

Desempenho de Absorção de Micro-ondas do compósito XC/NTC na Banda Ku

Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros^{1,2}, Leonardo Iusuti de Medeiros^{1,2}, Rodrigo Gabas Amaro de Lima¹, Alan Fernando Ney Boss³, Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva³, André Ferreira Sardinha¹, Maurício Ribeiro Baldan¹, Gisele Aparecida Amaral-Labat¹.

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluna 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. *O aumento de poluição por interferência eletromagnética tem causado um grande interesse na pesquisa e no desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Materiais carbonosos dielétricos de origem sustentável com característica absorvedora de ondas eletromagnéticas podem contribuir para aplicações em revestimentos de dispositivos eletrônicos impedindo interferência eletromagnética. Neste trabalho, a síntese de xerogel de carbono foi feita usando um método simples e de baixo custo a partir de um precursor de carbono natural, o tanino. O xerogel de carbono foi misturado com nanotubo de carbono formando um compósito sustentável em matriz polimérica. As caracterizações morfológica e estrutural foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difratomia de Raio-X e Espectroscopia Raman. Os resultados da análise eletromagnética demonstram que o compósito sustentável tem desempenho promissor como absorvedor de micro-ondas na banda Ku.*

Palavras-chave: Xerogel de Carbono; Nanotubo de Carbono; Sustentabilidade; Permissividade, MARE.

1. Introdução

A rápida evolução do desenvolvimento e uso da tecnologia sem fio, instalação de sistemas de radar (RUIZ-PEREZ et al., 2022) e equipamentos eletrônicos, tem causado aumento da poluição por radiação eletromagnética afetando comunicação entre dispositivos, comunicação por satélite e também causando possíveis efeitos nocivos ou danos à saúde humana (DRAKAKIS et al., 2017; GUPTA; TAI, 2019; MSOMI et al., 2022; QIN; BROSSEAU, 2012; SHI et al., 2022). Pesquisas são motivadas no desenvolvimento de materiais absorvedores capazes de reduzir interferências eletromagnéticas entre componentes na faixa de frequência de GHz (BISPO et al., 2021; DRAKAKIS et al., 2017; GUPTA; TAI, 2019; ZENG et al., 2018). Esses tipos de materiais podem ser classificados

como magnéticos ou dielétricos. Materiais magnéticos ou metálicos são explorados e tem eficiência como absorvedor ou blindagem de ondas eletromagnéticas (LI et al., 2015). Porém apresentam propriedades que desfavorecem seu uso como revestimento em dispositivos de material leve, pois os materiais metálicos apresentam alta densidade e também são suscetíveis a corrosão (BISWAS et al., 2017). Materiais dielétricos carbonosos tem baixa densidade e são extensivamente pesquisados como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) (QIN; ZHANG; WU, 2022; ZHAO et al., 2021). Pesquisas envolvendo esses materiais como por exemplo, Nanotubo de Carbono (NTC) (FAN et al., 2021), Grafeno ou Óxido de Grafeno (GO) (BISPO et al., 2021; ZENG et al., 2018), Fibra de Carbono (SHEN et al., 2022), Negro de Fumo (NF) (RUIZ-PEREZ et al., 2022) tem notável atenção nas suas propriedades intrínsecas de alta condutividade elétrica, perdas dielétricas, estabilidade química que favorecem a sua aplicação como MARE (RUIZ-PEREZ et al., 2022).

Xerogel de Carbono (XC) ou Espuma de carbono podem ser fabricados baseado em recurso renovável usando como precursor natural, o tanino, (BRAGHIROLI et al., 2019; LETELLIER et al., 2015) extraído da árvore *Acácia mearnsii*. Nanotubos de Carbono (NTC) tem alta área de superfície, boa resistência mecânica e condutividade elétrica que favorecem o uso como absorvedor de micro-ondas em compósitos (RUIZ-PEREZ et al., 2022). O compósito sustentável xerogel de carbono e nanotubo de carbono adicionado em matriz polimérica tem propriedades como boa resistência química (ZENG et al., 2018) e baixa massa específica podem contribuir para aplicação como material absorvedor de micro-ondas. O desafio para os pesquisadores é desenvolver um compósito de material carbonoso dielétrico sustentável, de baixa densidade na Banda Ku e que tenha um potencial para aplicação no setor aeroespacial ou aeronáutico.

Este trabalho consiste na síntese do xerogel de carbono sustentável a base do polifenólico natural tanino misturado ao nanotubo de carbono formando compósito em matriz polimérica. Este compósito é usado para avaliar suas propriedades dielétricas visando sua aplicação na área aeroespacial. As análises da morfologia e da estrutura do XC são obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX) e espectroscopia Raman. As propriedades dielétricas do compósito de xerogel de carbono e NTC em silicone são realizadas através do analisador de rede vetorial por guia de ondas retangular na faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz (banda Ku).

2. Metodologia

2.1 Materiais

O tanino em pó extraído da casca da árvore *Acácia Mearnsii* foi gentilmente cedido pela empresa TANAC SA, água deionizada, álcool etílico, formaldeído 37% p.a., surfactante Pluronic F-127, Nanotubo de Carbono (Cheap Tubes) e borracha de silicone (Redelease).

2.2 Metodologia

O gel de tanino foi preparado em uma rota simples de policondensação usando o método de secagem subcrítica (AMARAL-LABAT et al., 2013). A síntese do xerogel foi obtida misturando 3 g de tanino, 1,5 g de pluronic F-127 dissolvidos em solução hidroalcoólica 18 g de água deionizada e álcool etílico na proporção de massa de 1:1. Foi adicionado a essa mistura uma solução aquosa de 12 g do agente reticulante, o formaldeído. Essa mistura foi mantida a 85 °C por 5 dias para o processo de polimerização, e, em seguida, secos em condições de temperatura e pressão ambiente. O material carbonoso foi obtido após a carbonização em forno tubular sob atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantido no patamar a 900 °C por 120 minutos. As amostras foram nomeadas 5XC, 5XC/0,1NTC e 5XC/1NTC quando misturadas a borracha de silicone na proporção de somente 5 %m/m de XC e a essa mesma proporção de xerogel de carbono quando adicionado 0,1 ou 1 %m/m de NTC, respectivamente. A morfologia dos materiais carbonosos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) Mira3-Tescan. A caracterização estrutural foi realizada por Espectroscopia Raman, fabricante Horiba, modelo LabRam HR Evolution, usando laser de comprimento de ondas de 514 nm. Os padrões de Difração de Raio-X foram executados pelo difratômetro Rigaku Ultima IV, usando tubo de radiação CuK α ($\lambda=0.15418$ nm). Um Analisador de Rede Vetorial (Vector Network Analyzer – VNA), modelo N5230C Agilent Technologies (Figura 1a), faixa de frequência de 12,4 a 18 GHz da banda Ku (P11644A) foi usado para medir a permissividade complexa ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) (MEDEIROS et al., 2022b) e perdas de refletividade dos compósitos de xerogel de carbono puro e com nanotubo de carbono em matriz polimérica. A Figura 1b mostra o esquema do mecanismo da onda EM incidente e refletida. As amostras foram posicionadas no offset do guia de ondas de geometria retangular na dimensão de 15,80 x 7,95 mm e espessuras variadas de aproximadamente 2 a 6 mm.

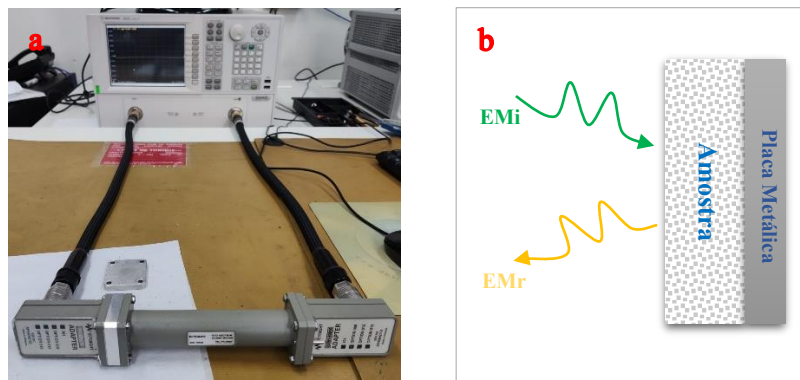


Figura 1. Caracterização eletromagnética: a) Analisador de Rede Vetorial; b) esquema do mecanismo da onda EM incidente e refletida.

As propriedades de absorção de ondas eletromagnéticas dos compósitos 5XC, 5XC/0,1NTC e 5XC/1NTC foram estudadas. A perda por reflexão (RL) é obtida usando uma placa

metálica posicionada atrás da amostra no offset. O cálculo do *Reflection Loss* (RL) está baseada na Teoria de Linha de Transmissão (SHEN et al., 2022) para um absorvedor:

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (\text{eq.1})$$

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.

$$RL(\text{dB}) = 20 \log \left(\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right) \quad (\text{eq. 2})$$

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

3. Resultados e Discussão

3.1 Análise morfológica e estrutural do material carbonoso

Na análise morfológica, é observado característica de materiais carbonosos típicos de xerogel de tanino e nanotubos de carbono.

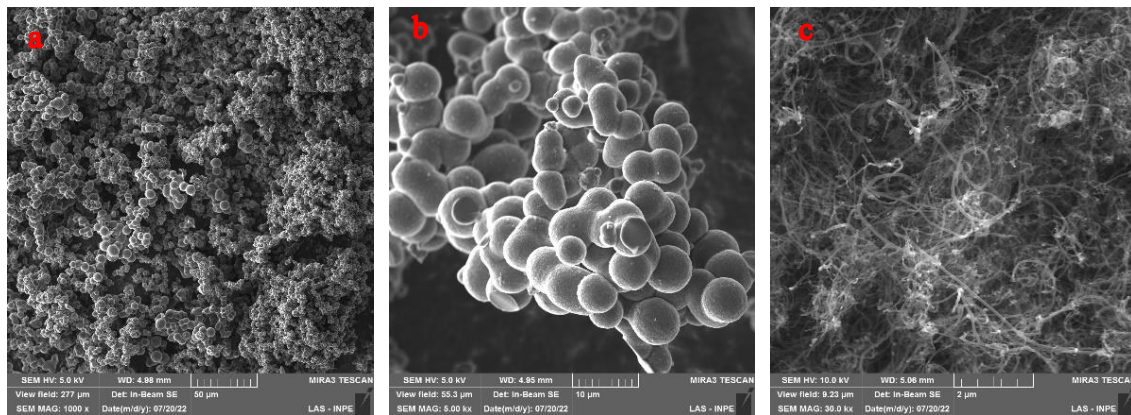


Figura 2. Micrografias das espumas de carbono: (a-b) xerogel de carbono; c) nanotubos de carbono.

Nas Figuras 2a-b, é possível constatar a presença de macroporosidade, ou seja, poros maiores que 50 nm circundados por uma distribuição de nódulos esféricos com diâmetros aproximado de 5 μm interconectadas entre si. A Figura 2c mostra os nanotubos de carbono dispersos numa estrutura emaranhada de tubos alongados, com diâmetros médios aproximados de 30 nm.

Os difratogramas de Raios-X do xerogel de carbono e Nanotubos de carbono é mostrado na Figura 3. O padrão de Raios-X mostra que os picos nas posições 23,24° e 43,64° correspondem à difração dos planos (002) e (100) do carbono grafitico (MEDEIROS et al., 2022b; YUE; ARENILLAS; IRVINE, 2016), indicando a estrutura formada do xerogel de

carbono após carbonização. Os Picos nas posições $26,06^\circ$, $43,16^\circ$ e $53,5^\circ$ correspondem aos planos (002), (100) e (004), típicos da estrutura de nanotubos de carbono (GIRI; SINGH, 2007; MEDEIROS et al., 2022a).

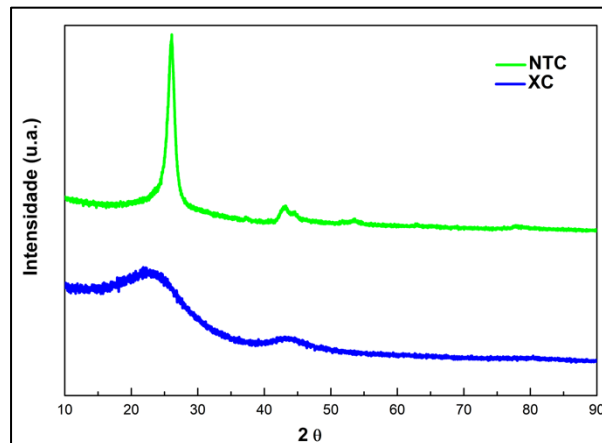


Figura 3. Difratoograma de Raio-X do nanotubo de carbono e xerogel de carbono

Os espectros Raman do XC e NTC são mostrados na Figura 4. Nos espectros dos materiais carbonosos foram identificadas duas bandas características típicas de materiais carbonosos. A banda D, situada em aproximadamente 1340 cm^{-1} , e a banda G, situada em aproximadamente 1590 cm^{-1} . Em aproximadamente 2700 cm^{-1} a banda G' é apresentada, indicando a segunda ordem do NTC no espectro.

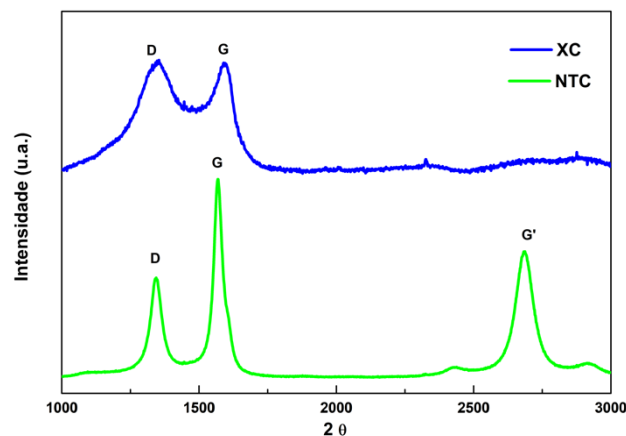


Figura 4. Espectros Raman XC e NTC.

Em geral, a banda D está associada com a desordem e defeitos presentes na estrutura do material. No nanotubo de carbono a banda D é comumente aparente devido a defeitos presentes na parede do tubo. Esses defeitos podem favorecer desempenho de absorção da onda EM permitindo perdas por polarização de dipolo (QIN; ZHANG; WU, 2022; WANG et al., 2022).

3.2 Análise eletromagnética

As propriedades dielétricas das amostras são apresentadas nas Figuras 5(a-c). A permissividade complexa real (ϵ') e imaginária (ϵ'') representam a capacidade do material armazenar e dissipar a energia da onda eletromagnética incidente na amostra, respectivamente. A Figura 5a mostra os valores de $\epsilon' \cong 4$ e $\epsilon'' \cong 0,1$ na amostra de 5XC. Mantendo a concentração em 5 % de XC e adicionando 0,1 %m/m de NCT (5CX/0,1NCT) (Figura 5b) é obtido resultado de discreto aumento no valor de ϵ' e ϵ'' em 4,4 e 0,22 respectivamente. Adicionado ao compósito polimérico a concentração de 1 %m/m de NTC e mantendo 5 % de XC (5XC/1NTC) promoveu um aumento em torno de 75 % resultando em valores de permissividade real de 7,5 e a permissividade imaginária de 0,9. A adição de NTC pode ter causado aumento da permissividade imaginária resultando em perda por condução (QIN; ZHANG; WU, 2022).

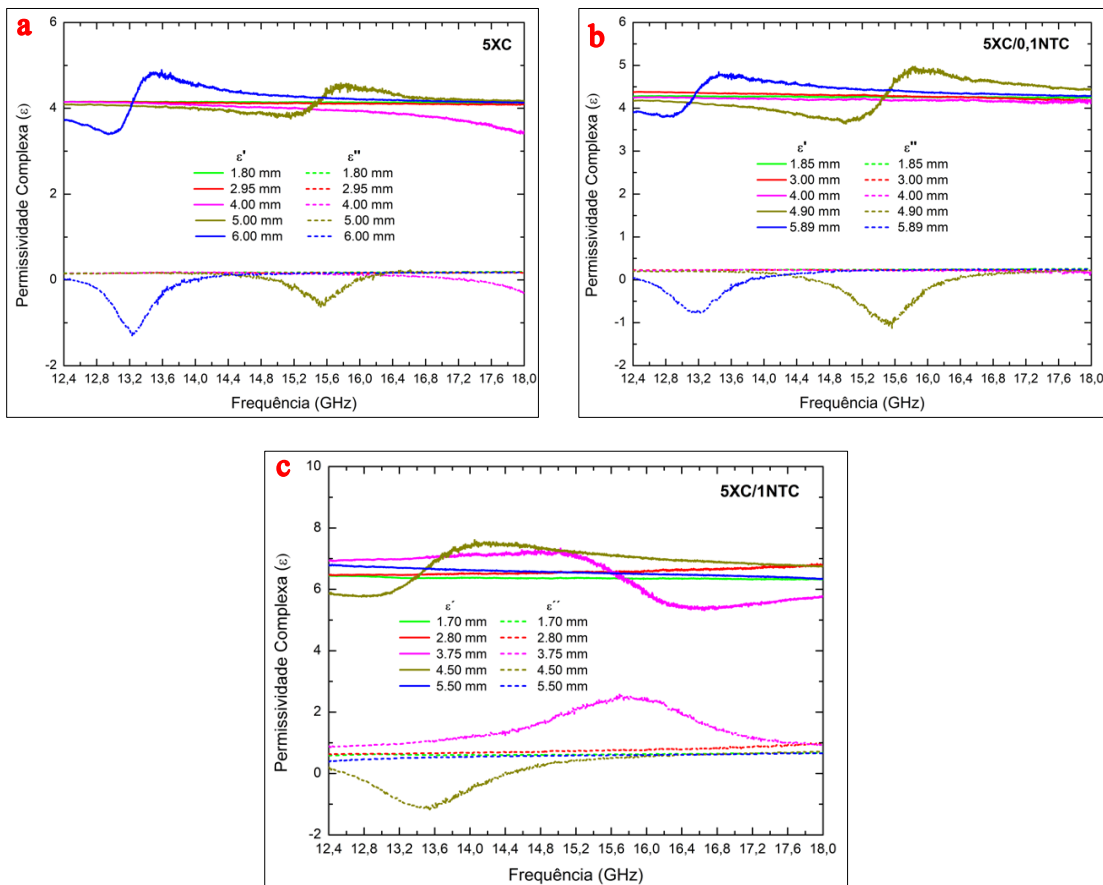


Figura 5. Permissividade complexa: a) 5XC; b) 5XC/0,1NCT; c) 5XC/1NTC.

O valor de perda por refletividade em -10 dB indica que o material é absorvedor, ou seja, o material apresenta uma absorção de 90 % (ZHU; GUAN; YANG, 2021). O valor de RL da

onda eletromagnética é mostrada na Figura 6(a-c). Considerando o compósito 5XC, mostrado na Figura 6a, o valor de atenuação da onda está em -3,14 dB na frequência 18,0 GHz. As curvas do compósito 5XC/0,1NTC apresentado na Figura 6b, mostra um valor de RL de -4,50 dB (18 GHz) para a amostra com espessura de 5,89 mm. Uma pequena adição de 0,1 %m/m de NTC ao compósito promoveu um discreto aumento da perda por reflexão.

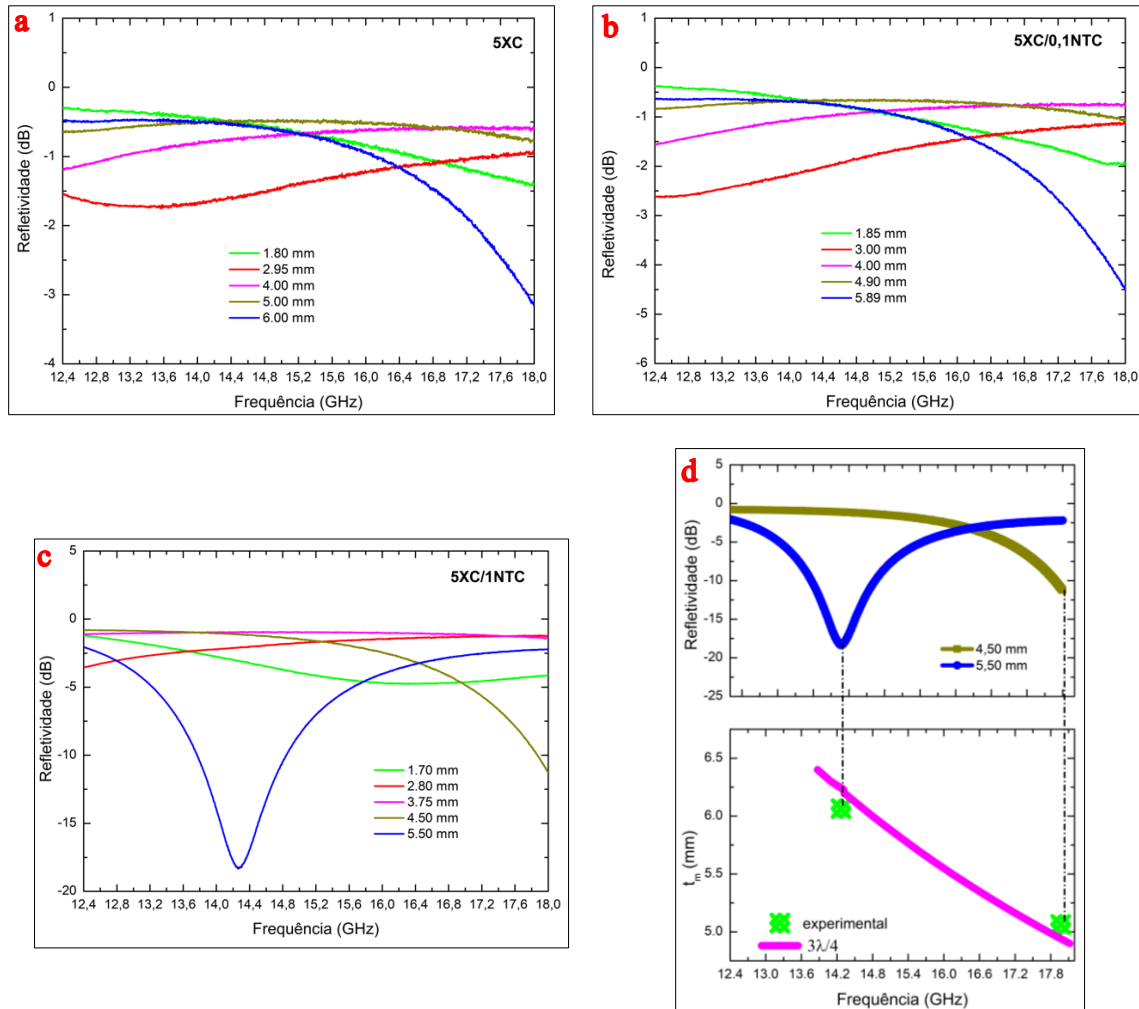


Figura 6. Refletividade a) 5XC; b) 5XC/0,1NTC; c) 5XC/1NTC; d) Relação entre picos de RL, frequência e espessura calculada de 5XC/1NTC.

A adição de 1 % de NTC (5XC/1NTC), promoveu a atenuação da onda EM de -11,25 dB na frequência de 18 GHz para a amostra com espessura de 4,50 mm e -18,34 dB na frequência 14,26 GHz na espessura de 5,50 mm. A perda por reflexão pode decorrer devido a alguns mecanismos de perdas como condução, polarização interfacial, polarização de dipolo (QIN; ZHANG; WU, 2022). O aumento da concentração de NTC no compósito 5XC/1NTC contribuiu para aumento da atenuação de ondas EM causado pela dissipação da onda no compósito, evidenciado por $\epsilon'' \approx 0,9$. A interface heterogênea do material entre XC e NTC

favorecem a perda por polarização interfacial (CHANG et al., 2022) e a perda por condução causado pelo NTC (QIN; ZHANG; WU, 2022).

O aumento da espessura das amostras faz com que a os picos de RL apareçam em frequências mais baixas. A absorção da onda EM é relacionada com a espessura da amostra e a frequência, baseada na equação da teoria de $\frac{1}{4}$ do comprimento de onda EM dada por (SU et al., 2020):

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{4f_m\sqrt{|\epsilon_r\mu_r|}} \quad n = (1,3,5 \dots) \quad (\text{eq. 3})$$

Onde λ é o comprimento de onda EM no compósito, c é a velocidade da luz, f_m é a frequência, ϵ_r é a permissividade relativa, μ_r permeabilidade relativa em módulo e, a espessura correspondente é dada por t_m . A onda EM é incidida e refletida na primeira e segunda superfície da amostra. Quando a distância entre essas duas superfícies for um múltiplo ímpar ($n=1,3,5\dots$) de $\frac{1}{4}$ do comprimento da onda EM o modelo é satisfeito e a absorção da onda é evidenciada.

Sample	Matrix	Thickness (mm)	RL (dB)	Frequency (GHz)	Reference
5XC/INTC	silicone	4.50	-11,25	18,00	Este trabalho
		5.50	-18,34	14,26	
CA	parafina	1,90	-37,55	14,73	(WANG et al., 2022)
HPCNs-2	parafina	4,00	-26,27	$\cong 5,00$	(TAO et al., 2021)

A Tabela 1 mostra resultados com características de absorção da onda EM do material compósito sustentável relacionados a estudos recentes de materiais carbonosos de origem sintética. Os materiais mostrados na Tabela 1, Aerogel de Carbono (CA) sintético (WANG et al., 2022) apresentou 99,98 % e Nanopartículas de Carbono Poroso (HPCNs-2) (TAO et al., 2021) apresentou 99,76 % de absorção de micro-ondas, respectivamente. No entanto, o material apresentando neste trabalho, xerogel de carbono sustentável (5XC/INTC), apresenta desempenho de absorção ondas EM de 98,55 %. O XC produzido a partir do biofenólico tanino se destaca devido ao processo de síntese sustentável usando um método simples principalmente na etapa de secagem a condições de temperatura e pressão ambiente, e de baixo custo em relação a absorvedores análogos que usam materiais sintéticos e etapas de síntese complexa tornando o material de custo elevado.

4. Conclusão

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterizações morfológica, estrutural e eletromagnética do xerogel de carbono à base do material sustentável, o tanino. O compósito

XC puro e com adição de NTC permitiu a avaliação de propriedades eletromagnéticas na faixa de frequência da banda Ku (12,4 a 18 GHz). O xerogel de carbono obtido apresentou estrutura típica de carbono poroso de tamanhos irregulares. A adição dos nanotubo de carbono influenciou significativamente no desempenho da atenuação da onda eletromagnética, conforme observado pelos resultados mínimos de RL atingindo -18,34 dB em 14,26 GHz e largura de banda de 1,14 GHz para amostra 5XC/1NTC. Nos trabalhos futuros, é sugerido o aumento da concentração de NTC mantendo a concentração de XC na matriz polimérica, esperando aprimorar o desempenho de absorção da onda EM.

***Agradecimentos:** Os autores Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros e Leonardo Iusuti de Medeiros agradecem à Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC). Este trabalho foi apoiado pelas seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).*

Referências

- AMARAL-LABAT, G. et al. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 437–445, 2013.
- BISPO, M. C. et al. Electromagnetic properties of carbon-graphene xerogel, graphite and ni-zn ferrite composites in polystyrene matrix in the x-band (8.2 – 12.4 GHz). **Revista Materia**, v. 26, n. 2, 2021.
- BISWAS, S. et al. Absorption-dominated electromagnetic wave suppressor derived from ferrite-doped cross-linked graphene framework and conducting carbon. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 3030–3039, 2017.
- BRAGHIROLI, F. L. et al. Tannin gels and their carbon derivatives: A review. **Biomolecules**, v. 9, n. 10, 2019.
- CHANG, Q. et al. Microstructure induced dielectric loss in lightweight Fe₃O₄ foam for electromagnetic wave absorption. **iScience**, v. 25, n. 3, p. 103925, 2022.
- DRAKAKIS, E. et al. A study of the electromagnetic shielding mechanisms in the GHz frequency range of graphene based composite layers. **Applied Surface Science**, v. 398, p. 15–18, 2017.
- FAN, D. et al. Broadband microwave absorption performance and theoretical dielectric properties model of hollow porous carbon spheres/expanded polypropylene composite foams. **Polymer**, v. 234, n. October, p. 124262, 2021.
- GIRI, P. K.; SINGH, D. K. Possible role of defects in the visible photoluminescence from single walled and multiwalled carbon nanotubes. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 1018, n. January, p. 93–98, 2007.
- GUPTA, S.; TAI, N.-H. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band. **Carbon**, v. 152, p. 159–187, 2019.
- LETELLIER, M. et al. Tannin-Based Carbon Foams for Electromagnetic Applications. **IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility**, v. 57, n. 5, p. 989–995, 2015.
- LI, G. et al. NiFe₂O₄, Fe₃O₄-FexNiy or FexNiy loaded porous activated carbon balls as lightweight microwave absorbents. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8248–8257, 2015.
- MEDEIROS, L. I. DE et al. Improved Microwave Absorption Performance with Sustainable Porous

- Carbon/Carbon Nanotube Composites. **Materials Research**, v. 25, n. suppl 2, 2022a.
- MEDEIROS, N. C. F. L. et al. Sustainable Carbon Xerogel in the Production of Electromagnetic Radar Absorbing Composites in the Ku-Band. v. 25, 2022b.
- MSOMI, J. Z. et al. Microwave absorption properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by spraying-coprecipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 560, n. June, p. 74–77, 2022.
- QIN, F.; BROSSEAU, C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 6, 2012.
- QIN, M.; ZHANG, L.; WU, H. Dielectric Loss Mechanism in Electromagnetic Wave Absorbing Materials. **Advanced Science**, v. 9, n. 10, p. 1–24, 2022.
- RUIZ-PEREZ, F. et al. Carbon-based radar absorbing materials: A critical review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 7, n. 3, 2022.
- SHEN, Y. et al. Design and synthesis of magnetic porous carbon nanofibers with excellent microwave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 903, p. 163971, 2022.
- SHI, Y. et al. Electromagnetic (EM) wave absorption properties of cementitious building composites containing MnZn ferrite: Preferable effective bandwidth and thickness via iron and graphite addition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 560, n. March, 2022.
- SU, X. et al. Design of controlled-morphology NiCo_2O_4 with tunable and excellent microwave absorption performance. **Ceramics International**, v. 46, n. 6, p. 7833–7841, 2020.
- TAO, J. et al. Multi-shell hollow porous carbon nanoparticles with excellent microwave absorption properties. **Carbon**, v. 172, p. 542–555, 2021.
- WANG, K. et al. Nanoporous resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel for lightweight and tunable microwave absorption. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, n. December 2021, p. 125718, 2022.
- YUE, X.; ARENILLAS, A.; IRVINE, J. T. S. Application of infiltrated LSCM-GDC oxide anode in direct carbon/coal fuel cells. **Faraday Discussions**, v. 190, p. 269–289, 2016.
- ZENG, Z. et al. Biomass-based honeycomb-like architectures for preparation of robust carbon foams with high electromagnetic interference shielding performance. **Carbon**, v. 140, p. 227–236, 2018.
- ZHAO, B. et al. Lightweight graphene aerogels by decoration of 1D CoNi chains and CNTs to achieve ultra-wide microwave absorption. **Carbon**, v. 176, p. 411–420, 2021.
- ZHU, Y.; GUAN, X.; YANG, Z. One-pot synthesis of Carbon nanotube reinforced graphene aerogels and their applications in electromagnetic wave attenuation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 159, n. June, p. 110279, 2021.