

Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais

Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)



Atena
Editora

Ano 2020

Evolução na Ciência e Engenharia de Materiais

Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)



Atena
Editora

Ano 2020

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Karine de Lima

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Msc. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adailson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Msc. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Msc. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
 Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
 Prof. Msc. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
 Prof. Msc. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
 Prof^a Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
 Prof. Msc. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
 Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof^a Msc. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Prof^a Msc. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Prof^a Dr^a Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Msc. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Msc. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
 Prof. Msc. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof^a Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
 Prof^a Msc. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)**

E93 Evolução na ciência e engenharia de materiais [recurso eletrônico] /
 Organizador Henrique Ajuz Holzmann. – Ponta Grossa, PR:
 Atena Editora, 2020.

Formato: PDF
 Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
 Modo de acesso: World Wide Web
 Inclui bibliografia
 ISBN 978-85-7247-921-9
 DOI 10.22533/at.ed.219201601

1. Engenharia de materiais – Pesquisa – Brasil. I. Holzmann,
 Henrique Ajuz.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

Atena Editora
 Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A engenharia de materiais, se tornou um dos grandes pilares da revolução técnica industrial, devido a necessidade de desenvolvimento de novos materiais, que apresentem melhores características e propriedades físico-químicas. Grandes empresas e centros de pesquisa investem maciçamente em setores de P&D a fim de tornarem seus produtos e suas tecnologias mais competitivas.

Destaca-se que a área de material compreende três grandes grupos, a dos metais, das cerâmicas e dos polímeros, sendo que cada um deles tem sua importância na geração de tecnologia e no desenvolvimento dos produtos. Aliar os conhecimentos pré-existentes com novas tecnologias é um dos grandes desafios da nova engenharia.

Neste livro são explorados trabalhos teóricos e práticos, relacionados as áreas de materiais, dando um panorama dos assuntos em pesquisa atualmente. Apresenta capítulos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais, com aplicações nos mais diversos ramos da ciência, bem como assuntos relacionados a melhoria em processos e produtos já existentes, buscando uma melhoria e a redução dos custos.

De abordagem objetiva, a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais.

Boa leitura!

Henrique Ajuz Holzmann

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INFLUÊNCIA DO ESPAÇAMENTO DE FIBRAS VEGETAIS NA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E MORFOLOGIA DA FRATURA DE COMPÓSITOS COM FIBRAS CONTÍNUAS E ALINHADAS	
Fábio Santos de Sousa Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho Luciano Monteiro Almeida Roberto Tetsuo Fujiyama	
DOI 10.22533/at.ed.2192016011	
CAPÍTULO 2	10
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS COM FIBRAS NATURAIS E SINTÉTICAS CONTÍNUAS E ALINHADAS	
Luciano Monteiro Almeida César Tadeu Nasser Medeiros Branco Douglas Santos Silva Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho Roberto Tetsuo Fujiyama	
DOI 10.22533/at.ed.2192016012	
CAPÍTULO 3	23
CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILTRO REDUTOR DE SULFETO DE HIDROGÊNIO E UMIDADE DO BIOGÁS	
Mateus Sousa Pinheiro Gabrielle Dias Coelho Maria del Pilar Hidalgo Falla	
DOI 10.22533/at.ed.2192016013	
CAPÍTULO 4	36
DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE MICRODOMÍNIOS DENTRO DE PICHE MESOFÁSICO PRECURSOR PARA FIBRAS DE CARBONO	
Caio Cesar Ferreira Florindo Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi	
DOI 10.22533/at.ed.2192016014	
CAPÍTULO 5	51
NANOBIOSENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM APTAMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A EM CAFÉ TORRADO	
Maurília Palmeira da Costa Itala Gabriela Tavares Lima Idjane Silva de Oliveira Cesar Augusto Souza de Andrade Maria Danielly Lima de Oliveira	
DOI 10.22533/at.ed.2192016015	

CAPÍTULO 6 63

DETECÇÃO ESPECÍFICA DE SCHISTOSOMA MANSONI EM LCR USANDO UM BIOSSENSOR ELETROQUÍMICO DE DNA BASEADO EM NANOPARTICULAS DE OURO E MERCAPTOSILANO

Giselle Soares dos Santos
César Augusto Sousa de Andrade
Fábio Lopes de Melo
Maria Danielly Lima de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.2192016016

CAPÍTULO 7 73

PRODUÇÃO DE NANOMATERIAIS BIOMIMÉTICOS A PARTIR DE UM NOVO SISTEMA DE *ELECTROSPINNING* PARA ENGENHARIA DE TECIDOS DOS MENISCOS DO JOELHO

Thiago Domingues Stocco
Anderson de Oliveira Lobo

DOI 10.22533/at.ed.2192016017

CAPÍTULO 8 87

PLATAFORMA NANOSTRUTURADA BASEADA EM APTÂMERO PARA DETECÇÃO DE OCRATOXINA A

Maurília Palmeira da Costa
Ítala Gabriela Tavares Lima
Idjane Silva de Oliveira
Cesar Augusto Souza de Andrade
Maria Danielly Lima de Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.2192016018

CAPÍTULO 9 96

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PLA/ZNO POR REOLOGIA E NMR NO DOMÍNIO DO TEMPO

Amanda Ramos Aragão Melo
José Carlos Dutra Filho
Maria Inês Bruno Tavares

DOI 10.22533/at.ed.2192016019

CAPÍTULO 10 108

INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE CÁLCIO E BÁRIO EM COMPOSIÇÕES DE PEROVSKITAS $TR_{(1-x)}M_xO_3$ (TR= PR, GD), (M = CA, BA) (X= 0,2) NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Cássia Carla de Carvalho
Anderson Costa Marques
Symone Leandro de Castro
Davidson Nunes de Oliveira
Filipe Martel de Magalhães Borges
Alexandre de Sousa Campos

DOI 10.22533/at.ed.21920160110

CAPÍTULO 11 119

CERÂMICAS AVANÇADAS: PRODUÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS TERRA RARA-NÍQUEL

Bruna Niccoli Ramirez
Márcia Tsuyama Escote

DOI 10.22533/at.ed.21920160111

CAPÍTULO 12 133

INSERÇÃO DE ESCÂNDIO E FÓSFORO NO SEMICONDUTOR DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

Eduardo Felipe De Carli
Eliane Kujat Fischer
Natali Amarante da Cruz
Alberto Adriano Cavalheiro

DOI 10.22533/at.ed.21920160112

CAPÍTULO 13 146

INDUTORES DE RÁDIO FREQUÊNCIA EXTERNOS COM ALTOS FATORES DE QUALIDADE USANDO OURO, SU8 E ALUMINA

Lucas Martins Miranda de Almeida
Alexandre da Silva Nascimento
Richard Alexandrino de Macedo
Angélica dos Anjos Ayala

DOI 10.22533/at.ed.21920160113

CAPÍTULO 14 153

INCLUSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $3Y-ZrO_2$ EM MATRIZ DE $\alpha-AL_2O_3$ PARA CONFEÇÃO DE INSERTO CERÂMICO

Miguel Adriano Inácio
José Victor Candido de Souza
Maria do Carmo de Andrade Nono
Sergio Luiz Mineiro
Daniel Alessandro Nono

DOI 10.22533/at.ed.21920160114

CAPÍTULO 15 160

OPTICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES IN CDSE/CDTE AND CDSE/CDTE NANOCRYSTALS PREPARED BY AQUEOUS SYNTHESIS

Raul Fernando Cuevas Rojas
Miguel Angel González Balanta
Silvio José Prado
Pablo Henrique Menezes
Lauro Antonio Pradela Filho
Victor Ciro Solano Reynoso

DOI 10.22533/at.ed.21920160115

CAPÍTULO 16 170

PRODUCTION OF ALKALINE PHOSPHATASE BY DENTAL PULP STEM CELLS IN INTERFACE WITH PLASMA MODIFIED TITANIUM

Keylla Dayanne Coelho Marinho de Melo
Laís Albuquerque Vasconcelos
Clodomiro Alves Junior
Jussier Oliveira Vitoriano
Hugo Alexandre de Oliveira Rocha
Moacir Fernandes de Queiroz Neto
José Sandro Pereira da Silva

DOI 10.22533/at.ed.21920160116

CAPÍTULO 17	187
SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE ALUMINA TRI-HIDRATADA	
Ricardo Ritter de Souza Barnasky	
Cristiane Wienke Raubach Ratmann	
Marciel Gaier	
Mário Lúcio Moreira	
Sergio da Silva Cava	
DOI 10.22533/at.ed.21920160117	
CAPÍTULO 18	201
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS	
Rafael Gleymir Casanova da Silva	
Maria Isabel Collasius Malta	
Severino Leopoldino Urtiga Filho	
Sara Horácio de Oliveira	
Magda Rosângela Santos Vieira	
DOI 10.22533/at.ed.21920160118	
CAPÍTULO 19	207
INFLUENCE OF THE ALUMINA ADDITION IN THE WEAR RESISTANCE OF THE SINTERED AISI 52100 STEEL	
Bruna Horta Bastos Kuffner	
Gilbert Silva	
Carlos Alberto Rodrigues	
Geovani Rodrigues	
DOI 10.22533/at.ed.21920160119	
CAPÍTULO 20	212
IMPROVEMENT OF TITANIUM SURFACE WITH PLASMA NITRIDING TREATMENT	
Laís Albuquerque Vasconcelos	
Keylla Dayanne Coelho Marinho de Melo	
Clodomiro Alves Junior	
Jussier Oliveira Vitoriano	
Hugo Alexandre de Oliveira Rocha	
Moacir Fernandes de Queiroz Neto	
José Sandro Pereira da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.21920160120	
CAPÍTULO 21	226
AVALIAÇÃO DE TERMOFOSFATOS DE ALUMÍNIO COM A ADIÇÃO DE ESCÓRIA SIDERÚRGICA	
Maria Sílvia Camarão de Sousa	
Oscar Jesus Choque Fernandez	
Edilson Carvalho Brasil	
Marcondes Lima da Costa	
Érika Raiol Pinheiro	
Marlo Oliveira Costa	
DOI 10.22533/at.ed.21920160121	

CAPÍTULO 22 236

CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE ALTO-FORNO DE UMA SIDERÚRGICA INTEGRADA DO SUDESTE DO PARÁ

Wellington Bruno Silva de Jesus
Alacid do Socorro Siqueira Neves
Emanuel Negrão Macêdo
José Antônio da Silva Souza
Luiz Felipe Silva Pereira
Roseane de Lima Silva
Verônica Scarpini Cândido
Antonio Lourenço da Costa Neto
Raimunda Figueiredo da Silva Maia
Daniel José Lima de Sousa

DOI 10.22533/at.ed.21920160122

CAPÍTULO 23 242

MÉTODO EQUACIONADO PARA PREVISÃO DO TEMPO DE REMOAGEM DE MINÉRIO DE FERRO

Simone Silva Neves
Filipe Mattos Gonçalves
Júnia Soares Alexandrino
Telma Ellen Drumond Ferreira

DOI 10.22533/at.ed.21920160123

SOBRE O ORGANIZADOR..... 254

ÍNDICE REMISSIVO 255

SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE ALUMINA TRI-HIDRATADA

Data de aceite: 08/01/2020

Ricardo Ritter de Souza Barnasky

Universidade do Estado de Santa Catarina
Joinville – Santa Catarina

Cristiane Wienke Raubach Ratmann

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

Marciel Gaier

Dalhousie University
Halifax - Canadá

Mário Lúcio Moreira

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

Sergio da Silva Cava

Universidade Federal de Pelotas
Pelotas – Rio Grande do Sul

RESUMO: Este capítulo apresenta um estudo recente sobre a síntese de partículas de alumina tri-hidratada por meio de um método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). Foi empregada uma metodologia utilizando nitrato de alumínio e hidróxido de potássio como agentes precursores. Como resultado, foram obtidas partículas de alumina tri-hidratada $[Al(OH)_3]$ em sua fase Bayerita e o crescimento de cristais de nitrato de potássio $[KNO_3]$. Tanto as partículas quanto os cristais

foram caracterizados por meio de difratometria de raios-x (DRX), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é um avanço das metodologias de desenvolvimento de materiais e demonstra-se como um campo com grande espaço de pesquisa na Ciência e Engenharia de Materiais. **PALAVRAS-CHAVE:** hidrotérmico; micro-ondas; alumina tri-hidratada; nitrato de potássio.

MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ALUMINA TRIHYDRATE

ABSTRACT: This chapter presents a recent study about the synthesis of alumina trihydrate particles using the microwave assisted hydrothermal (MAH) method. A methodology using aluminum nitrate and potassium hydroxide as precursors was used. As results, particles of alumina trihydrate $[Al(OH)_3]$ in Bayerite phase and the growing of potassium nitrate $[KNO_3]$ crystals were obtained. Both particles and crystals were characterized using x-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The microwave assisted hydrothermal synthesis is a progress of materials development methodologies and demonstrates a great field of research in Materials Science and Engineering. **KEYWORDS:** hydrothermal; microwaves;

alumina trihydrate; potassium nitrate.

1 | INTRODUÇÃO

A síntese avançada das cerâmicas é um dos pontos de grande importância no âmbito da evolução da ciência e engenharia de materiais, pois as propriedades do produto final dependerão diretamente do controle dos métodos de síntese e o aperfeiçoamento de diferentes métodos fornece ferramentas essenciais para o desenvolvimento de materiais específicos.

Dentre os métodos de síntese de partículas cerâmicas, encontra-se a síntese hidrotérmica, que pode ser definida como um processo de síntese físico-química, de formação de cristais por meio de mudanças de solubilidade e reações químicas que ocorrem em um meio aquoso fechado, com temperatura e pressão acima da ambiente (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

Nesses processos existem variáveis que podem ser monitoradas ou controladas, sendo divididas em condições interiores de reação e condições ambientais exteriores. Dentre as condições interiores, podem ser citadas as variáveis de concentração, pH, tempo de reação e pressão. Já como condições ambientais exteriores, citam-se os modos de entrada de energia para o sistema, a exemplo de radiações ou condução de calor (SHI, SONG, ZHANG, 2013). A Tabela 1 lista os principais tipos de sínteses hidrotérmicas.

Sínteses Hidrotérmicas	
Crescimento Hidrotérmico de Cristais	Precipitação Hidrotérmica
Tratamento Hidrotérmico	Decomposição Hidrotérmica
Desidratação Hidrotérmica	Hidrólise Hidrotérmica
Extração Hidrotérmica	Reação Eletroquímica Hidrotérmica
Reação de Sinterização Hidrotérmica	Reação Mecanoquímica Hidrotérmica
Reação de Corrosão	Hidrotérmica Assistida por Ultra-som
Oxidação Hidrotérmica	Hidrotérmica Assistida por Micro-ondas

Tabela 1 – Principais Métodos de Síntese Hidrotérmica.

Fonte: Lee, 2005 – Adaptado.

Assim, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM) advém da evolução das sínteses hidrotérmicas convencionais, visto que uma das condições externas que podem ser controladas é o modo de entrada de energia para o sistema.

Suchanek (2010) comenta que os métodos tradicionais utilizam temperaturas elevadas para poder cristalizar materiais cerâmicos e que essas temperaturas acabam levando à formação de agregados e um baixo controle da síntese e das partículas obtidas.

O uso da irradiação de micro-ondas surge como uma fonte alternativa de energia,

muito promissora para a síntese de materiais inorgânicos. Os métodos de síntese com esta radiação oferecem uma energia massiva e, por conta disso, uma economia de tempo além do uso de temperaturas relativamente baixas, em comparação aos métodos tradicionais de processamento de cerâmicas (PRADO-GONJAL; SCHIMIDT; MORAN, 2014).

Então, a radiação de micro-ondas fornece um aquecimento rápido e uniforme do ambiente da reação, além de ser mais econômica em termos energéticos, pois na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, a radiação de micro-ondas é a única fonte de aquecimento (SHI, 2013).

Este método foi reportado primeiramente por Kormaneni, Roy e Li (1992), demonstrando que a síntese melhorou a cinética da reação de uma a duas ordens de magnitude de compostos cerâmicos como TiO_2 , Fe_2O_3 , KNbO_3 e BaTiO_3 .

Lahoz, Díaz-Ortiz e Moreno (2005) descrevem efeitos térmicos e não-térmicos como sendo uma combinação do efeito das micro-ondas nos processos de reação química. Os efeitos térmicos são chamados de 'hot spots' e efeitos de superaquecimento, ao passo que os efeitos não-térmicos envolvem a mobilidade molecular e efeitos de estabilização de campo. Isso aumenta a difusão e, conseqüentemente, a probabilidade de contatos efetivos no meio reacional.

Este método é considerado algo recente na pesquisa e síntese de materiais, e envolve diversas variáveis que precisam ser melhor entendidas e estudadas, como por exemplo, as taxas de pressão do sistema, taxas de aquecimento, tempo de síntese, patamares de temperatura e afinidade dos reagentes utilizados (MOURA et al., 2014).

Neste capítulo, apresentamos esse método baseado na utilização de um forno de micro-ondas doméstico adaptado (Figura 1). O forno é modificado para comportar uma célula reacional de PTFE (Figura 2), que recebe a solução, acoplada a um sensor de pressão e outro de temperatura (PEREIRA, 2014).



Figura 1 – Forno de micro-ondas adaptado para síntese pelo método HAM.



Figura 2 – Célula reacional aberta.

O método de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas pode ser utilizado como um meio de síntese de vários tipos de aluminatos e partículas baseadas no diferente polimorfismo do óxido de alumínio. Nie et al. (2014) obtiveram γ -alumina com esta metodologia. Entretanto, com sínteses realizadas em soluções de sulfatos, cloretos ou hidróxido de sódio.

Chen, Huh e Lee (2007) conseguiram obter o hidróxido de alumínio por meio de síntese hidrotérmica, utilizando nitrato de alumínio e hidróxido de potássio, com adição de sulfato de sódio. Porém, foi verificada a presença de impurezas provenientes do hidróxido de potássio, com a interferência do potássio na rede cristalina da alumina e formação de aluminato de potássio.

Logo, um método de síntese rápido e de baixo gasto energético, com a obtenção de um produto final livre de impurezas, pode ser considerado inovador no cenário atual. Assim, neste capítulo é apresentada a síntese de partículas de alumina tri-hidratada, bem como a obtenção de cristais de hidróxido de potássio livres de impurezas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

Como reagentes, foram utilizados nitrato de alumínio nonahidratado $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (Sigma-Aldrich, >98,5%), hidróxido de potássio $[\text{KOH}]$ (Sigma-Aldrich, >85%) e água destilada $[\text{H}_2\text{O}]$.

As amostras foram preparadas em três etapas: i) homogeneização dos reagentes; ii) tratamento hidrotérmico e; iii) separação física da solução.

Para a homogeneização dos reagentes, foram utilizados 0,1 mol de nitrato de alumínio nonahidratado, dissolvidos em 40 mL de água destilada em agitação constante por 15 minutos. A esta solução, foi adicionado, lentamente, 5M de hidróxido de

potássio. Após, manteve-se o sistema sob agitação por mais 15 minutos à temperatura ambiente.

O conteúdo da solução foi transferido para a célula reacional para ser submetida ao processo hidrotérmico assistido por micro-ondas. Como parâmetros de síntese, foram seguidas as seguintes diretrizes: taxa de aquecimento de 10°C/min; temperatura máxima de 180°C; por 120 minutos no patamar de temperatura máxima.

Após o tratamento térmico, esperou-se a célula reacional atingir a temperatura e pressão ambiente e a solução foi vazada em um recipiente e reservada por 72 horas.

Foi observado que a solução se manteve de forma homogênea, com aparência esbranquiçada (Figura 3a e 3b), além da presença de cristais em suspensão (Figura 4).

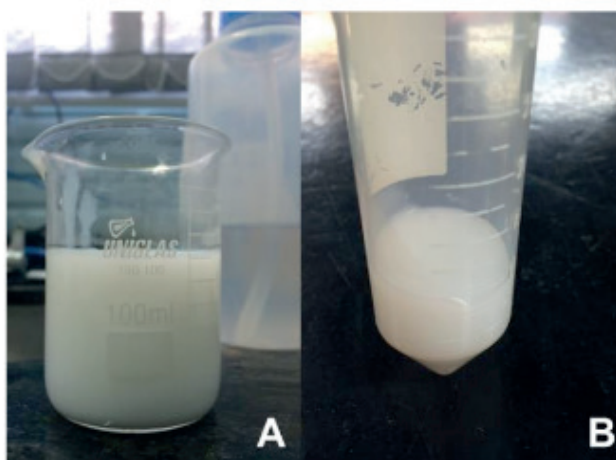


Figura 3 – (a) Solução após a síntese e (b) porção em porta amostra.



Figura 4 – Cristais observados em solução.

Os cristais em suspensão foram separados da solução com o auxílio de uma peneira. A Figura 5 apresenta os cristais separados da solução com um cristal em detalhe na Figura 6. O restante da solução foi lavado com água destilada e centrifugado em 5 ciclos de centrifugação à 5400 rpm por 5 minutos cada. A solução lavada apresentou o

aspecto demonstrado na Figura 7. Tanto os cristais quanto o precipitado foram secos em estufa, mantida a 80°C por 72 horas. Após o processo de secagem, o precipitado e os cristais foram levados à caracterização.



Figura 5 – Cristais separados da solução.



Figura 6 – Cristal em destaque.



Figura 7 – Aspecto da solução lavada.

A Figura 8 apresenta um resumo esquemático da metodologia utilizada.

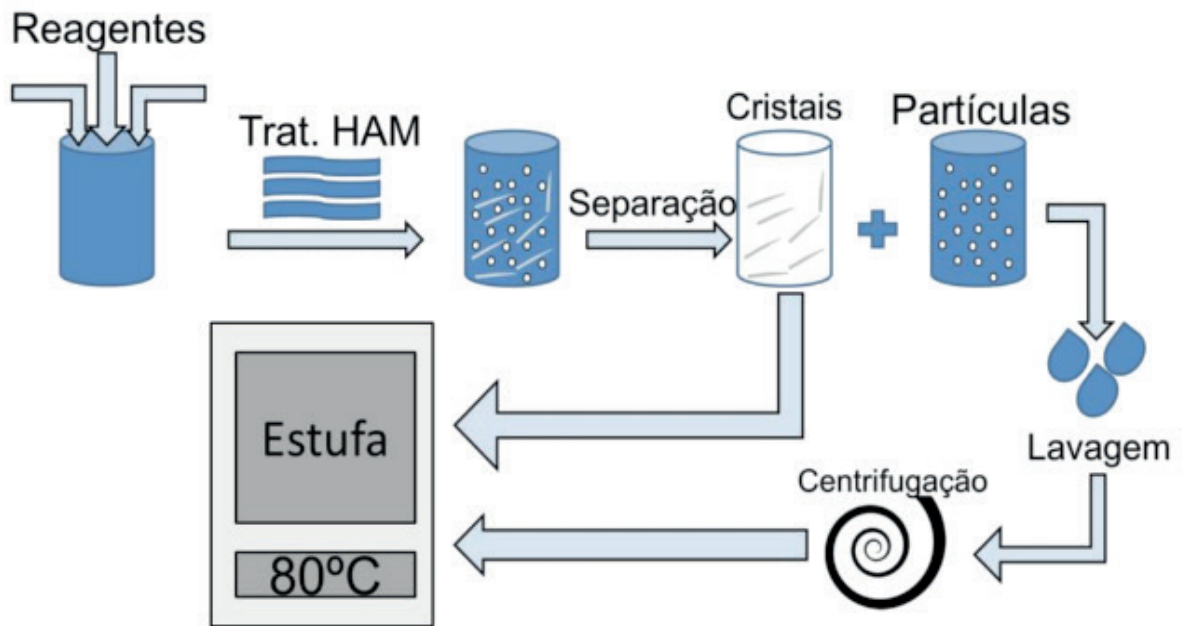


Figura 8 – Resumo esquemático da metodologia.

2.2 Caracterização

As amostras foram caracterizadas por meio de difratometria de raios-x (DRX), com o auxílio de um difratômetro D500-Siemens, que utiliza radiação $K\alpha$ de Cu, com comprimento de onda $\lambda=0,15406$ nm e alcance de leitura de 0° à 80° .

Também foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) em um TG 209 F1 Iris®-Netzsch, em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, variando da temperatura ambiente a 950°C .

Já a caracterização morfológica foi feita com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), JEOL – JSM – 6610LV.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X

As análises de raios-x (Figura 9) apresentam dois difratogramas distintos. O difratograma dos cristais é apresentado na parte superior, e refere-se ao nitrato de potássio $[\text{KNO}_3]$, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 0000-05-377, fornecida pelo software Crystallographica Search-Match. Já o difratograma inferior é referente às partículas, correspondente à alumina tri-hidratada $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, em sua fase Bayerita, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 000-08-096.

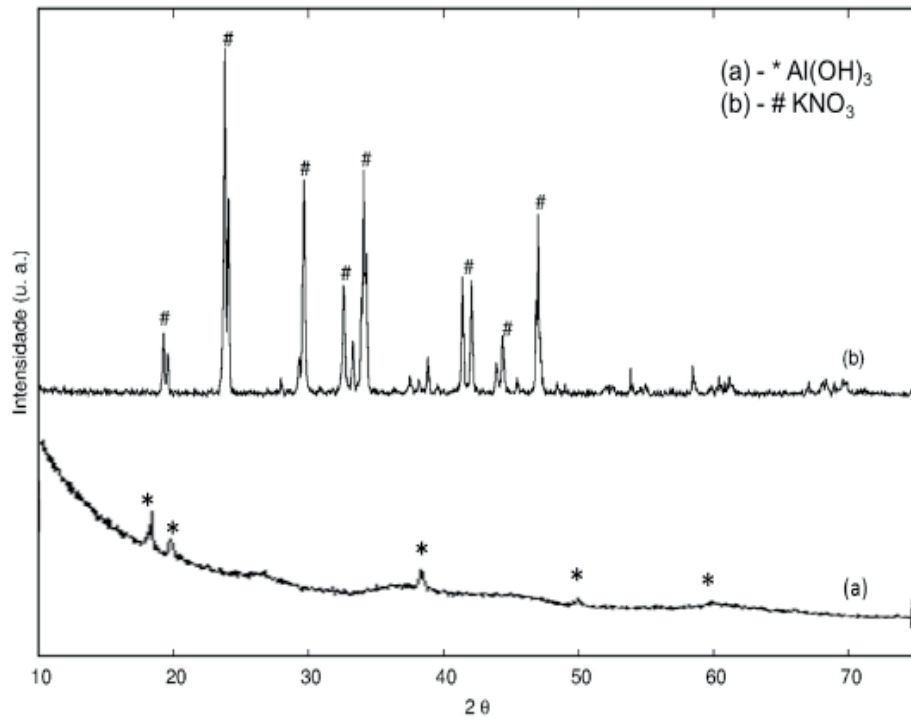


Figura 9 – Difractometria de raios-x das amostras dos: (a) partículas e (b) cristais.

3.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas realizadas nas partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e nos cristais de KNO_3 são apresentadas na Figura 10.

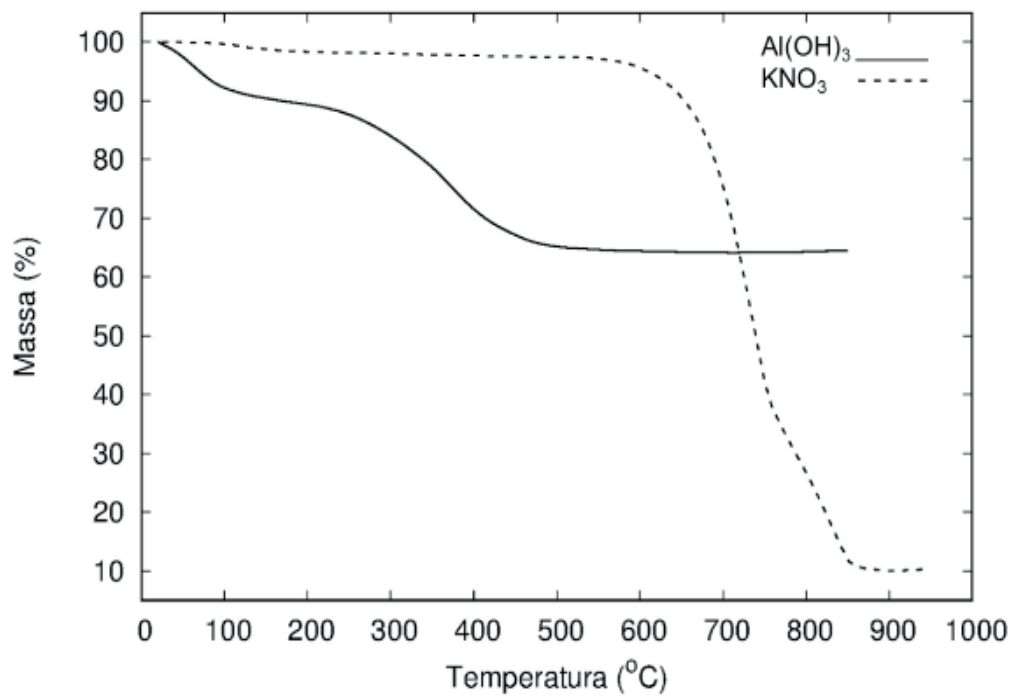


Figura 10 – Análises termogravimétricas dos cristais de KNO_3 e partículas e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Na análise de TGA do KNO_3 , pode ser verificada que há uma variação significativa da massa até aproximadamente os 650°C . Após esta temperatura, é observada uma

rápida diminuição de massa até 850°C, com a estabilização a 10% em relação à massa inicial. Além disso, é possível observar uma mudança na inclinação da curva em aproximadamente 700°C. Essa mudança de inclinação pode ser explicada em razão de que, a partir dos 600°C, em atmosfera inerte, inicia-se a liberação de oxigênio [O₂], concomitantemente à liberação de óxido nítrico [NO]. Entretanto, a partir dos 700°C, a liberação de NO é maior que O₂ (WANG et al., 2004), o que leva a esta mudança de inclinação.

Já a análise termogravimétrica das partículas de Al(OH)₃ apresenta diferentes patamares de decomposição. Da temperatura inicial aos 100°C ocorre uma perda de massa, calculada em 8%, referente às moléculas de água adsorvidas na superfície. A partir dos 250°C até os 450°C é observada uma grande perda de massa, continuada, em menor intensidade, até atingir seu limite máximo de perda aos 700°C. Após essa temperatura, a massa se manteve constante até o limite final do ensaio.

Zhu, Fang e Li (2010) apresentam resultados similares de termogravimetria para o óxido de alumínio hidratado, com uma perda de massa significativa após 250°C e perda acumulativa similar aos valores encontrados.

Além disso, Busca (2014) apresenta as transições de fase mais comuns para o hidróxido de alumínio, com a passagem do óxido de alumínio hidratado para o óxido de alumínio, em temperatura a partir dos 300°C, além de reações de desidratação a partir de 150°C, com a decomposição térmica da alumina tri-hidratada e formação do óxido de alumínio na fase χ (χ -Al₂O₃).

Por meio de cálculos estequiométricos é possível comprovar estes resultados, conforme apresentado na Figura 11.

Onde:	Massa Molar	%
2Al(OH) ₃	156 g/mol	100%
Al ₂ O ₃	102 g/mol	65%
3H ₂ O	54 g/mol	35%

Figura 11 – Relação dos compostos e percentuais obtidos na análise termogravimétrica.

A mesma relação apresentada na Figura 11 é feita por Chaitree et al. (2010), para reações de desidratação da gibbsita e formação de χ -Al₂O₃, com pico exotérmico em torno de 300°C e média de perda de massa em 35% até os 600°C.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras abaixo são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de nitrato de potássio, nas Figuras 12 e 13 e das partículas de alumina tri-hidratada, nas Figuras 14, 15 e 16.

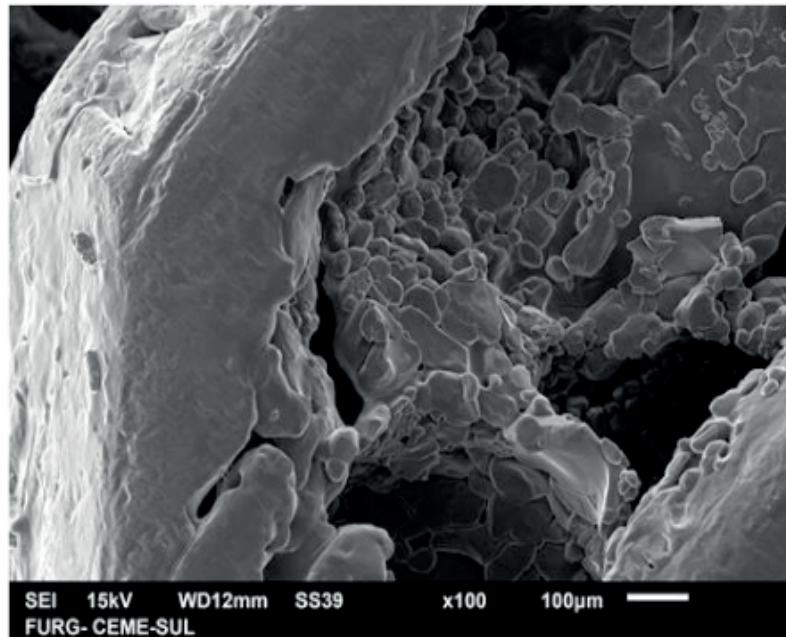


Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de KNO_3 .

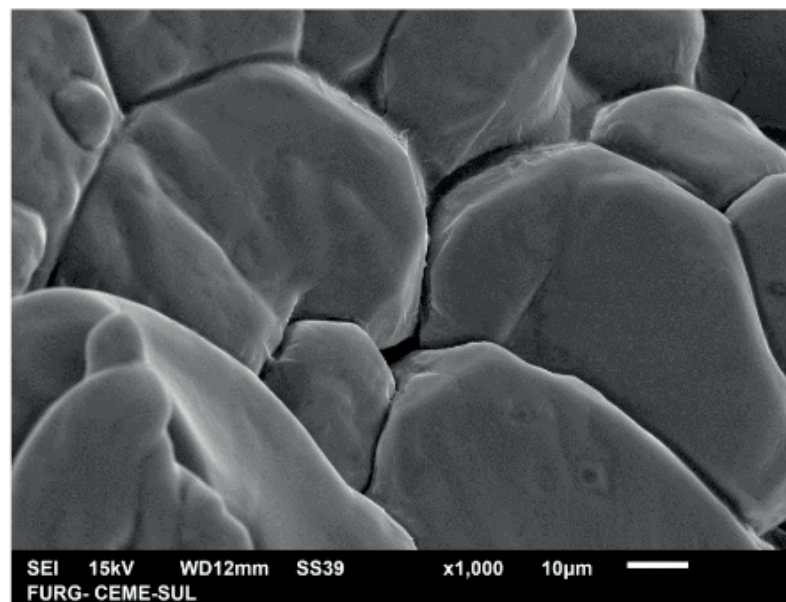


Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de KNO_3 .

Nas imagens dos cristais de KNO_3 (Figuras 12 e 13), é possível verificar que os cristais são formados por um conjunto de grãos menores. Bouzazi, Boughzala e Zamali (2016) apresentaram resultados bastante semelhantes para microscopia de cristais de KNO_3 e Freney et al. (2009) observaram o crescimento e refinamento de cristais simples de KNO_3 , similares aos apresentados.

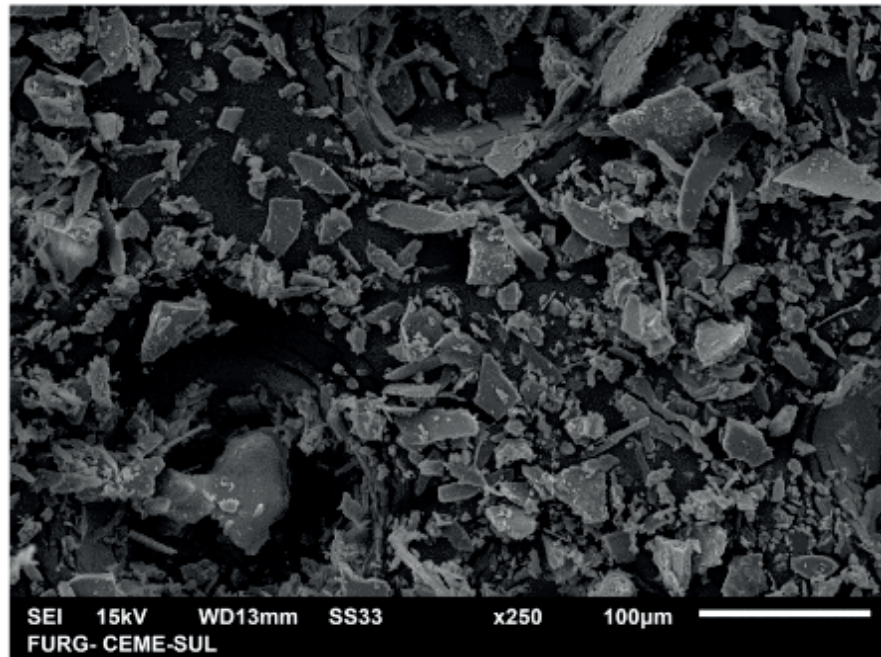


Figura 14 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de Al(OH)₃.

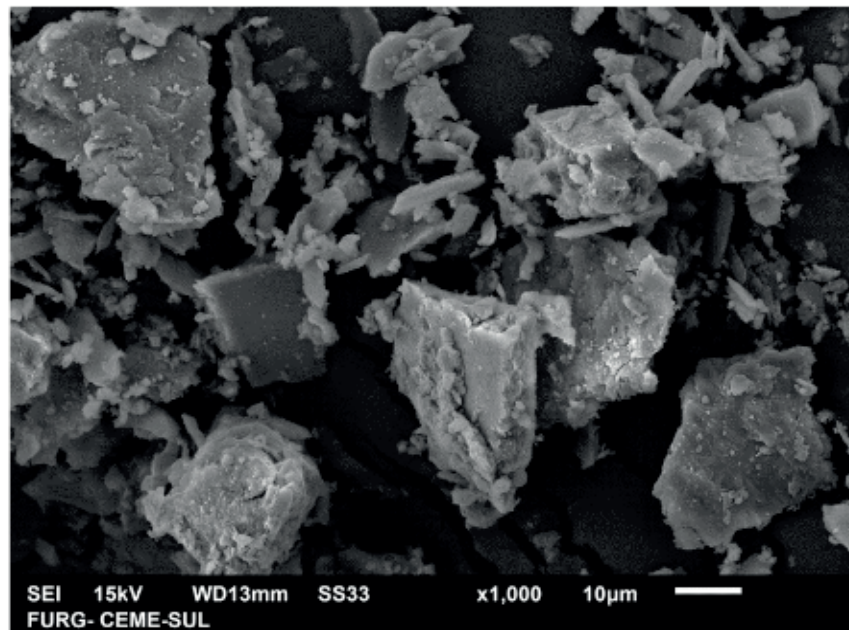


Figura 15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de Al(OH)₃.

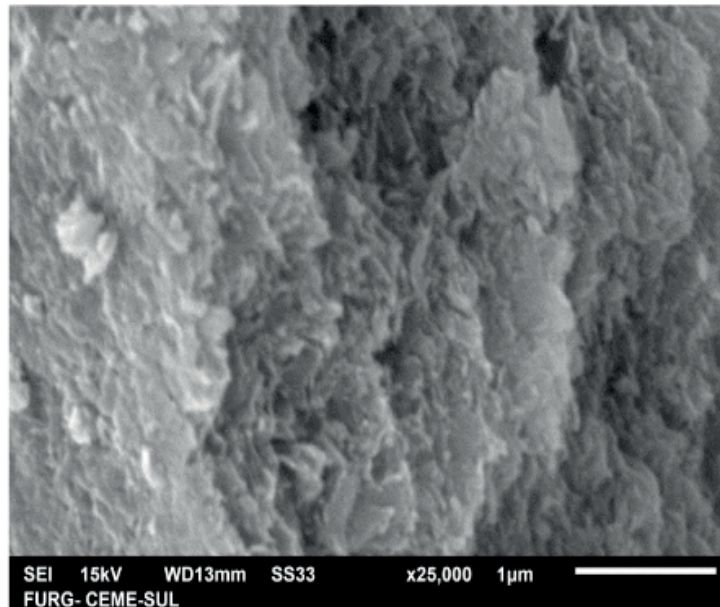


Figura 16 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A Figura 14 apresenta microscopia das partículas de alumina tri-hidratada com ampliação de magnitude de 250 vezes. Na Figura 15 é possível verificar que as partículas são formadas por agregados, com maior detalhe na Figura 16, na qual é possível observar que as partículas são formadas por elementos menores.

Pelo formato das partículas e sua distribuição, observa-se um formato de chapas, lâminas ou prismas. Além disso, são observadas partículas formadas por aglomerados prismáticos ou tabulares, com hábito cristalino pseudo-hexagonal tabular, conforme descrito por Busca (2014).

O estudo de Suchanek (2010) apresenta a formação similar do hidróxido de alumínio tri-hidratado, do tipo gibbsita, também em condições hidrotérmicas e para faixas de temperatura e pressão semelhante ao apresentado neste capítulo.

4 | CONCLUSÕES

Por meio da metodologia e rota de síntese apresentada foi possível a obtenção de partículas de alumina tri-hidratada.

Além das partículas de alumina tri-hidratada, também foram obtidos cristais de nitrato de potássio.

O crescimento de cristais de KNO_3 possibilitou a obtenção das partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sem a interferência do potássio na sua rede cristalina.

A técnica de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas apresenta-se como um significativo avanço da ciência e engenharia de materiais, com a possibilidade de sua utilização para obtenção de diferentes compostos que ainda não foram propostos.

REFERÊNCIAS

- BOUZAZI, Khalil; BOUGHZALA, Habib; ZAMALI, Hmida. Cation miscibility in KNO₃RbNO₃ binary system. A combined SEM, EDX and XRD Rietveld analysis. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 680, p.512-521, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.050>.
- BUSCA, Guido. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. **Advances In Catalysis**, [s.l.], p.319-404, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800127-1.00003-5>.
- CHAITREE, Wasu et al. Effect of Milling on the Formation of Nanocrystalline γ -Al₂O₃ from Gibbsite. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 93, n. 10, p.3377-3383, 16 jun. 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03849.x>.
- CHEN, Xiang Ying; HUH, Hyun Sue; LEE, Soon W. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ -AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 18, n. 28, p.285608-285613, 15 jun. 2007. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285608>.
- FRENEY, Evelyn J. et al. Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO₃. **Acta Crystallogr Sect B**, [s.l.], v. 65, n. 6, p.659-663, 16 nov. 2009. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0108768109041019>.
- KOMARNENI, Sridhar; ROY, Rustum; LI, Q.h.. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 27, n. 12, p.1393-1405, dez. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-j](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-j).
- LAHOZ, Antonio de; DÍAZ-ORTIZ, Ángel; MORENO, Andrés. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.164-178, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b411438h>.
- LEE, Burtrand; KOMARNENI, Sridhar. **Chemical Processing Ceramics**. 2. ed. [s.l.]: Taylor & Francis Group, 2005.
- MOURA, K.f. et al. TiO₂ synthesized by microwave assisted solvothermal method: Experimental and theoretical evaluation. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 210, n. 1, p.171-177, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.023>.
- NIE, Longhui et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hierarchically porous γ -Al₂O₃ hollow microspheres with enhanced Cu²⁺ adsorption performance. **Materials Letters**, [s.l.], v. 132, p.369-372, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.095>.
- PEREIRA, Sandra de Cássia. **Propriedade fotoluminescente do Ca_{1-(x+y)}YbxTmyTiO₃ obtido pelo método hidrotérmico assistido por mi**. 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.
- PRADO-GONJAL, Jesus; SCHMIDT, Rainer; MORAN, Emilio. ChemInform Abstract: Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Perovskite Oxides. **Cheminform**, [s.l.], v. 45, n. 24, p.117-140, 2 jun. 2014. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.201424225>.
- SHI, Weidong; SONG, Shuyan; ZHANG, Hongjie. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 42, n. 13, p.5714-5743, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60012b>.
- SUCHANEK, Wojciech L.. Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α -Al₂O₃) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 93, n. 2, p.399-412, fev. 2010. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>.
- WANG, Y. et al. Isomerization of pent-1-ene on novel porous solid superbase K⁺/ZrO₂. **Studies In Surface Science And Catalysis**, [s.l.], p.2899-2906, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/>

s0167-2991(04)80570-6.

ZHU, Boquan; FANG, Binxiang; LI, Xiangcheng. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. **Ceramics International**, [s.l.], v. 36, n. 8, p.2493-2498, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.007>.

SOBRE O ORGANIZADOR

Henrique Ajuz Holzmann: Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná Doutorando em Engenharia e Ciência do Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Alumina-zircônia 154, 156

Aptasensor 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 87, 88, 91, 92, 93

Área específica 108, 115, 116, 117, 142, 143

B

Biogás 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35

Biomateriais 74, 75, 209

C

CdTe/CdSe 161, 162, 163, 164, 165, 168, 169, 170

Compósito 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21

Conversão 108, 110, 112, 115, 116, 118

E

Eletrofiação 73, 74, 75, 77, 79, 80, 81, 83, 119, 122, 123, 124, 125, 126, 131

Eletroquímica 52, 53, 55, 57, 60, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 87, 88, 89, 91, 92, 189

Engenharia tecidual 74

Espaçamento de fibra 1

F

Fase Anatase 133, 135, 136, 140, 141, 142, 143

Fator de Qualidade 146, 147, 151, 152

Fibra de Juta 10, 12, 22

Fibra de vidro 10, 12, 13, 20, 21

Fibras de carbono 36, 37, 38, 40, 49

Fibras de sisal 1, 2, 3, 7, 14

Fibras naturais 1, 2, 10, 11, 12, 13, 21

Filtro 23, 28, 33, 97

Fosfato metálico 133

Fotocatálise 133, 134, 135, 142, 144

G

Gelatina 108, 110, 111

Genossensores 64, 65, 66

H

H₂S 23, 24, 25, 28, 29, 32, 33, 34

Híbrido 10, 13, 21

I

Indutores Internos 146, 151

L

Laminados 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21

LaNiO₃ 119, 120, 121, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 131

M

Meniscos 73, 74, 75, 80, 81, 83

Microdomínios 36, 38, 40, 44, 45, 46, 47, 48, 49

N

Nanocompósito 96, 99, 101, 104, 105

Nanocristais 162

Nanopartículas de Ouro 63, 66, 68

Nanotubo de carbono 51, 87

Neuroesquistossomose 63, 64, 65, 70, 71, 72

Núcleo/casca 162

O

Ocratoxina A 51, 52, 87, 88

Óxido de zinco 51, 52, 54, 87, 89, 90, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 106, 205, 206

P

Pechini 23, 24, 27, 34, 108, 109, 110, 111, 118

Perovskita 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 120

Piche mesofásico 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 48, 49

Poli(ácido lático) 96, 97

Propriedades mecânicas 1, 2, 5, 10, 12, 13, 21, 36, 37, 38, 49, 75, 83, 97, 98, 104, 106, 154, 155, 156, 158, 159, 209

R

Rádio Frequência 146, 147

S

Síntese coloidal 162

Sol-Gel 122, 132, 133, 134, 136, 144

T

Teoria mesoscópica do contínuo 36, 39

U

Umidade 12, 14, 23, 24, 25, 27, 28, 31, 32, 33, 52, 77, 97, 123, 137, 230, 239, 240, 241

