

Compósito Absorvedor Licor Negro/ NTC na Faixa de Frequência da Banda K_u

Leonardo Iusuti de Medeiros 1,2, Nila Cecília de Faria Lopes Medeiros 1,2, Rodrigo Gabas Amaro de Lima 1, Newton Adriano dos Santos Gomes1, Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva 3, Gisele Aparecida Amaral-Labat 1, Maurício Ribeiro Baldan 1, Alan Fernando Ney Boss 3

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

limedeiros@uesc.br

Resumo. *As tecnologias de comunicação sem fio sofreram grande avanço causando aumento da poluição eletromagnética, podendo gerar riscos à saúde humana. É necessário desenvolver materiais absorvedores de radiação eletromagnética, para minimizar a interferência entre os diferentes sistemas, em várias aplicações: civil, militar ou aeroespaciais. Este trabalho apresenta o comportamento eletromagnético de um absorvedor de origem sustentável, a base de licor negro, um resíduo da indústria de papel e celulose. O compósito absorvedor é composto por uma matriz de borracha de silicone e tem como preenchimento 10% em massa de carbono poroso oriundo do licor negro e concentrações de 0,1 e 0,2 % em massa de nanotubo de carbono como aditivo. O melhor resultado foi obtido com o compósito 10% de carbono poroso e 0,2 % de nanotubo de carbono, -8,4 dB em 17,3 GHz na amostra de 5,90 mm de espessura, representando aproximadamente 85 % de atenuação da onda eletromagnética incidente.*

Palavras-chave: Carbono Poroso; Interferência Eletromagnética; Nanotubo de Carbono; Permissividade; Absorvedor;

1. Introdução

O grande uso das tecnologias de comunicação sem fio aumentaram a poluição eletromagnética, causando interferência entre dispositivos, podendo ser uma possível ameaça a saúde humana (CHENG et al., 2022; HUANG et al., 2020, 2014; WANG et al., 2020; WEI et al., 2022). Para minimizar esse problema, desenvolver materiais

absorvedores de radiação eletromagnética se apresenta como solução viável, com a possibilidade de aplicar processos com síntese simples e de baixo custo (CHENG et al., 2022; GUPTA et al., 2019; HUANG et al., 2019, 2014; KUNDI et al., 2005). Materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos, carbonosos, entre outros são amplamente estudados no desenvolvimento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) (LIU et al., 2012; WANG et al., 2012).

Os materiais carbonosos se destacam devido suas propriedades: estabilidade química, perda dielétrica, baixa massa específica, síntese simples (DING et al., 2017; KIM et al., 2019; LIU et al., 2019). A grande abundância de matéria prima para a produção de carbono é uma vantagem na utilização desses materiais. Outro aspecto importante é a possibilidade de transformar resíduos industriais em carbono, aplicando processos simples de baixo custo classificando o carbono como sustentável. A utilização do carbono poroso na produção de materiais absorvedores vem sendo bastante estudado. Esse classe de material pode ser desenvolvida para explorar sua propriedade dielétrica nas aplicações do segmento MARE (LIANG; LIU; WU, 2021; ZHAO et al., 2019). Características, como baixo custo e processos simples de produção, são fundamentais no aproveitamento dos resíduos industriais. Recentemente, pesquisas mostram estudos sobre os efeitos do carbono poroso na atenuação das ondas eletromagnéticas. Sua característica de possuir grande área superficial, pode produzir o aumento do efeito de polarização interfacial no material (CUI et al., 2022; HOU et al., 2021; WU et al., 2022a; ZHANG et al., 2021). Assim, a porosidade também desempenha um papel relevante nas propriedades eletromagnéticas do compósito final.

Um subproduto da indústria de papel e celulose gerado no processo de polpação Kraft conhecido como licor negro pode ser aplicado na produção de carbono poroso. O licor negro é classificado como altamente poluente por apresentar pH (12,5). Aplicando uma síntese simples na preparação, eliminando etapas de lavagem e evitando gerar novos resíduos, o uso do licor negro pode ser bastante relevante para a produção de carbono sustentável.

Neste trabalho é apresentado a produção de um compósito absorvedor, formado por carbono poroso e uma pequena concentração de NTC, dispersos em borracha de silicone. Os NTCs possuem propriedades de grande interesse em MARE, tais como: resistência à corrosão, boa condutividade térmica, excelente condutividade elétrica, resistência à altas temperaturas e baixa massa específica. Na presença de radiação eletromagnética, os NTCs contribuem na geração de polarização da nuvem eletrônica e servem de vias para o deslocamento de elétrons, essa característica produzem perdas por efeitos capacitivos e dissipativos, respectivamente (GHASALI et al., 2018; GUPTA; TAI, 2019; WEN et al., 2013; ZHU et al., 2011).

A análise do comportamento eletromagnético do compósito absorvedor foi realizada na faixa de frequência referente a banda K_u (12,4 a 18 GHz). A faixa de frequência da banda K_u é importante nas áreas aeronáutica e aeroespacial, pois é aplicada na comunicação de satélites, em radares aeronáuticos e militares (FAKHARIAN et al., 2022; JAYALAKSHMI et al., 2019).

2. Metodologia

2.1 Materiais

Os materiais utilizados na produção da espuma de licor negro são: licor negro fornecido por Suzano Papel e Celulose S.A., formaldeído 37 % P.A. NEON, resorcinol em flocos, silicone branco REDELEASE e Nanotubo de carbono de paredes múltiplas Cheap Tubes.

2.2 Metodologia

A síntese do carbono poroso a partir do licor negro se faz com a mistura em agitador magnético de 100 g de licor negro, 15 g de resorcinol e 44 g de formaldeído. No licor negro é dissolvido o resorcinol em flocos ao término da dissolução é adicionado a mistura o formaldeído, mantido sob agitação irá solidificar e formar uma espuma polimérica. A espuma é deixada para secar em condições ambiente dentro de uma capela por três dias, após secagem é carbonizada em forno tubular com atmosfera de N₂ a de 900 °C por 2 horas. O material carbonizado é triturado em moinho de bolas e classificado em peneira de 500 mm.

O compósito absorvedor é produzido em matriz polimérica de borracha de silicone, para o preenchimento são usados 10 % em massa de carbono poroso e duas concentrações de nanotubos de carbono 0,1 e 0,2 % em massa. O compósito formado é envasado em moldes produzidos em impressora 3D com variação de espessura de 2 a 6 mm, e deixados para curar por um período de 12 horas.

A estrutura das partículas de carbono e do NTC foram analisadas por Espectroscopia de espalhamento Raman, fabricante Horiba, modelo LabRam HR Evolution, comprimento de ondas de 514 nm. A caracterização morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG) modelo Mira 3 - Tescan. A caracterização eletromagnética do compósito foi realizada em um Analisador de Rede Vetorial (Vector Network Analyzer – VNA), modelo N5230C Agilent Technologies, na faixa de frequência da banda K_u entre 12,4 e 18 GHz kit modelo (P11644A) assim foram obtidas a permissividade complexa ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$). A perda no ensaio de reflexão é obtida usando uma placa metálica refletora posicionada atrás da amostra no offset. O cálculo de refletividade está baseado na Teoria da Linha de Transmissão:

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

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

As caracterizações morfológicas, estruturais e eletromagnéticas dos materiais e dos compósitos absorvedores são apresentadas e discutidas nesta seção. A figura 1 (a) mostra a característica poroso do carbono obtido, na busca por um material de baixa massa específica a porosidade se apresenta como solução acessível na produção de carbono poroso leve. Além de permitir a construção de um compósito leve, a porosidade pode atuar como meio de atenuação da onda eletromagnética contribuindo no aumento do desempenho absorvedor do compósito(WU et al., 2022b). Materiais com grande porosidade podem minimizar o efeito de corrente parasita e gerar polarização interfacial(WU et al., 2022a). Na figura 1 (b) fica evidenciado a dispersão do NTC sobre as partículas de carbono. O NTC pode aumentar a condutividade do compósito, favorecendo a circulação dos elétrons no meio material. Esse efeito pode aumentar a permissividade e aumentar a capacidade de atenuação da onda eletromagnética(MEDEIROS et al., 2022a).



Figura 1. (a) Imagem MEV-FEG das partículas de carbono; (b) Detalhe do NTC adicionado as partículas de carbono.

A análise estrutural das partículas de carbono e do NTC são apresentadas na espectroscopia de espalhamento Raman figura 2. Notasse no espectro Raman as bandas características dos materiais carbonosos, a banda D em aproximadamente 1350 cm^{-1} , banda G em aproximadamente 1590 cm^{-1} , em aproximadamente 2700 cm^{-1} a banda G' correspondente ao espectro de segunda da banda D do NTC(MEDEIROS et al., 2022b).

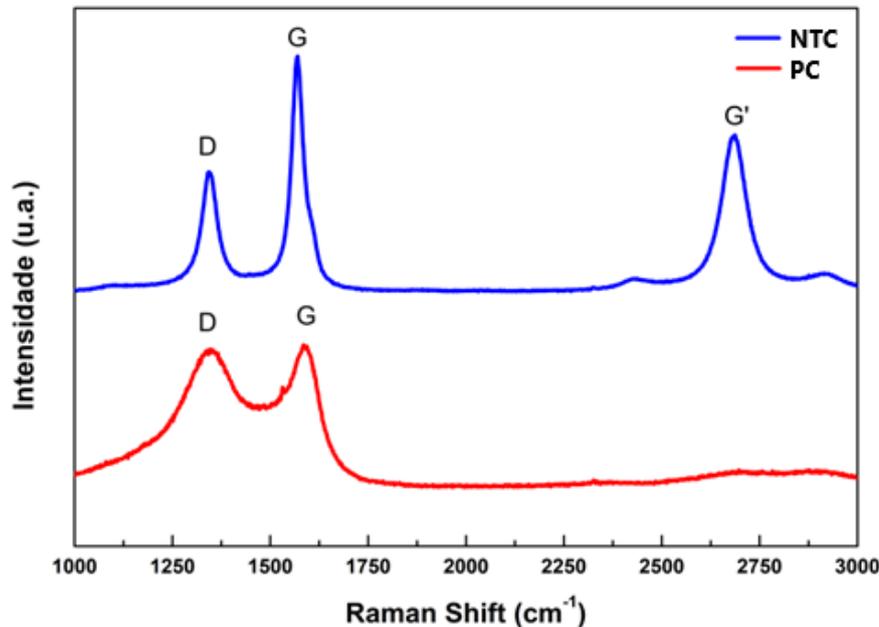


Figura 2. Espectroscopia de espalhamento Raman do NTC e das partículas de carbono.

Na figura 3 são apresentadas as propriedades eletromagnéticas do compósito. A permissividade complexa, composta pela parte real (ϵ') e parte imaginária (ϵ''), permitem uma análise sobre a capacidade do material armazenar ou dissipar energia na presença do campo eletromagnético. O resultado de refletividade permite avaliar a capacidade de atenuação de micro-ondas do compósito. Na figura 3(a) a permissividade real da amostra com 10 % de carbono poroso sem NTC é aproximadamente $\epsilon' \cong 4,8$ para todas as espessuras. Na figura 3(b) temos o resultado de refletividade das amostras contendo 10 % de carbono poroso sem NTC, esse lote não apresentou resultado significativo para atenuação da onda eletromagnética, uma vez que a concentração de carbono poroso é baixa. A figura 3(c) apresenta permissividade real de aproximadamente $\epsilon' \cong 4,8$ para as amostras com 10 % de carbono poroso + 0,1 % de NTC. Devido à baixa concentração de NTC, não foi observado mudança significativa nos valores de permissividade complexa dessas amostras. Na figura 3(d) temos a refletividade das amostras contendo 10 % de carbono poroso com adição de 0,1 % de NTC, essa concentração não foi suficiente para estimular mecanismos de atenuação na faixa de frequência do estudo, não sendo possível o desenvolvimento de picos de atenuação. Na figura 3(e) amostra com 10 % de carbono poroso + 0,2 % de NTC, temos a permissividade em aproximadamente $\epsilon' \cong 5,4$, mostrando um aumento que pode levar a melhora na capacidade de atenuação. Na figura 3(f) são apresentados o resultado de refletividade das amostras contendo 10 % de carbono poroso com adição de 0,2 % de NTC. A amostra com 5,90 mm de espessura apresenta um pico de atenuação de -8,4 dB em 17,3 GHz. O aumento da concentração de NTC estimulou o surgimento de mecanismos de atenuação, produzindo um pico de atenuação de 85 % sobre a onda eletromagnética incidente.

Em todos os lotes de amostras, observasse a existência de picos de ressonância para amostras com espessura superior a 4 mm, esse efeito é bastante comum nessa faixa de frequência devido as dimensões das amostras.

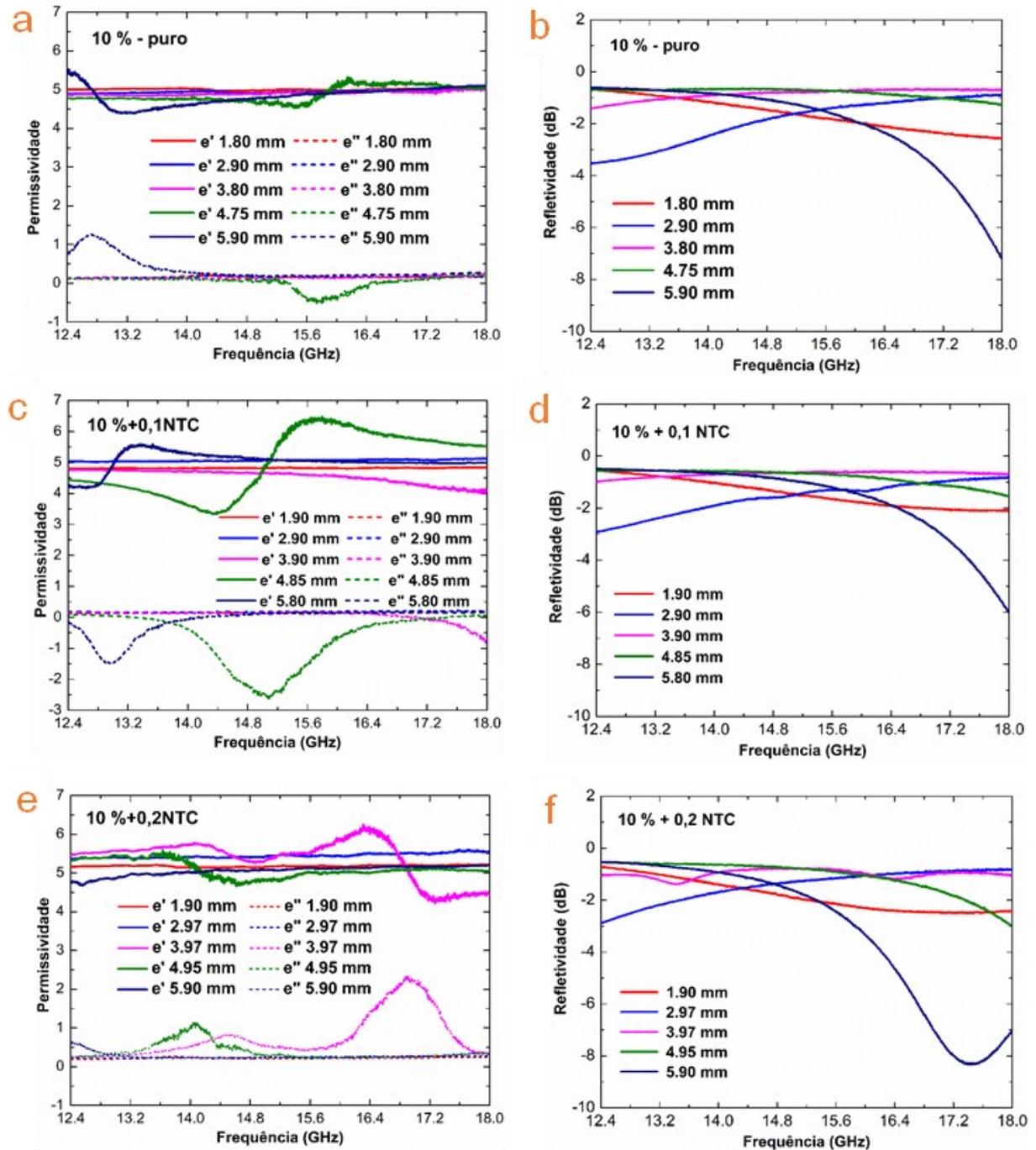


Figura 3. Permissividade complexa e refletividade dos compósitos.

A presença do NTC no meio material pode contribuir com o aumento da condutividade, promovendo uma maior circulação dos elétrons podendo estimular o surgimento de mecanismos de polarização como: relaxação de Debye, polarização interfacial e polarização de dipolo. Mesmo em concentração mássica baixa, apenas 0,2 % de NTC, houve o aumento da permissividade real (ϵ') de 4,8 para 5,4. Esse efeito gerou um pico de atenuação de 85 %, ainda deslocou o pico de atenuação para frequências mais baixas, o que permite ajustar a região de melhor resposta do material.

4. Conclusão

O uso do licor negro na produção de material absorvedor se mostrou viável do ponto de vista de uso sustentável de materiais. A síntese usada transforma todo o licor negro em carbono poroso, não gerando nenhum novo resíduo descartado.

A resposta eletromagnética de atenuação do compósito deve aumentar com o aumento da concentração do carbono poroso no compósito, devemos encontrar o melhor valor de concentração de carbono poroso na matriz polimérica, assim aprimorar a capacidade de atenuação do compósito.

O uso do NTC como aditivo no compósito se mostrou viável, mesmo em concentração baixa, aumentou os valores de permissividade real do compósito, estimulando mecanismos de atenuação, e deslocou o pico de absorção para frequências menores, o que permite seu uso como mecanismos de sintonização do pico de absorção.

***Agradecimentos:** Os autores Leonardo Iusuti de Medeiros e Nila Cecília de Faria Lopes 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) – Código de financiamento 001, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).*

Referências

CHENG, J. B. et al. Porous carbon/Fe composites from waste fabric for high-efficiency electromagnetic wave absorption. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 126, p. 266–274, 2022.

CUI, J. et al. Environmentally friendly bark-derived Co-Doped porous carbon composites for microwave absorption. **Carbon**, v. 187, p. 115–125, 2022.

DING, Y. et al. Investigation on the broadband electromagnetic wave absorption properties and mechanism of Co₃O₄-nanosheets/reduced-graphene-oxide composite. **Nano Research**, v. 10, n. 3, p. 980–990, 2017.

- FAKHARIAN, M. M. et al. A high gain multiband offset MIMO antenna based on a planar log-periodic array for Ku/K-band applications. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2022.
- GHASALI, E. et al. Microwave and spark plasma sintering of carbon nanotube and graphene reinforced aluminum matrix composite. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 1042–1054, 2018.
- GUPTA, S. et al. Hybrid composite mats composed of amorphous carbon, zinc oxide nanorods and nickel zinc ferrite for tunable electromagnetic interference shielding. **Composites Part B: Engineering**, v. 164, p. 447–457, 2019.
- 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.
- HOU, L. et al. Intrinsic defect-rich porous carbon nanosheets synthesized from potassium citrate toward advanced supercapacitors and microwave absorption. **Carbon**, v. 183, p. 176–186, 2021.
- HUANG, L. et al. Microwave absorption enhancement of porous C@CoFe₂O₄ nanocomposites derived from eggshell membrane. **Carbon**, v. 143, p. 507–516, 2019.
- HUANG, L. et al. Challenges and future perspectives on microwave absorption based on two-dimensional materials and structures. **Nanotechnology**, v. 31, n. 16, 2020.
- HUANG, Y. et al. Effect of Pore Morphology on the Dielectric Properties of Porous Carbons for Microwave Absorption Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 45, p. 26027–26032, 2014.
- JAYALAKSHMI, C. G. et al. Polymer matrix composites as broadband radar absorbing structures for stealth aircrafts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 14, p. 1–21, 2019.
- KIM, T. et al. Magnetic and dispersible FeCoNi-graphene film produced without heat treatment for electromagnetic wave absorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, n. October 2018, p. 1182–1189, 2019.
- KUNDI, M. et al. “Epidemiology of health effects of radiofrequency exposure” (multiple letters) [2]. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 3, p. 2004–2005, 2005.
- LIANG, X.; LIU, R.; WU, X. Biomass waste derived functionalized hierarchical porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitances for supercapacitors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, n. September 2020, p. 110659, 2021.
- LIU, J. et al. Microwave absorption enhancement of multifunctional composite microspheres with spinel Fe₃O₄ cores and anatase TiO₂ shells. **Small**, v. 8, n. 8, p. 1214–1221, 2012.
- LIU, P. et al. Synthesis of lightweight N-doped graphene foams with open reticular structure for high-efficiency electromagnetic wave absorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, n. December 2018, p. 285–298, 2019.

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.

WANG, G. et al. Microwave absorption properties of carbon nanocoils coated with highly controlled magnetic materials by atomic layer deposition. **ACS Nano**, v. 6, n. 12, p. 11009–11017, 2012.

WANG, J. et al. Preparation of CTCNFs/Co₉S₈ hybrid nanofibers with enhanced microwave absorption performance. **Nanotechnology**, v. 31, n. 22, p. 225605, 29 maio 2020.

WEI, B. et al. Bimetallic nanoarrays embedded in three-dimensional carbon foam as lightweight and efficient microwave absorbers. **Carbon**, v. 191, p. 486–501, 2022.

WEN, B. et al. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites. **Carbon**, v. 65, p. 124–139, 2013.

WU, Y. H. et al. A hierarchically three-dimensional CoNi/N-doped porous carbon nanosheets with high performance of electromagnetic wave absorption. **Carbon**, v. 188, p. 503–512, 2022a.

WU, Y. H. et al. A hierarchically three-dimensional CoNi/N-doped porous carbon nanosheets with high performance of electromagnetic wave absorption. **Carbon**, v. 188, p. 503–512, 2022b.

ZHANG, X. et al. Hollow CuS microflowers anchored porous carbon composites as lightweight and broadband microwave absorber with flame-retardant and thermal stealth functions. **Carbon**, v. 184, p. 514–525, 2021.

ZHAO, H. et al. Biomass-Derived Porous Carbon-Based Nanostructures for Microwave Absorption. **Nano-Micro Letters**, v. 11, n. 1, p. 1–17, 2019.

ZHU, H. L. et al. In situ synthesis of one-dimensional MWCNT/SiC porous nanocomposites with excellent microwave absorption properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 35, p. 13581–13587, 2011.