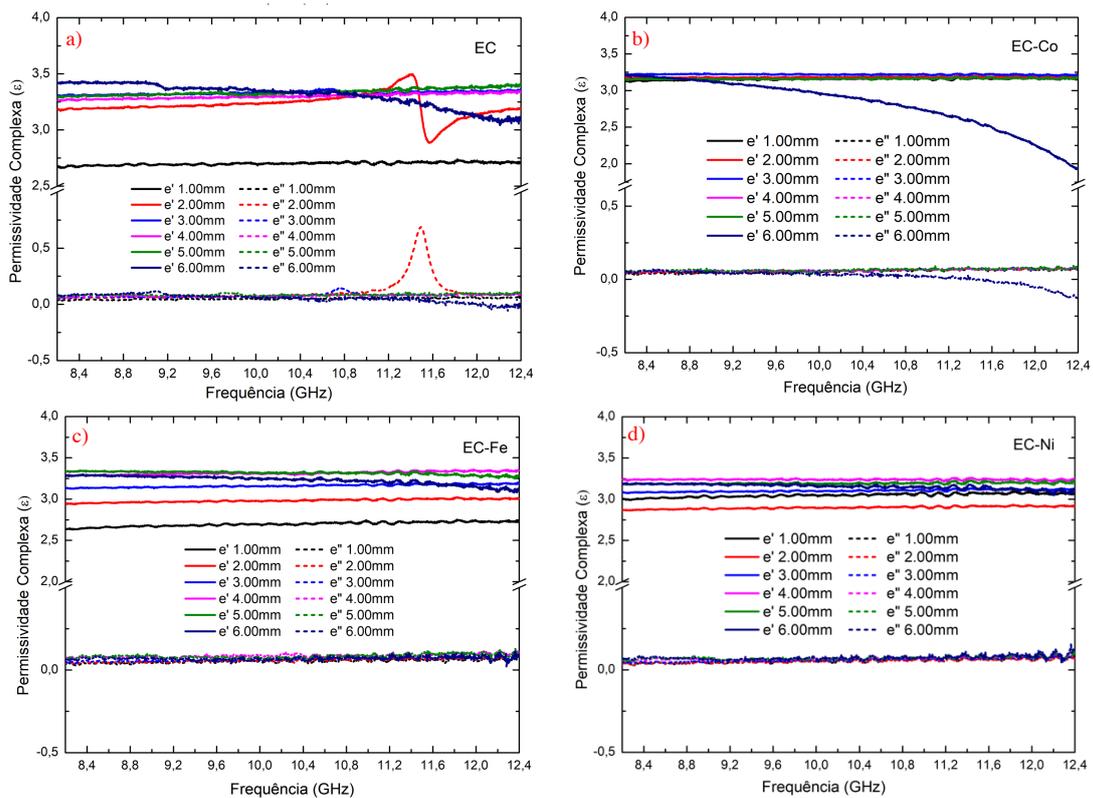


Figura 7. Permissividade complexa das amostras variadas de espessuras 1-6 mm: a) EC; b) EC-Co; c) EC-Fe; d) EC-Ni.



As propriedades dielétricas das amostras preparadas a partir das partículas de EC dispersas na matriz polimérica de silicone foram avaliadas. A Figura 7a mostra os valores de permissividade complexa real (ϵ') da EC variando de 2,60 a 3,40 em função da espessura da amostra. Por outro lado, a permissividade real ϵ' da amostra de 2 mm apresenta características que podem ser atribuídas à ressonância e polarização [Wang *et al.*, 2020] enquanto as permissividades imaginárias (ϵ'') se mantiveram em aproximadamente 0,15.

A Figura 7b mostra a variação de ϵ' entre 3,1 e 3,2, se mantendo constante com o aumento da frequência. Excepcionalmente, a amostra de 6 mm apresenta um decréscimo da permissividade real com aumento da frequência, se iniciando em 9 GHz, enquanto a permissividade imaginária se aproxima de 0,06. Ademais, as Figuras 7c e 7d mostram as permissividades real e imaginária em torno de 2,6 a 3,2 e de 0,03 a 0,06, respectivamente.

Os resultados de refletividade, mostrados na Figura 8, não apresentaram respostas significativas de absorção da onda EM na faixa de frequência de 8,2 a 12,4 GHz, visto que o valor mínimo foi de aproximadamente -1,5 dB.

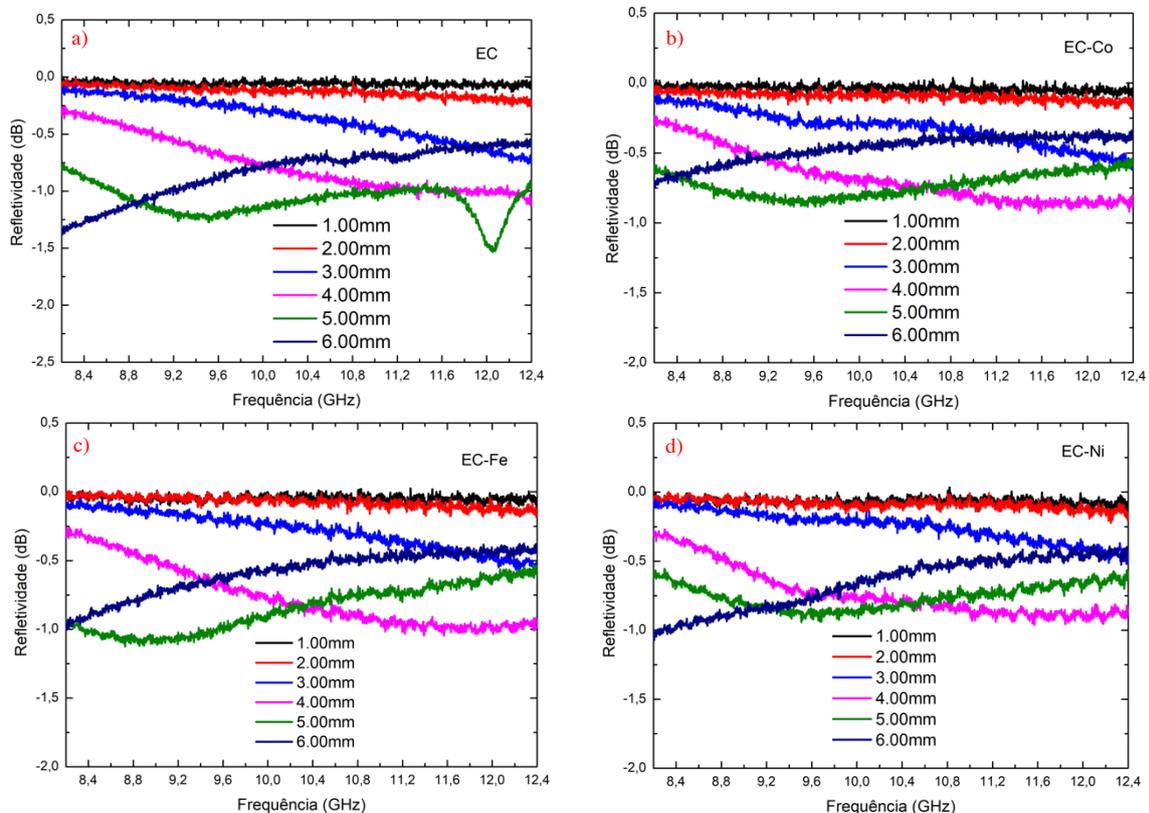


Figura 8. Refletividade das amostras de espessuras 1-6 mm: a) EC; b) EC-Co; c) EC-Fe; d) EC-Ni.

Este fato pode estar relacionado à baixa concentração de espuma de carbono adicionada à matriz polimérica. Conforme observado em resultados da literatura [Letellier *et al.*, 2015], [Lv *et al.*, 2016] e [Vergara, 2019], os materiais carbonosos apresentam boa resposta de atenuação da radiação eletromagnética, quando utilizado em proporções maiores que 20 %



(em massa) na matriz polimérica. Um outro fator que pode ter contribuído para tal resultado, é a pequena proporção em massa do aditivo metálico à espuma (em torno de 5 %).

4. Conclusão

Neste artigo foram apresentados a síntese, a caracterização morfológica e estrutural da espuma de carbono à base de material sustentável, tanino, com adição de aditivos metálicos (Co, Fe, Ni), além da avaliação de suas propriedades eletromagnéticas na faixa de frequência da banda X (8,2 a 12,4 GHz). As espumas de carbono obtidas apresentaram estruturas típicas de carbono vítreo reticulado contendo células e janelas de tamanhos irregulares. A adição dos sulfatos de cobalto, ferro e níquel na síntese da espuma, não influenciaram significativamente no desempenho da absorção da onda eletromagnética, conforme observado pelos resultados de refletividade, provavelmente devido a baixa proporção em massa desses aditivos metálicos (5%) na espuma original e também à limitada quantidade da EC (1% em massa) na matriz polimérica. Portanto, nos trabalhos futuros, é sugerido o aumento da concentração de aditivos metálicos na síntese da espuma e também da espuma de carbono na matriz polimérica.

Agradecimentos: A Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC).

Referências

- Alegre, C., *et al.* (2019). Carbon xerogels electrochemical oxidation and correlation with their physico-chemical properties. **Carbon**, vol. 144, p. 382-394.
- Amaral-Labat, G., *et al.* (2013). Acoustic Properties of Cellular Vitreous Carbon Foams. **Carbon**, vol. 58, p. 76–86.
- Kuzhir, P. P., *et al.* (2012). Highly Porous Conducting Carbon Foams for Electromagnetic Applications. **IEEE**.
- Kuzhir, P. P., *et al.* (2017). Electrical Properties of Carbon Foam in the Microwave Range. **Russian Physics Journal**, vol. 59(10), p.1703-1709.
- Letellier, M., *et al.* (2015). Tannin-Based Carbon Foams for Electromagnetic Applications. **IEEE Transactions On Electromagnetic Compatibility**, vol.57(5), p. 989-995.
- Letellier, M., *et al.* (2017). Electromagnetic Properties of Model Vitreous Carbon Foams. **Carbon**, vol. 122, p. 217-227.
- Letellier, M., *et al.* (2015). Microwave Dielectric Properties of Tannin-Based Carbon Foams. **Ferroelectrics**, vol. 479, p. 119-126.
- Li, Q., *et al.* (2019). One-Step Approach For Fabrication of 3D Porous Carbon/Graphene Composites as Supercapacitor Electrode Materials. **Catalysis Today**, vol. 330, p. 228-239.
- Li, X., *et al.* (2012). Tailoring the Structure of Cellular Vitreous Carbon Foams. **Carbon**, vol. 50, p. 2026-2036.



- Lv, J. L., *et al.* (2016). Synthesis of Lightweight, Hierarchical Cabbage-Like Composites as Superior Electromagnetic Wave Absorbent. **Chemical Engineering Journal**, vol. 289, p. 261-269.
- Ning, M., *et al.* (2018). One-step Fabrication of N-doped CNTs Encapsulating M Nanoparticles (M=Fe, Co, Ni) for Efficient Microwave Absorption. **Applied Surface Science**, vol. 447, p. 244-253.
- Santiago-Medina, F. J., *et al.* (2018). Projectable Tannin Foams by Mechanical and Chemical Expansion. **Industrial Crops & Products**, vol. 120, p. 90-96.
- Vergara, D. E. F. (2019). Espumas de Carbono de Origem Sustentável como Material Absorvedor de Radiação Eletromagnética na Faixa de Micro-ondas 8,2 - 12,4 (banda X). **Tese de Doutorado**. INPE. São José dos Campos.
- Yang, X., *et al.* (2018). Graphene Functionalized Bio-Carbon Xerogel for Achieving High-Rate and High-Stability Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, vol. 282, p. 813-821.
- Wang, Y., *et al.* (2020). Multilayer-Structured Ni-Co-Fe-P/Polyaniline/Polyimide Composite Fabric for Robust Electromagnetic Shielding With Low Reflection Characteristic. **Chemical Engineering Journal**, vol. 380.