



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



**SÍNTESE SOLVOTÉRMICA PARA OBTENÇÃO DE MOF –
Ni_{1-x}Co_x COM PROPRIEDADES PARA A APLICAÇÃO COMO
ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

Bianca Costa Rodrigues

Relatório de Iniciação Científica do
Programa PIBIC, orientada pelo Dr°
Maurício Ribeiro Baldan e Prof° Dr.
Luís Presley Serejo dos Santos.

INPE
São José dos Campos
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Rodrigues, Bianca Costa.

Síntese solvotérmica para obtenção de MOF – Ni_{1-x}Co_x com propriedades para a aplicação como absorvedor de radiação eletromagnética / Bianca Costa Rodrigues. - São José dos Campos: INPE, 2022.

Número de páginas; (aa/bb/cc/dd-TDI)

Relatório de Iniciação Científica do Programa PIBIC - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientador: Maurício Ribeiro Baldan.

Coorientador: Luís Presley Serejo dos Santos.

1. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética. 2. MOF. 3. Síntese Solvotérmica. 4. Eletromagnetismo.

CDU 000.000



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

RESUMO

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética são materiais formados por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Deste modo, possuem diversas aplicações tecnológicas importantes tanto no setor militar quanto no setor civil, tais como: tornar um alvo “invisível” (atenuar a energia espalhada para difícil detecção), uso nos eletrodomésticos em geral (na blindagem eletromagnética e no controle de interferências), entre outras aplicações. Uma característica importante desses materiais é a possibilidade de otimizar a atenuação das micro-ondas através do ajuste das propriedades elétricas e magnéticas, em frequências específicas ou em um amplo espectro de frequências. Neste contexto, os materiais que apresentam uma estrutura Metal-orgânico (MOF) podem formar microestruturas altamente ajustáveis que apresentam propriedades elétricas e magnéticas que possibilitam a sua aplicação como um material absorvedor de radiação eletromagnética, em especial, materiais de absorção de micro-ondas. No presente trabalho foram propostos a síntese e caracterização estrutural e morfológica de nanoestruturas de MOF – Ni_{1-x}Co_x através do método hidro ou solvotérmico convencional assistidos por micro-ondas, com foco na aplicação como absorvedor de radiação eletromagnética na área aeroespacial. As nanoestruturas de MOF baseada em níquel (Ni) foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) que permitiu obter importantes informações sobre a estrutura e a morfologia dos materiais obtidos. Os resultados demonstram que o material foi sintetizado com êxito.

Palavras-chave: Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética. MOF. Síntese Solvotérmica. Eletromagnetismo. Radar Absorbing Materials. Metal-organic Framework. Solvothermal Synthesis. Electromagnetic.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Possíveis tipos de crescimento de cristais de MOFs, dependendo do grau de supersaturação da mistura reacional.	5
Figura 2 - Ilustração do procedimento para a obtenção de nanopartículas de Ni-Co.....	9
Figura 3 - Difractogramas do MOF-1-Ni (a) e MOF-3-Ni (b).....	11
Figura 4 - Imagens de FEG-MEV (a) MOF-1-Ni e (b) MOF-3-Ni.....	11

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 – Cronograma das atividades desenvolvidas.	3
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese.....	8

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DRX	Difração de Raios X
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEG- FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
MOF	Metal Organic Frameworks

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
1.1.	Objetivo Geral 2
1.2.	Objetivos Específicos 3
1.3.	Cronograma 3
2	DESENVOLVIMENTO TEÓRICO 3
2.1.	Composição e nucleação do MOF 4
2.2.	Métodos de síntese para o MOF 5
2.2.1.	Sínteses hidrotérmica e solvotérmica convencionais e assistidas por micro-ondas 6
3	METODOLOGIA 7
3.1.	Reagentes 8
3.2.	Obtenção das nanopartículas de Ni-Co 8
3.3.	Caracterização 10
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO 10
5	CONCLUSÃO 11
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 13

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o estudo dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética vem sendo amplamente estudado, devido às suas mais diversas aplicações tecnológicas, que vão desde o setor militar até o setor civil. Em sucinta definição, os materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) – em inglês conhecidos como RAM – Radar Absorbing Materials – são materiais formados por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Desde modo, ao encontrar ondas eletromagnéticas irradiadas, esses materiais são capazes de absorver essas ondas para seu interior e convertê-las em energia térmica ou outras formas energéticas, evitando que ocorra sua reflexão e transmissão (LV *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019). Devido a essa capacidade, alguns exemplos de suas aplicações são: tornar um alvo “invisível”, ou seja, atenuar a energia espalhada para difícil detecção; uso nas áreas de telecomunicações, no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio transmissão; aplicações médica como, por exemplo, no revestimento de marca-passos; na eletrônica, no revestimento de câmaras anecoicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais; aplicações nos eletrodomésticos em geral, na blindagem eletromagnética e no controle de interferências, dentre outras (PINHO *et al.*, 1999 e NOHARA, 2003).

Uma característica importante dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética é a possibilidade de otimizar a atenuação das micro-ondas através do ajuste das propriedades elétricas e magnéticas, em frequências específicas ou em um amplo espectro de frequências (DIAS, 2000; FOLGUERAS, 2005; PEREIRA, 2007). Além disso, esses materiais são obtidos através do “processamento adequado de matrizes poliméricas incorporadas com compostos que atuam como centros absorvedores da radiação incidente, na faixa de micro-ondas” (SILVA *et al.*, 2009). Dentro desta perspectiva, os materiais que apresentam uma estrutura Metal-Orgânico (MOF) tem a possibilidade de formar microestruturas altamente ajustáveis que apresentam propriedades elétricas e magnéticas, possibilitando a sua

aplicação como um material absorvedor de radiação eletromagnética, em especial, materiais de absorção de micro-ondas.

Os MOFs – do inglês Metal Organic Frameworks – também chamado de Redes Metalorgânicas, segundo a Divisão de Química Inorgânica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), são definidos como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias” (BATTEN *et al.*, 2012; BATTEN *et al.*, 2013). Assim, a ligação química metal-ligante envolvida na formação de MOFs é de natureza predominantemente covalente do tipo ácido/base de Lewis (íon metálico e ligante, respectivamente), uma vez que são compostos de coordenação (BATTEN *et al.*, 2012). Deste modo, apresentam propriedades tanto da parte inorgânica quanto da orgânica (KUPLLER *et al.*, 2009) e são, em geral, insolúveis (PAZ *et al.*, 2012), apresentando alta porosidade e elevadas áreas superficiais. Neste contexto, os estudos que são realizados envolvendo aplicações do MOF englobam diferentes áreas como armazenamento e separação de gases, catálise heterogênea, liberação de fármacos, fotônica, entre outras (ARROYOS *et al.*, 2018). Atualmente, existem vários métodos de síntese que vem sendo empregados para a obtenção dos MOFs, tais como, difusão lenta, síntese hidrotérmica ou solvotérmica, eletroquímica e de micro-ondas. Sendo que uma técnica rápida vem se destacando para a síntese de diversas nanopartículas por meio de um sistema solvotérmico/hidrotérmico assistido por micro-ondas (UNSOY *et al.*, 2015).

No presente trabalho foram propostos a síntese e caracterização estrutural e morfológica de nanoestruturas de MOF – $N_{1-x}Co_x$ através do método hidrotérmico/solvotérmico assistidos por micro-ondas, com foco na aplicação como absorvedor de radiação eletromagnética na área aeroespacial.

1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é sintetizar e caracterizar as nanoestruturas de MOF – $N_{1-x}Co_x$.

1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolver uma nova metodologia de obtenção de MOF a base de Ni e Co.
- ✓ Caracterizar estruturalmente e morfologicamente as nanoestruturas obtidas através da técnica de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).
- ✓ Comparar os resultados obtidos pelos métodos solvotérmico/hidrotérmico assistidos por micro-ondas, realizando o estudo das condições de síntese (tempo e temperatura) a fim de otimizar o processo de reação.

1.3. Cronograma

O cronograma das atividades desenvolvidas é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Cronograma das atividades desenvolvidas.

ATIVIDADES	TRIMESTRES	
	1°	2°
Revisão Bibliográfica		
Síntese e processamento das nanoestruturas de MOF – NiCo		
Caracterização estrutural e morfológica das nanoestruturas		
Relatório		

Fonte: Produção autoral.

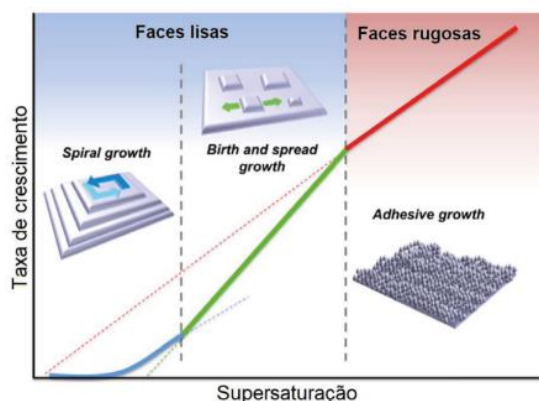
2 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

2.1. Composição e nucleação do MOF

Em tese, tem-se que os MOFs podem ser sintetizados de maneira a produzir “cristais com estrutura, forma e tamanho desejados” (ARROYOS *et al.*, 2018). Para isso, é necessário que haja a regulação do tipo de grupos funcionais nos ligantes e os tipos de sais metálicos (Yan *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2016). Desta maneira, sabe-se que a formação de um cristal de MOF é dependente da natureza dos ligantes, metais e solventes usados na síntese, mas também “das concentrações dos reagentes e de parâmetros experimentais (temperatura, pH, tempo de reação, etc.), além da rota sintética utilizada” (ARROYOS *et al.*, 2018). Devido à importância que a composição dos reagentes tem para as propriedades finais do MOF, é necessário que eles sejam escolhidos cuidadosamente. Assim, dentre os metais de transição, o níquel metálico é um dos “elementos não nobres mais comuns que mostrou um desempenho de absorção eletromagnética promissor” (Yan *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2016) e por isso vem sendo estudado e utilizado nas sínteses de MOF.

Além do mais, durante o processo de nucleação sabe-se que podem ser formados núcleos cristalinos ou amorfos, “que por sua vez crescem e formam os cristais de MOFs” (ARROYOS *et al.*, 2018). Existem três possíveis mecanismos para o crescimento ocorrer: crescimento espiral (spiral growth), crescimento “birth and spread growth” e crescimento adesivo (adhesive growth), todos relacionados à supersaturação da mistura reacional que dá origem ao MOF (ARROYOS *et al.*, 2018). Deste modo, as partículas formadas podem ter faces lisas ou rugosas dependendo do tipo crescimento. Contudo, a face apresentada também depende da velocidade de crescimento do material, como é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Possíveis tipos de crescimento de cristais de MOFs, dependendo do grau de supersaturação da mistura reacional.



Fonte: ARROYOS *et al.*, 2018.

Por isso, é importante verificar o processo de crescimento do cristal de MOF, já que é um fator que pode afetar diretamente a cristalinidade do composto formado, ainda que o MOF tenha geralmente alto grau de cristalinidade. Um exemplo é quando ocorre o crescimento adesivo em condição de alta supersaturação, já que podem ser formados “polímeros de coordenação infinitos (ICP) que se organizam na forma de partículas esféricas amorfas” (SPOKOYNY, 2009).

2.2. Métodos de síntese para o MOF

Dentre os mais diversos estudos relacionados ao MOF, nota-se que várias rotas sintéticas são apresentadas na literatura para seu preparo (ARROYOS *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2015; DEY *et al.*, 2016; STOCK *et al.*, 2012; HE *et al.*, 2014). Na revisão realizada por Arroyos *et al.*, pode-se verificar que os métodos de síntese mais utilizados para o MOF são o método em soluções, solvotérmico, síntese assistida por micro-ondas, sonoquímico e eletroquímico. Dessas, sabe-se que a síntese solvotérmica é uma das mais importantes para obter e garantir o crescimento “adequado dos monocristais para resolução estrutural por difratometria de raios X (DRX)” (ARROYOS *et al.*, 2018).

2.2.1. Sínteses hidrotérmica e solvotérmica convencionais e assistidas por micro-ondas

A síntese hidrotérmica trata-se de uma rota realizada em meio líquido, podendo ser aquoso ou não. Nessa síntese, “os reatores possibilitam alcançar altas pressões e temperaturas que podem mais altas do que a temperatura do ponto de ebulição do solvente” (ZANCHETTIN, 2020). Este método vem apresentando alta eficiência na síntese de cristais de diferentes materiais, em especial óxidos com nanoestruturas de diversas morfologias (WILLARD *et al.*, 2004). Nessa rota de síntese, tem-se a possibilidade de controlar o tamanho e morfologia a partir da temperatura e tempo de reação. O pH e a natureza e condições dos precursores tem influência na pureza das nanopartículas, conferindo um domínio sobre a morfologia, o tamanho e a cristalinidade do produto final (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; FALK, 2017; LOPES *et al.*, 2015). Por mais que esta rota apresente vantagens, o método convencional demanda um tempo prolongado e alto gasto energético (ZANCHETTIN, 2020).

Por sua vez, a síntese solvotérmica é definida como “qualquer reação química homogênea ou heterogênea na presença de um solvente à temperatura acima da ambiente e pressão maior que 1 atm em um sistema fechado.” (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2013). Trata-se de um método de obtenção de materiais por via úmida, que tem como fundamento os “fenômenos de formação de rochas e minérios na natureza a partir da ação de um solvente a elevada pressão e temperatura, sobre substâncias precursoras” (MENDES, 2019). Destaca-se das outras rotas sintéticas devido à “facilidade de manipulação dos parâmetros de processamento, possibilitando um controle rigoroso da formação dos materiais em termos de composição, estrutura cristalina e morfologia” (MENDES, 2019).

Entretanto, pela análise dos estudos durante a revisão feita por Arroyos *et al.*, verificou-se que a síntese solvotérmica convencional necessita de longos tempos de reação, podendo ser em dias, o que torna o processo de obtenção do MOF demorado e não ideal para a produção em larga escala. Além disso, essa rota sintética precisa de temperaturas relativamente elevadas que ficam em torno de, aproximadamente, 400 K e necessita a utilização de solventes

caros que, muitas vezes são tóxicos e possuem alto ponto de ebulição (ARROYOS *et al.*, 2018).

Apesar dessas características, a utilização dessa rota sintética vem apresentado bons resultados. Em 2019, Liu e seu colaboradores produziram o ZIF à base de Ni (ZIF-Ni) e seu derivado carbonizado por meio da síntese solvotérmica convencional e investigaram a absorção de micro-ondas (LIU *et al.*, 2019). Dentre os resultados obtidos, verificou-se que os compósitos Ni@C derivados de Ni-ZIF apresentam excelente absorção de micro-ondas. Desse modo, as microesferas com taxa de enchimento de 40% em massa tiveram uma perda acentuada de reflexão de -86,8 dB em 13,2 GHz e 2,7 mm e a largura de banda de absorção efetiva correspondente foi de 7,4 GHz (4-11,4 GHz) com espessura variada de 1,5 a 4,0 mm. Ao excelente desempenho apresentado, atribuiu-se sua origem à forte multi-reflexão e polarização interfacial entre Ni e C, bem como a dopagem de átomos de N.

Dessa forma, uma maneira aproveitar os benefícios e diminuir os efeitos negativos das sínteses hidrotérmica e solvotérmica convencional é realizá-las com o auxílio de micro-ondas. Esse mecanismo possibilita que os tempos de reação sejam diminuídos para horas, minutos ou até mesmo segundos e também oferece maior rendimento, pureza, propriedades aprimoradas, partículas menores, pequena variação de tamanho e aquecimento uniforme (BILECKA, 2010). Essas melhorias se devem, principalmente, ao modo em que o aquecimento é feito nesses dois mecanismos. No método convencional, o aquecimento das partículas ocorre de fora para dentro, utilizando-se uma fonte de calor externo, que “por convecção e condução térmica transfere o calor para o meio de reação, sendo um método lento e ineficiente em comparação ao aquecimento por micro-ondas” (ZANCHETTIN, 2020). Por sua vez, no método por micro-ondas, o aquecimento acontece do núcleo para fora,” resultando em temperaturas mais altas no núcleo e mais baixas na superfície, sendo mais eficiente e uniforme” (ZANCHETTIN, 2020).

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi elaborado e realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos e contou com o ICT-UNIFESP para a realização das técnicas de caracterização. Nesta seção, serão apresentadas as metodologias de síntese de nanopartículas de Ni-Co.

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese

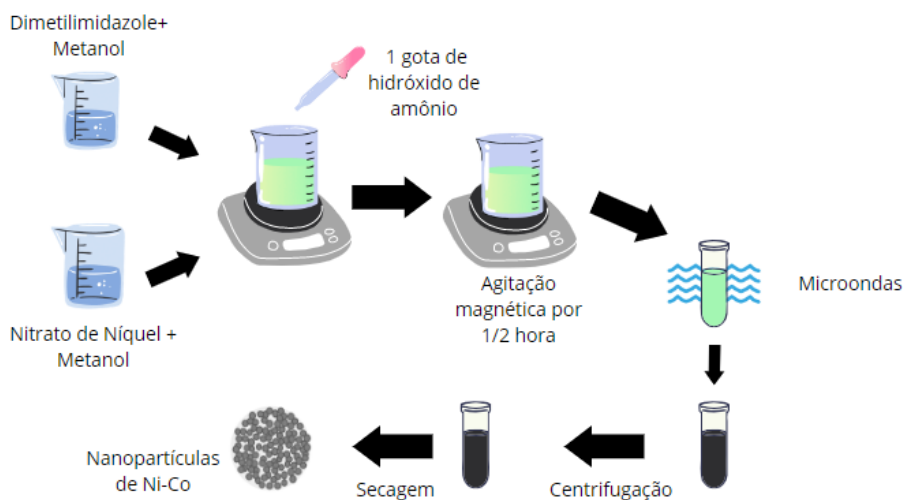
Reagentes	Fórmula Química
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Dimetilimidazole	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$
Metanol	CH_3OH
Água	H_2O
Hidróxido de Amônio	NH_4OH
Ácido Ftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$

Fonte: Produção autoral.

3.2. Obtenção das nanopartículas de Ni-Co

A rota sintética foi adaptada a partir das técnicas apresentadas por Yan *et al.* (Yan *et al.*, 2019). No método utilizado, foi empregado o uso do micro-ondas com o objetivo de reduzir o tempo de reação. Na Figura 2 é representado esquematicamente o processo de síntese solvotérmica das nanopartículas de Ni-Co.

Figura 2 - Ilustração do procedimento para a obtenção de nanopartículas de Ni-Co.



Fonte: Produção autoral.

Inicialmente, foram preparadas duas soluções separadamente, dissolvendo 0,765 g de ácido ftálico em 20 mL de água (solução A) e 0,3110 g de nitrato de Níquel em 20 mL de água (solução B). Em seguida, as soluções produzidas foram misturadas sob agitação constante a temperatura ambiente por 30 minutos. O pH desta solução foi ajustado para o valor de 9, produzindo uma solução homogênea de coloração verde. Após esta etapa, a solução foi colocada em um reator de Teflon acoplado ao micro-ondas e tratada a 150 °C por 30 minutos. O produto resultante foi coletado por centrifugação, lavado em triplicata com etanol e água, e secado em uma estufa a 80 °C por 12 h.

O mesmo procedimento foi repetido utilizando-se como solvente o metanol, a fim de realizar uma síntese com a rota solvotérmica. Foram preparadas duas soluções separadamente, dissolvendo 0,3492 g de dimetilimidazole em 20 mL de metanol (solução A) e 0,3110 g de nitrato de Níquel em 20 mL de metanol (solução B). Em seguida, as soluções produzidas foram misturadas sob agitação constante a temperatura ambiente por 30 minutos. O pH desta solução foi ajustado para o valor de 9, produzindo uma solução homogênea de coloração verde. A mistura reacional foi colocada em um reator de Teflon acoplado ao micro-ondas e tratada a 150 °C por 30 minutos. O produto resultante foi coletado por centrifugação, lavado em triplicata com etanol e água, e secado em uma estufa a 80 °C por 12 h.

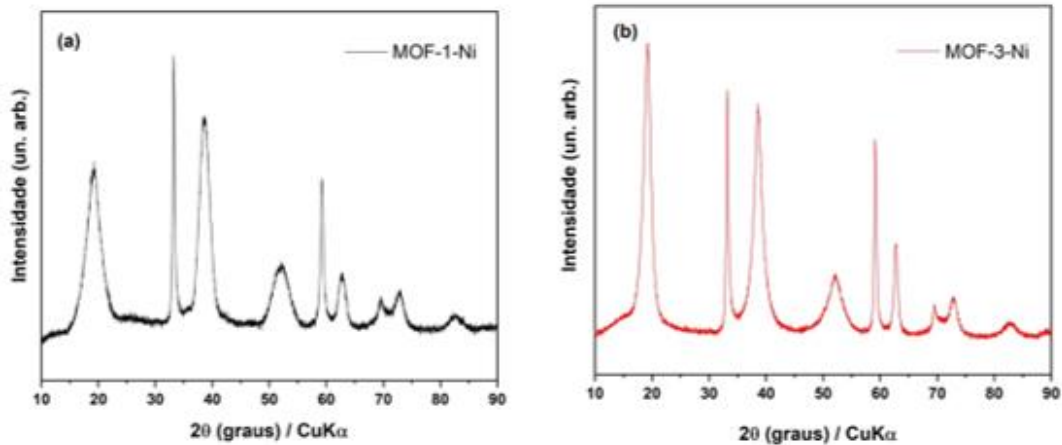
3.3. Caracterização

Para o estudo estrutural do material obtido foi utilizado a medida de difração de raios X (DRX) usando um difratômetro Ultima IV (Rigaku) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 2θ de $10 - 90^\circ$ e passo de $0,02^\circ$ por minuto. A morfologia foi determinada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo utilizando um MEV-FEG (Mira3-Tescan), operando em tensões de 10 kV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta as estruturas cristalográficas das amostras sintetizadas utilizando solventes e ligantes orgânicos diferentes. A Figura 3(a) representa o MOF utilizando a água como solvente nomeada como MOF-1-Ni, e a Figura 3(b) o MOF utilizando o metanol como solvente nomeado como MOF-3-Ni. Ambos resultados indicam êxito na síntese deste material em comparação ao obtido por Yan *et al.* (2019). O MOF-1-Ni apresenta um padrão de difração com uma cristalinidade menor em virtude do alargamento dos picos de difração, o que sugere uma influência significativa do solvente na formação da estrutura do material. Por conseguinte, o difratograma do MOF-3-Ni apresenta uma cristalinidade maior em função dos picos de difração mais intensos e estreitos, o que demonstra uma maior organização na rede cristalina e pode estar relacionado com o tipo de ligante e o solvente utilizado na síntese do material. Para ambos difratogramas, o pico de difração referente ao Ni corresponde a ficha JCPDS N° 04-0850.

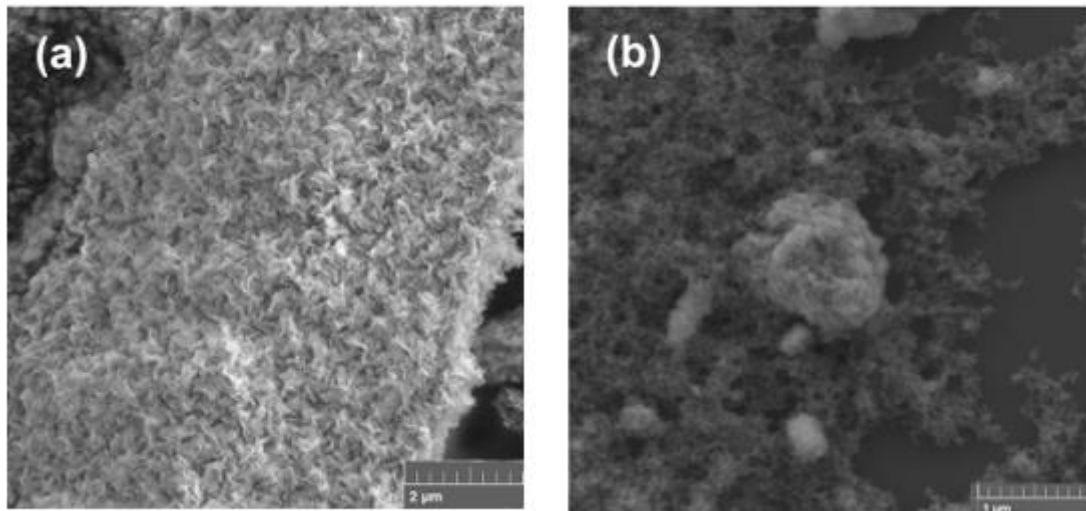
Figura 3 - Difractogramas do MOF-1-Ni (a) e MOF-3-Ni (b).



Fonte: Produção autoral.

As morfologias do MOF-1-Ni e MOF-3-Ni são mostradas na Figura 4. Pode-se observar a influência do tipo de solvente na morfologia do material. Na Figura 4(a) representa o MOF-1-Ni no qual o solvente utilizado foi a água e observa-se uma morfologia irregular e agregada. Enquanto que na Figura 4 (b), referente ao MOF-3-Ni, a morfologia apresenta um formato esférico desigual semelhante ao apresentado por Yan *et al.* (2019).

Figura 4 - Imagens de FEG-MEV (a) MOF-1-Ni e (b) MOF-3-Ni.



Fonte: Produção autoral.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo demonstra a viabilidade de obtenção de estruturas de MOF com níquel utilizando a síntese solvo / hidrotérmica assistida por micro-ondas. Os resultados preliminares indicam que o tipo de solvente tem influência direta na formação da estrutura e na morfologia do material. Os difratogramas apresentam a formação da estrutura MOF semelhante ao que foi reportado pela literatura, no entanto há necessidade de verificação utilizando outras técnicas, tais como a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier, para uma melhor compreensão da formação do material e posteriormente a caracterização de suas propriedades de absorção eletromagnéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARROYOS, R. C. G. F.; FLORA, J. B. S.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M.; COURA, M. F. MOFs (Meral-Organic Frameworks): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. *Quim. Nova*, Vol. 41, No. 10, 1178-1191, 2018. <https://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.

BATTEN, S. R., CHAMPNESS, N. R., CHEN, X-M., GARCIA-MARTINEZ, J., KITAGAWA, S., OHRSTROM, L., O'KEEFFE, M., SUH, M. P., & REEDIJK, J. (2012). Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm*, 14(9), 3001 - 3004. <https://doi.org/10.1039/c2ce06488j>.

BATTEN, S. R., CHAMPNESS, N. R., CHEN, X-M., GARCIA-MARTINEZ, J., KITAGAWA, S., OHRSTROM, L., O'KEEFFE, M., SUH, M. P., & REEDIJK, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715 - 1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.

BILECKA, I; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.

BYRAPPA, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*. v. 2 Ed., p. 1- 52, 2013.

DIAS, J. C., 2000, “Obtenção de Revestimentos Absorvedores de Radiação Eletromagnética (2-18 GHz) Aplicados no Setor Aeronáutico”, Ph.D. Thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, S.P., Brazil.

DEY, C.; KUNDU, T.; BISWAL, B. P.; MALLICK, A.; BANERJEE, R.; Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Cryst. Eng. Mater.* 2014, 70, 3. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>.

FOLGUERAS, L.C., 2005, “Obtenção E Caracterização de Materiais Absorvedores de Microondas Flexíveis Impregnados com Polianilina”, Ph.D. Thesis, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, S.P., Brazil.

HE, Ming; YAO, Jianfeng; LIU, Qi; WANG, Kun; CHEN, Fanyan; WANG, Huanting. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials*,

HU, Zhigang; ZHAO, Dan. De facto methodologies toward the synthesis and scale-up production of UiO-66-type metal-organic frameworks and membrane materials. *Dalton transactions*, v. 44, n. 44, p. 19018-19040, 2015.

KUPPLER. R.J.; TIMMONS. D.J. *et al.* Potencial applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3042-3066, 2005.

LIU, P.; ZHANG, Y.; YAN, J.; HUANG, Y.; XIA, L.; GUANG, Z. Synthesis of Lightweight N-doped Graphene Foams with Open Reticular Structure for High-efficiency Electromagnetic Wave Absorption. *Chem. Eng. J.* 2019, 368, 285-298.

LV, H.; YANG, Z.; WANG, P. L.; JI, G.; SING, J.; ZHENG, L.; ZENG, H.; XU, Z. J. A Voltage-Boosting Strategy Enabling a Low-Frequency, Flexible Electromagnetic Wave Absorption Device. *Adv. Mater.* 2018, 30, No. 1706343.

MENDES, Armando Monte. Síntese Solvotérmica de BaTiO₃: Efeito da Pressão na Morfologia e Tamanho de Partícula / Armando Monte Mendes. - 2019. Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2019. Orientador: Dr. Antonio Eduardo Martinelli. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/27544/1/S%
c3%adntesesolvot%
c3%a9rmicaBaTiO3_Mendes_2019.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/27544/1/S%c3%adntesesolvot% c3%a9rmicaBaTiO3_Mendes_2019.pdf).

PAZ, F. A. A.; KLINOWSKI, J.; VILELA, S. M. F.; TOMÉ, J. P. C.; CAVALEIRO, S.; ROCHA, J. Ligand desing for functional metal-organic frameworks. *Chemistry Society Reviews*, 41, 1088-1110, 2012.

PEREIRA, J. J., 2007, “Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X”, Universidade de Taubaté, Taubaté, S.P., Brazil.

PINHA, M.S., LIMA, R.C., SOARES, B.G., NUNES, R. C. R., 1999. “Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas”, *Polímeros*, Vol. 9, No 4, pp. 23-26.

SEOANE, B.; CASTELLANOS, S.; DIKHTIARENKO, A.; KAPTEIJN, F.; GASCON, J. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 307, Part 2, 2016, Pages 147-187. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.06.008>.

SHU, Jin-Cheng; YANG, Xin-Yu; ZHANG, Xin-Ran; HUANG, Xiao-Yuan; CAO, Mao-Sheng; LI, Lin; YANG, Hui-Jing; CAO, Wen-Qiang. Tailoring MOF-based materials to tune electromagnetic property for great microwave absorbers and devices. *Carbon*, Volume 162, 157-171, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.047>.

SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2009, v. 1, n. 2, pp. 255-263. Disponível em: <<https://doi.org/10.5028/jatm.2009.0102255263>>. ISSN 2175-9146. <https://doi.org/10.5028/jatm.2009.0102255263>.

SPOKOYNY, A. M.; KIM, D.; SUMREIN, A.; MIRKIN, C. A. Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures. *Chemical Society Review*. 2009, 38, 1218.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Society Review*. 2012, 112, 933. DOI: 10.1021/cr200304e.

UNSOY, G; GUNDUZ, U; OPREA, O; FICAI, D; SONMEZ, M; RADULESCU, M; ALEXIE, M; FICAI, A. Magnetite: From Synthesis to Applications. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, v. 15, n. 16, p. 1622–1640, 2015.

WANG, L.; HUANG, M.; YU, X. *et al.* MOF-Derived N_{1-x}Co_x@Carbon with Tunable Nano-Microstructure as Lightweight and Highly Efficient Electromagnetic Wave Absorber. *Nano-Micro Lett.* 12, 150 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00488-0>.

WILLARD, M. A.; KURIHARA, L. K.; CARPENTER, E. E.; CALVIN, S.; HARRIS, V. G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International Materials Reviews*, v. 49, n. 3–4, p. 125–170, 2004.

YAN, J; HUANG, Y.; CHEN, C.; LIU, X; LIU, H. The 3D CoNi Alloy Particles Embedded N-doped Porous Carbon Foam for High-performance Microwave Absorber. *Carbon* 2019, 152, 545-555.

YAN, Jing; HUANG, Ying; YAN, Yonghui; DING, Ling; LIU, Panbo. High-Performance Electromagnetic Wave Absorbers Based on Two Kinds of Nickel-Based MOF-Derived Ni@C Microspheres. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (43), 40781-40792, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b12850.

ZANCHETTIN, Gabriela. Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e avaliação do potencial catalítico. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/216426/PENQ0875-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>.

ZHAO, Y.; SONG, Z.; LI, X.; SUN, Q.; CHENG, N.; LAWES, S.; SUN, X. Metal Organic Frameworks for Energy Storage and Conversion. *Energy Storage Mater.* 2016, 2, 35-62.