

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**

**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**

**Curso de Engenharia de Materiais**



**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Síntese e Caracterização de Alumina Tri-Hidratada pelo Método Hidrotérmico  
Assistido por Micro-ondas**

**Ricardo Ritter de Souza Barnasky**

**Pelotas, 2016**

**Ricardo Ritter de Souza Barnasky**

**Síntese e Caracterização de Alumina Tri-Hidratada pelo Método Hidrotérmico  
Assistido por Micro-ondas**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Pelotas, como  
requisito parcial à obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristiane Wienke  
Raubach Ratmann

Pelotas, 2016

Ricardo Ritter de Souza Barnasky

Síntese e Caracterização de Alumina Tri-hidratada pelo Método Hidrotérmico  
Assistido por Micro-ondas

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 30/11/2016

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Orientador)  
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

---

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira.  
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Amanda Dantas de Oliveira.  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos

À Eni, minha mestre e avó.

## **Agradecimentos**

Primeiramente, agradeço à minha mãe Cledinei, que em seus erros e acertos, sempre fez o seu melhor por mim.

Ao meu orientador, Sergio Cava, por todas as oportunidades e confiança depositada longo desses anos de graduação.

Ao governo brasileiro pela bolsa de intercâmbio e às agências de fomento FAPERGS e CNPq pelo apoio financeiro e incentivo a pesquisa.

I owe my sincere gratitude and thankfulness to Canada and to the University of Toronto for the hospitality. I would like to thank my ELP instructors, Corrine Keogh, and Terry Compton; my MSE professor Steven Thorpe for all the good lectures and beers and Yuri Savguira as well; my professor Uwe Erb; my classmates Shahed, Jon Hoo and Renan Gomes, for working hard on the PURE project and my nanOntario labmates James Huang and Parisa Najafi, who made my 2014 summer better.

Aos bons amigos que o Canadá me deu e fizeram de lá minha segunda casa.

Aos amigos de Cruz Alta e aos irmãos de Pelotas: Fabio, Marciel e Tiago I.

Ao Rotaract Club Pelotas Oeste, por me apresentar o verdadeiro significado de companheirismo. Ao Caio, Caroline M., Feron, Gabriele, Jarom, Sofia e Tiago P.

À Thais Paz, pelo apoio em todas as horas e por me fazer acreditar.

Ao grupo CCAF-UFPEL por todas as discussões científicas. Em especial, agradeço à Caroline Elicker, Tatiane Lilge, ao Prof. Mário Moreira e à minha co-orientadora, Cristiane Ratmann, exemplo de pesquisadora.

Aos professores e funcionários que fizeram parte de minha vida acadêmica, por me mostrarem o valor de um bom profissional.

*“Al fin y al cabo, ¿qué clase de ciencia es ésa, capaz de poner un hombre en la luna pero incapaz de poner un pedazo de pan en la mesa de cada ser humano?”*

**Carlos Ruiz Zafón**

## **Resumo**

BARNASKY, Ricardo Ritter de Souza. **Síntese e Caracterização de Alumina Tri-Hidratada pelo Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas.** 2016. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Este trabalho apresenta um estudo que objetivou a síntese e caracterização de partículas de alumina tri-hidratadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para a síntese, foi empregada uma metodologia utilizando nitrato de alumínio e hidróxido de potássio como agentes precursores. Como resultado, foram obtidas partículas de alumina tri-hidratada  $\text{Al(OH)}_3$  e formação de cristais identificados como nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ). Ambos os produtos foram caracterizados através de difratometria de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Análise de DRX indicou a formação do hidróxido de alumínio e nitrato de potássio. TG apresentou uma perda de massa de ambos os produtos, sendo condizentes com os dados reportados pela literatura. Análises de MEV mostraram um tamanho médio de partícula de  $26,95\mu\text{m}$  para o hidróxido de alumínio e tamanho médio de grão de  $34,12\mu\text{m}$  para os cristais de nitrato de potássio.

**Palavras-Chave:** síntese; método hidrotérmico assistido por micro-ondas; alumina tri-hidratada.

## **Abstract**

BARNASKY, Ricardo Ritter de Souza. **Synthesis and Characterization of Alumina Trihydrate Obtained by Microwave Assisted Hydrothermal Method.** 2016. 48f. Final Paper – Materials Engineering, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

This paper presents a research that aimed the synthesis and characterization of alumina trihydrate particles obtained by the microwave assisted hydrothermal method. The synthesis used a methodology using aluminum nitrate and potassium hydroxide as precursors. As a result, alumina trihydrate particles were obtained and the formation of potassium nitrate crystals ( $\text{KNO}_3$ ) was observed. Both products were characterized through XRD, TGA and SEM. The XRD analysis indicated aluminum hydroxide and potassium nitrate formation. TGA presented the mass loss to both products, and the results were related to the literature. SEM images showed an average particle size of  $26,95\mu\text{m}$  to the aluminum hydroxide and an average grain size of  $34,12\mu\text{m}$  to the potassium nitrate.

**Keywords:** synthesis; microwave assisted hydrothermal method; trihydrate alumina.

## **Lista de Figuras**

Figura 1	Forno de micro-ondas adaptado para síntese pelo método HAM	23
Figura 2	Centrífuga utilizada no trabalho	25
Figura 3	Célula reacional do forno de micro-ondas	26
Figura 4a e	Solução completa após a síntese e parte dela em um porta	27
Figura 4b	amostra	
Figura 5	Alguns cristais observados na solução	28
Figura 6	Cristais separados da solução	28
Figura 7	Cristal em destaque	29
Figura 8	Desenho esquemático ilustrando a metodologia utilizada	29
Figura 9	Equipamento de análise termogravimétrica utilizada	31
Figura 10	Análises de raios-x dos cristais e das partículas	32
Figura 11	Análises termogravimétricas dos cristais de $\text{KNO}_3$ e das partículas de $\text{Al(OH)}_3$	33
Figura 12	Imagen de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de $\text{KNO}_3$	35
Figura 13	Imagen de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de $\text{KNO}_3$	36
Figura 14	Imagen de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al(OH)}_3$	36
Figura 15	Imagen de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al(OH)}_3$	37
Figura 16	Imagen de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{Al(OH)}_3$	37

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1	Diferentes formas polimórficas das estruturas tipo alumina em diferentes faixas de temperatura	17
Tabela 2	Métodos para Produção de Pós Cerâmicos	19
Tabela 3	Diferentes Métodos de Síntese Hidrotermal	22
Tabela 4	Relação dos compostos e percentuais de massa obtidos na TG	34

## Lista de Abreviaturas e Siglas

Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Nitrato de Alumínio Nonahidratado
Al(OH) <sub>3</sub>	Alumina Tri-hidradata – hidróxido de alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio (alumina)
cm <sup>2</sup>	Centímetro Quadrado
Cu	Cobre
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
H <sub>2</sub> O	Água
HAM	Hidrotermal Assistido por Microondas
Kgf	Kilograma-força
KNO <sub>3</sub>	Nitrato de Potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
MAH	<i>Microwave Hydrothermal Assisted</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	minuto
mL	Mililitros
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetros ( $10^{-9}$ m)
NO	Óxido Nítrico
O <sub>2</sub>	Oxigenio
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
RESA	<i>Reactive Electrode Submerged Arc</i>
rpm	Rotações por Minuto
TG	Termogravimetria
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase α
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase γ
δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase δ
η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase η
Θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase Θ
P-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase P
X-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina fase X

## **Lista de Símbolos**

$\theta$	Ângulo de Difração
nm	Nanômetro
$\lambda$	Comprimento de onda
%	Porcento
>	Maior que
C	Celsius
K $\alpha$	Camada de Energia
M	mol/L
°	Graus

## Sumário

<b>1 Introdução .....</b>	<b>14</b>
<b>2 Objetivos .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>3 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Aluminas e Suas Aplicações .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Os Métodos de Síntese de Materiais Cerâmicos .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.1 Síntese Hidrotérmica .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.2 Síntese Hidrotérmica Assistido por Micro-ondas .....</b>	<b>23</b>
<b>4 Metodologia .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2 Acessórios e Equipamentos.....</b>	<b>25</b>
<b>4.3 Síntese das Partículas de Alumina .....</b>	<b>25</b>
<b>4.4 Caracterização .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4.1 Difração de Raios-x .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4.2 Análise Termogravimétrica .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>31</b>
<b>5 Resultados e Discussão .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1 Difração de Raios-x (DRX) .....</b>	<b>32</b>
<b>5.2 Análise Termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>33</b>
<b>5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>35</b>
<b>6 Conclusões .....</b>	<b>40</b>
<b>6.1 Conclusões Finais .....</b>	<b>40</b>
<b>7 Proposta para Trabalhos Futuros .....</b>	<b>40</b>
<b>Referências .....</b>	<b>41</b>

## 1 Introdução

O campo de pesquisa e desenvolvimento em materiais cerâmicos é, juntamente com os materiais metálicos e os poliméricos, um dos braços fundamentais da Ciência e Engenharia de Materiais, sendo uma área com inúmeros ramos de estudo e com materiais com as mais diversas variedades de estruturas, propriedades, formas de processamento e aplicações.

Os materiais cerâmicos são definidos de diferentes formas, mas com pontos em comum: Kingery et. al. (1975, p.3) definem cerâmicas como “a arte e a ciência de fazer e utilizar artigos sólidos que possuem como seus componentes essenciais e são compostos em sua grande parte, por materiais inorgânicos não-metálicos”. Definição esta, que inclui não somente cerâmicas tradicionais, porcelanas, refratários, tijolos, cimento e vidro, mas também inclui materiais magnéticos não-metálicos, ferroelétricos, cristais, cerâmicas vítreas entre outros produtos de alto valor tecnológico.

Barsoum (1997) explica as cerâmicas como compostos formados pela aplicação de calor, e algumas vezes calor e pressão, unindo, no mínimo, dois elementos. Sendo um destes um elemento não-metálico e o outro podendo ser tanto um metal quanto um não-metal. Em outras palavras Barsoum (1997, p.3) também define que “o que não é nem metal, semicondutor, ou polímero, é cerâmica”.

Outros autores também explicam de diferentes maneiras o que são cerâmicas, como Carter et. al. (2013, p.3), que nos dizem que cerâmicas consistem em arranjos de átomos interconectados em uma combinação de ligações covalentes, iônicas e algumas vezes, metálicas.

Dadas estas definições, podemos ainda subdividir a área de pesquisa em cerâmicos em: Cerâmicas Tradicionais e Cerâmicas Avançadas.

No campo das Cerâmicas Tradicionais, encaixam-se produtos que possuem a argila como matéria prima básica. Entre eles, podemos citar azulejos, louças, pisos, porcelana, tijolos e vidros, em geral (CALLISTER, 1991).

Neste trabalho, será abordado mais profundamente o campo das Cerâmicas Avançadas, que possuem aplicações e técnicas específicas de produção.

Callister (1991) também explica que essa nova geração de materiais cerâmicos está bastante presente em nossas vidas, em áreas como eletrônica, indústria de computadores, comunicação e indústria aeroespacial.

As cerâmicas avançadas surgem no século XX, a partir do desenvolvimento de novas tecnologias além daquelas ditas tradicionais. Pois, com o progresso tecnológico e o maior entendimento dos fenômenos e propriedades envolvidas nos materiais cerâmicos, seu uso se tornou muito mais abrangente e específico em certas áreas, tais como, produtos que explorem principalmente as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. As cerâmicas avançadas estão presentes em aparelhos eletrônicos, computadores, indústria aeroespacial, setor de comunicações, aplicações médicas, setor de segurança e materiais bélicos (CALLISTER, 1991; FREIMAN, 2007).

Os métodos de fabricação desses novos tipos de cerâmicas, com propriedades muito mais conhecidas e melhores controladas também abre espaço para outros campos de pesquisa. A síntese das cerâmicas avançadas é um dos pontos mais importantes no âmbito da ciência e engenharia de materiais, pois as propriedades do produto final dependerão diretamente do controle dos métodos de síntese. Barsoum (1997) cita como cerâmicas avançadas, o desenvolvimento de materiais que não são baseados em silicatos, mas em matérias-primas mais sofisticadas, como óxidos binários, carbetas, perovskitas além de materiais completamente sintéticos, sem equivalentes naturais, em que há um controle estrutural a nível atômico, com homogeneidade, controle de tamanho de grão e controle de poros.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar e caracterizar estruturalmente e morfologicamente partículas de alumina tri-hidratada, obtidas por meio do método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM).

### **2.2 Objetivos Específicos**

Obter partículas de alumina tri-hidratada, utilizando o nitrato de alumínio como precursor;

Obter partículas de alumina tri-hidratada utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas;

Elaborar uma rota de síntese eficiente para a obtenção das partículas de aluminas;

Caracterizar a composição microestrutural e morfológica de partículas e subprodutos obtidos via síntese;

Caracterização térmica dos compostos.

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Aluminas e Suas Aplicações

Os aluminatos são materiais baseados no óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e em todo o seu polimorfismo. A tabela 1 apresenta uma visão geral dos diferentes tipos de estrutura existentes para a alumina.

Tabela 1 – Diferentes formas polimórficas das estruturas tipo alumina em diferentes faixas de temperatura.

Composto	200°C -500°C	600°C	900-1000°C	1100°C-1200°C
$\alpha$ -trihidrato [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]	$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbico		$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ortorrômbico	
$\beta$ -trihidrato [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]		$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorfo	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ espinélio cúbico	$\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ monoclínico
$\alpha$ -monodrato [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]	Ar ou Vácuo 200°C →	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ espinélio cúbico		$\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ monoclínico
$\beta$ -monodrato [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cúbico	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ortorrômbico	$\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ monoclínico (+ $\alpha$ )

Fonte: Cava, 2004 - adaptado

Esses materiais possuem grande interesse de pesquisa, principalmente pelas suas vastas áreas de aplicação, que variam desde aplicações clássicas, como isolamento em velas de ignição, até aplicações na medicina, com os biomateriais (ASKELAND, 2011).

Isso só é possível devido às diferentes características e propriedades das aluminas. Em geral, elas apresentam um elevado ponto de fusão (refratariedade), elevada resistência mecânica, resistência ao ataque químico, condutividade térmica maior que a maioria de seus similares e alta rigidez dielétrica (CAVA, 2004).

Entre algumas aplicações que merecem atenção, podemos citar o uso de aluminas em suportes catalíticos (SILVA, 1996), para filtragem (AHMAD, 2016), aplicações em microeletrônica (INDUJA, 2016), cimentos odontológicos (THAMPI et al., 2014). Além de aplicações na grande área de polímeros, como a utilização de

compostos de alumina tri-hidratada como retardante de chamas em polímeros de baixa temperatura de processamento (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2008).

A alumina também é utilizada em processos clássicos, como o processo Bayer, para mineração de alumínio.

A obtenção das diversas formas morfológicas da alumina têm sido relatadas por pesquisas, como a obtenção de diferentes fases de alumina pelo método de precursores poliméricos (CAVA, 2004), obtenção de boehmita macroporosa e  $\gamma$ -alumina em forno micro-ondas (REN; YUAN; SU, 2004), aluminatos com tamanho controlado (Hu et. al., 2009), micro fibras de aluminatos (He et. al., 2012), aluminas porosas através do método de réplica em matriz orgânica (DELBRUCKE et al., 2013), nanopartículas de hidróxidos de alumínio (YAACOB; BHANDARKAR; BOSE, 1993), além de estudos de crescimento e dissolução de gibbsita, que é uma das formas do hidróxido de alumínio tri-hidratado (PESKLEWAY; HENDERSON; WICKS, 2003).

Existem no mínimo sete fases cristalinas para as aluminas hidratadas, três para as mono-hidratadas e quarto para as tri-hidratadas. As aluminas tri-hidratadas melhores conhecidas são denotadas como gibbsita e bayerita, além das menos comuns, nordstrandita e doyleita, todas com estruturas muito similares. Mais precisamente sobre a alumina tri-hidratada, podemos ressaltar entre algumas áreas de aplicação, a manufatura de vidros, produtos químicos, catalisadores, esmaltes vítreos e como aditivos em pigmentos de alta qualidade. Além de serem usadas também como cargas e aditivos de sistemas poliméricos. Essas partículas são preferíveis em relação à outras, devido às suas características de reforço, propriedades estéticas e desempenho como um composto não tóxico, supressor de fumaça e retardante de chama (RUSSEL et al., 2009).

Porém, para serem aplicadas em qualquer um destes exemplos, é necessário que haja um controle dessas partículas, para haver uma padronização e conhecimento preciso de suas características e propriedades. Portanto, uma síntese química controlada e livre de impurezas é determinante para a aplicação dessas partículas.

São conhecidos diversos métodos de síntese para as aluminas e outros materiais cerâmicos.

### 3.2 Os Métodos de Síntese de Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos possuem os mais variados métodos de produção, como por exemplo, os métodos para manufatura de tijolos e outros produtos de cerâmica estrutural. Porém, nessa seção serão abordados mais precisamente, métodos para a síntese de pós cerâmicos.

A preparação dos pós cerâmicos é uma importante etapa no processamento de materiais cerâmicos (LEE; KOMARNENI, 2005). Existem diferentes tipos de métodos para a produção de pós cerâmicos. Entre eles podemos citar os métodos mecânicos, de mistura de pós, métodos de decomposição térmica, métodos de precipitação ou hidrólise, métodos hidrotérmicos e método de fusão e resfriamento rápido (SOMIYA E ROY, 2000). A tabela 2 mostra uma lista com as variedades dos principais métodos de síntese.

Tabela 2 – Métodos para Produção de Pós Cerâmicos

Mecânicos	Decomposição Térmica	Hidrólise	Hidrotérmico
Mistura de pós	Aquecimento	Neutralização e precipitação	Precipitação
Moinho de atrito	Spray drying	Precipitação homogênea	Cristalização
Moinho vibratório	Aspersão térmica por chama	Coprecipitação	Decomposição
	Aspersão Térmica por Plasma	Solução de sais	Oxidação
	Deposição de fase vapor (CVD)	Alkoxidos	Eletroquímica
	Liofilização	Sol-gel	Mecanoquímica
	Combustão		Eletrodo reativo (RESA)
	Feixe de Laser		Micro-ondas
	Feixe de elétrons		
	Pulverização catódica		

Fonte: Lee, 2005 – adaptado.

### 3.2.1 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica pode ser definida como um processo de síntese físico-química, de formação e crescimento de cristais através de mudanças de solubilidade e reações químicas, ocorrendo em um sistema aquoso fechado, com temperatura e pressão acima da ambiente (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

Em geral, as variáveis a serem controladas em um processo de síntese hidrotérmica são divididas em condições interiores de reação e condições ambientais exteriores. Nas condições interiores, podem ser citadas as variáveis de concentração, pH, tempo de reação e pressão. Já como condição exterior, podemos citar os modos de entrada de energia para o sistema, que podem ser, por exemplo, radiações ou condução de calor (SHI; SONG; ZHANG, 2013).

Como a síntese hidrotérmica, na maioria das vezes, requer um ambiente com pressão e temperatura acima da ambiente, essa síntese é feita em uma autoclave capaz de suportar a essas solicitações, normalmente feita de aço inoxidável. Esse sistema de autoclave acoplada à um forno é de extrema importância, pois o crescimento e nucleação de cristais em sínteses hidrotérmicas é uma função primária das variáveis termodinâmicas da reação. Além disso, outros fatores como a escolha dos solventes e concentração dos reagentes tenha um papel influente na reação (MUTINDA, 2013) .

As sínteses hidrotérmicas têm sido empregadas em quantidades cada vez maiores. Existem trabalhos com os mais variados compostos, tais como zircônia (YOSHIMURA; SōMIYA, 1990; PITICESCU et al., 2001), óxido de alumínio (SUCHANEK., 2010), cério (MUTINDA, 2013), cromo (HIRANO; SōMIYA, 1989), hafnio (TORAYA; YOSHIMURA; SOMIYA, 1982), entre outros.

Técnicas hidrotérmicas também são utilizadas no processo de Bayer, para a dissolução da bauxita e para preparação de zeólitas (SEGAL, 1997).

Na tabela 3 são apresentados os principais métodos de síntese hidrotérmica.

Tabela 3 – Diferentes Métodos de Síntese Hidrotérmica

---

**Síntese Hidrotérmica**

---

Crescimento hidrotérmico de cristais

Tratamento hidrotérmico

Alteração hidrotérmica

Desidratação hidrotérmica

Extração hidrotérmica

Reação de sinterização hidrotérmica

Reação de Corrosão

Oxidação hidrotérmica

Precipitação hidrotérmica

Decomposição hidrotérmica

Hidrólise hidrotérmica

Reação eletroquímica hidrotérmica

Reação mecanoquímica hidrotérmica

Hidrotérmica assistida por ultra-som

---

**Hidrotérmico assistido por micro-ondas**

---

Fonte: Lee, 2005 – adaptado.

### 3.2.2 Síntese Hidrotérmica Assistida Por Micro-Ondas

Como descrito anteriormente, uma das condições externas que podem ser controladas, está o modo de entrada de energia para o sistema. Com base nessa opção de ajuste, é que se desenvolveu o método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas (MAH – do inglês, *microwave-assisted hydrothermal*).

Os métodos mais tradicionais, apresentados anteriormente, utilizam temperaturas elevadas, para poder cristalizar os materiais cerâmicos. Essas temperaturas acabam levando à formação de agregados e um baixo controle das síntese e das partículas obtidas (SUCHANEK, 2010).

O uso da irradiação de micro-ondas surge como fonte alternativa de energia muito promissora para a síntese de materiais inorgânicos. Métodos de síntese com essa radiação oferecem uma energia massiva e por conta disso, uma economia de tempo e uso de temperaturas relativamente baixas, quando comparado com os métodos tradicionais de processamento de cerâmicas (PRADO-GONJAL; SCHMIDT; MORAN, 2014).

A radiação de micro-ondas fornece, então, um aquecimento rápido e uniforme do ambiente de reação, além de ser mais econômico em termos energéticos. Na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, a radiação de micro-ondas é a única fonte de aquecimento (SHI, 2013).

Este método foi reportado inicialmente por Komarneni, Roy e Li (1992), onde demonstraram que a síntese melhorou a cinética de reação de compostos cerâmicos como  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $KnbO_3$  e  $BaTiO_3$  de uma à duas ordens de magnitude.

La Hoz, 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. Enquanto os efeitos não-térmicos envolvem a mobilidade molecular e efeitos de estabilização de campo. Isso aumenta a difusão das moléculas e consequentemente, a probabilidade de contatos efetivos no meio reacional (LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005).

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

Este método está baseado na utilização de um forno micro-ondas doméstico adaptado, conforme figura 1 . O forno é modificado para comportar a célula reacional feita de PTFE, 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. Fonte: Laboratório CCAF - UFPEL

Como descrito na seção 3.1, são vários os tipos de síntese de aluminatos. Partículas baseadas no diferente polimorfismo do óxido de alumínio também são reportadas através do método de síntese HAM.

Nie et al. (2014) obtiveram  $\gamma$ -alumina através deste tipo de metodologia. Simões e colaboradores (2011) obtiveram aluminosilicatos por esta mesma técnica. Porém, essas sínteses são realizadas em soluções contendo sulfatos, cloretos e/ou NaOH.

Dados reportados na literatura mostram que Chen, Huh e Lee (2007), conseguiram obter o hidróxido de alumínio através da síntese hidrotermal, utilizando nitrato de alumínio e hidróxido de potássio, além de sulfato de sódio. Porém, neste trabalho, 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 de hidróxido de alumínio através de uma síntese rápida e de baixo gasto energético (HAM), com matérias-primas diferentes das usuais, e com a obtenção de um produto final livre de impurezas, pode ser considerado inovador, no cenário atual.

## 4 Metodologia

### 4.1 Materiais

Para o processo de síntese foram necessários os seguintes reagentes: nitrato de alumínio nonahidratado  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$  (Sigma-Aldrich, >98.5%), hidróxido de potássio [KOH] (Sigma-Aldrich >85%) e água destilada  $[H_2O]$ .

### 4.2 Acessórios e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos laboratoriais: bêqueres, placa de aquecimento com agitador magnético, balança analítica, espátulas, papel indicador de pH, almofafiz, pistilo, peneira, forno de micro-ondas adaptado (Figura 1) e centrífuga (Figura 2).



Figura 2 – Centrífuga utilizada no trabalho. Fonte: Laboratório CCAF - UFPEL

### 4.3 Síntese das Partículas de Alumina

As amostras foram preparadas em três etapas: homogeneização dos reagentes, tratamento hidrotérmico e separação física da solução obtida.

Para a primeira etapa, de homogeneização dos reagentes, foram utilizados 0,1 mol de  $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ , dissolvidos em 40 mL de  $[H_2O]$ . Em um béquer, essa solução ficou sob agitação constante por 15 minutos, até sua completa solubilização. A esta solução, foi adicionado lentamente 5M de hidróxido de potássio, mantendo a solução com um pH elevado, em torno de 14, conforme medido por papel indicador de pH. Manteve-se o sistema sob agitação por mais 15 minutos a uma temperatura de aproximadamente 25ºC.

Após esta primeira etapa, todo o conteúdo do béquer foi transferido para a célula reacional (Figura 3). Esta célula foi devidamente fechada e acoplada ao forno de micro-ondas para ser submetida ao processo HAM.



Figura 3 – Célula reacional do forno de micro-ondas, ainda aberta.

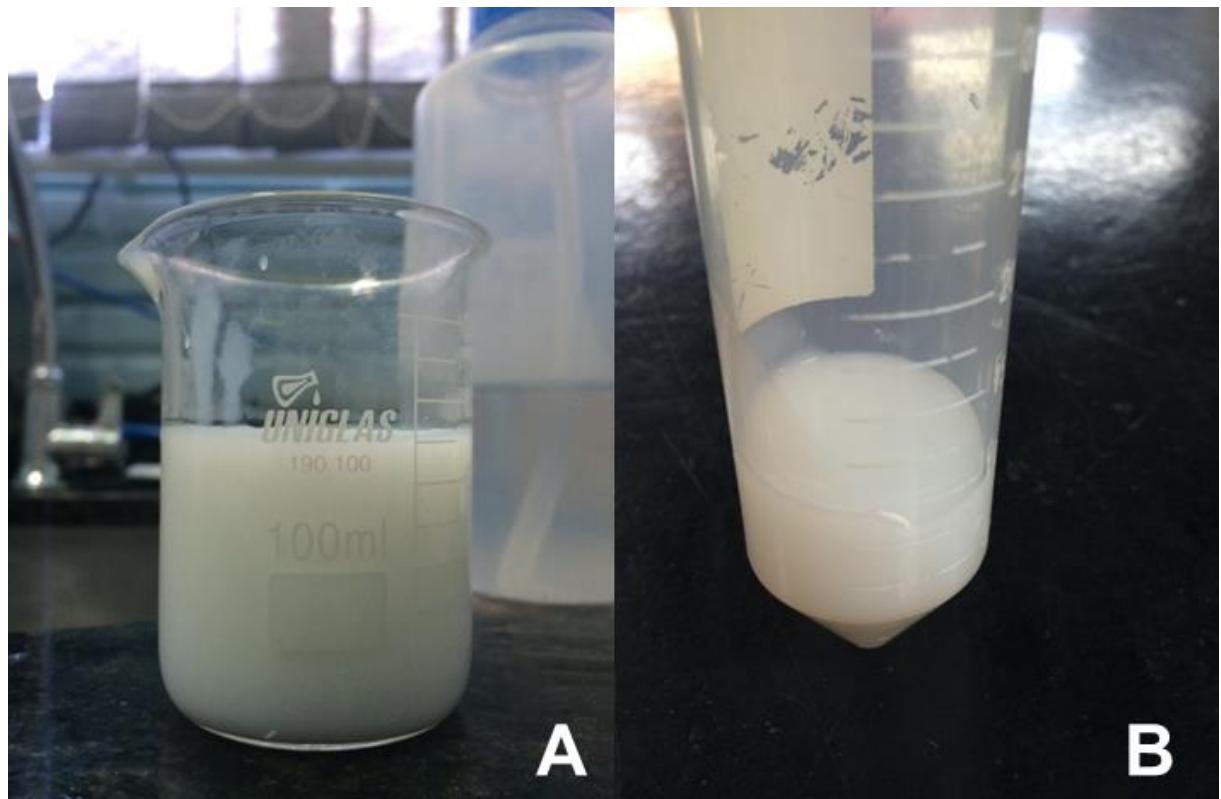
Fonte: Laboratório CCAF – UFPEL

Os parâmetros de síntese foram os seguintes:

- Taxa de aquecimento de 10ºC/min;
- Temperatura máxima utilizada: 180ºC;
- Tempo no patamar na temperatura máxima: 120 min;

Passado o tempo do tratamento térmico, esperou-se a célula reacional atingir a temperatura e pressão ambiente, para ser possível a sua abertura. A solução foi vazada em um recipiente e reservada por 72 horas.

Após essa etapa de síntese, foi observada que a solução se manteve de forma homogênea e com a aparência esbranquiçada. Em suspensão, também foram observadas a presença de cristais. As figuras 4a, 4b e 5 apresentam a solução. As figuras 6 e 7 mostram os cristais.



Figuras 4a e 4b – Solução completa após a síntese e parte dela em um porta amostra.

Fonte: O autor.



Figura 5 – Alguns cristais observados na solução. Fonte: O autor.

Os cristais em suspensão foram separados da solução com o auxílio de uma peneira. Enquanto os cristais foram secos em estufa, o restante foi lavado com água destilada e centrifugado em 5 ciclos de centrifugação de 5400 rpm por 5 minutos cada, formando um precipitado que foi levado à estufa. Manteve-se a estufa à 80°C por 72 horas para a completa secagem tanto dos cristais quanto do precipitado.



Figura 6 – Cristais separados da solução



Figura 7 – Cristal em destaque

Após o processo de secagem, o precipitado e os cristais foram levados à caracterização.

A figura 8 ilustra um resumo esquemático da metodologia utilizada.

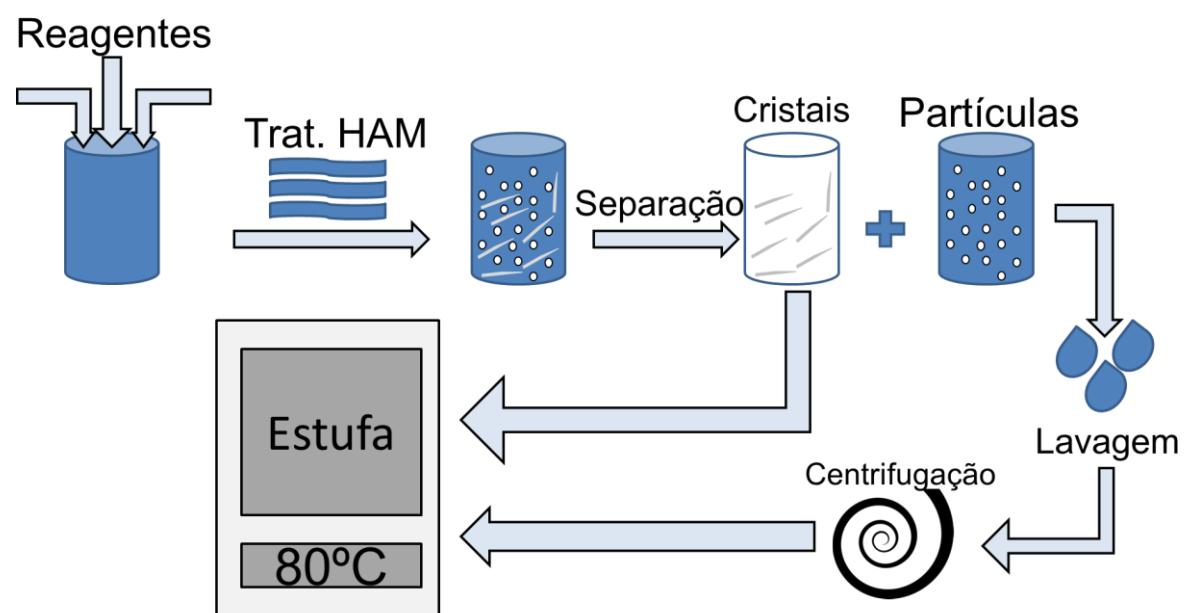


Figura 8 – Desenho esquemático ilustrando a metodologia utilizada neste estudo. Fonte: O autor.

## 4.4 Caracterização

Para a caracterização das amostras, foram utilizados os equipamentos de difração de raios-X, análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 4.4.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-x (DRX), é a técnica de caracterização mais efetiva para a determinação da estrutura dos materiais. Essa técnica pode identificar os materiais a partir de sua estrutura cristalina, e não somente através de seus elementos químicos, o que significa a identificação de diferentes compostos ou fases cristalinas, mesmo com a mesma composição química. A difração de raios-X foi descoberta em 1912 e desde então é uma técnica altamente explorada e confiável para a identificação de materiais (LENG, 2013).

Ela se baseia na emissão de uma onda, de comprimento conhecido, sobre o material. Esta onda é difratada pelo material analisado e um detector registra as suas intensidades. Esse registro gera os picos correspondentes aos índices de Miller, que são únicos para cada material (FULTZ; HOWE, 2013).

As análises utilizaram radiação  $K\alpha$  de Cu:  $\lambda=0,15406$  nm e alcance de leitura: de  $0^\circ$  à  $80^\circ$ . Para esta análise, foi utilizado um difratômetro D500 (Siemens) do Instituto de Física da UFRGS.

### 4.4.2 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida como uma função da temperatura, enquanto essa substância está sujeita a uma variação controlada de temperatura (FÖLDVÁRI, 2011).

Para as análises, foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, variando de  $25^\circ\text{C}$  à  $950^\circ\text{C}$ . Para estas análises, foi utilizado um equipamento TG 209 F1 Iris®-Netzsch (Figura 9).



Figura 9 - Equipamento de análise termogravimétrica utilizada neste estudo.

Fonte: Laboratório CCAF -UFPEL

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV examinam a estrutura microscópica do material, através de uma leitura detalhada da superfície. A imagem de MEV é formada por um feixe de elétrons que escaneia uma área específica da superfície da amostra. Esta é uma técnica especial para a examinação da microestrutura e da morfologia de superfície das amostras (LENG, 2013).

As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio Jeol, JSM – 6610LV (Ceme-Sul FURG), onde as amostras foram depositadas em fita carbono junto ao *stub*. Após esta etapa, as amostras foram metalizadas com ouro para aumentar a condutividade eletrônica e permitir imagens mais nítidas.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Difração de Raios-x (DRX)

A figura 10 apresenta os difratogramas da amostra sintetizada pelo método HAM.

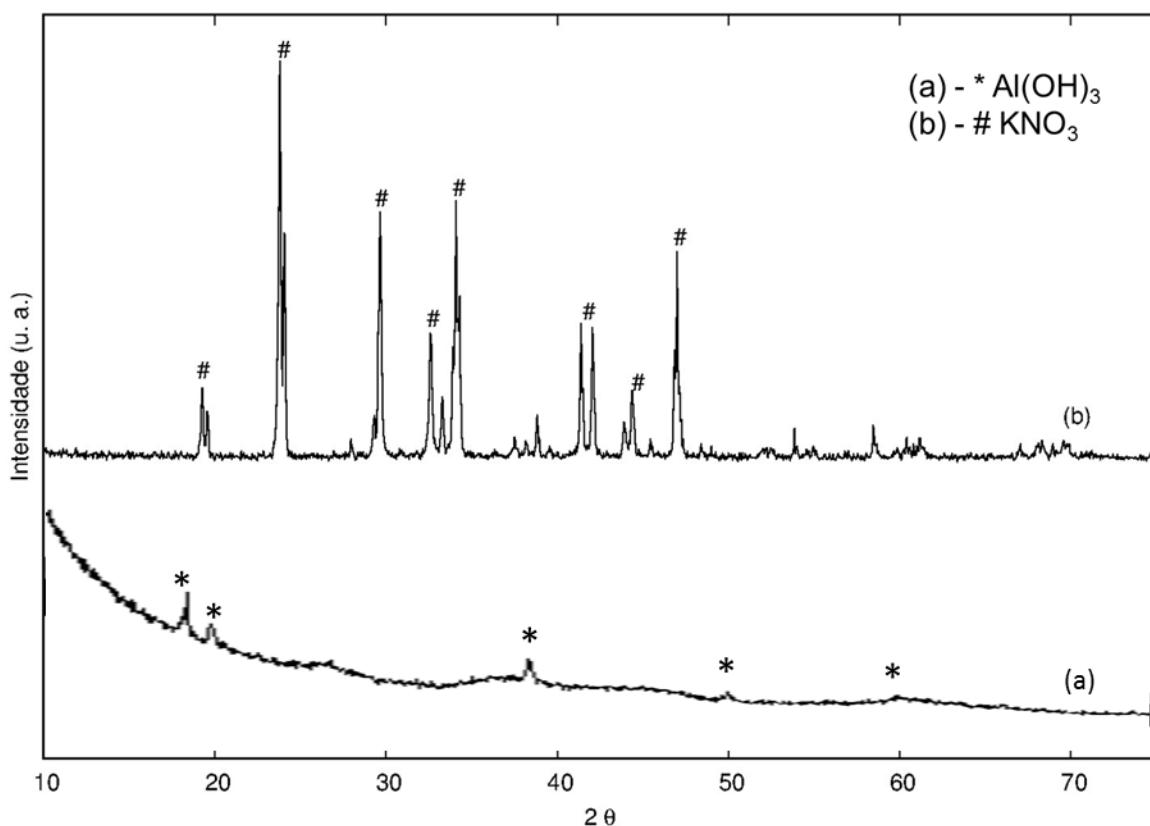


Figura 10 – Difratograma de raios-x da amostra, com os produtos (a):  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; (b):  $\text{KNO}_3$ .

As análises de raios-x apresentaram dois difratogramas distintos. O difratograma dos cristais, apresentado na parte superior (b), é referente ao nitrato de potássio [ $\text{KNO}_3$ ], de acordo com a ficha cristalográfica PDF 0000-05-377, fornecida pelo software Crystallographica Search-Match.

O difratograma inferior (a) é referente às partículas analisadas, e corresponde a alumina tri-hidratada [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], em sua fase Bayerita, de acordo com a ficha cristalográfica PDF 0000-08-096.

## 5.2 Análise Termogravimétrica

As análises de termogravimetria realizadas nas partículas de  $\text{Al(OH)}_3$  e nos cristais de  $\text{KNO}_3$  estão apresentadas na figura 11.

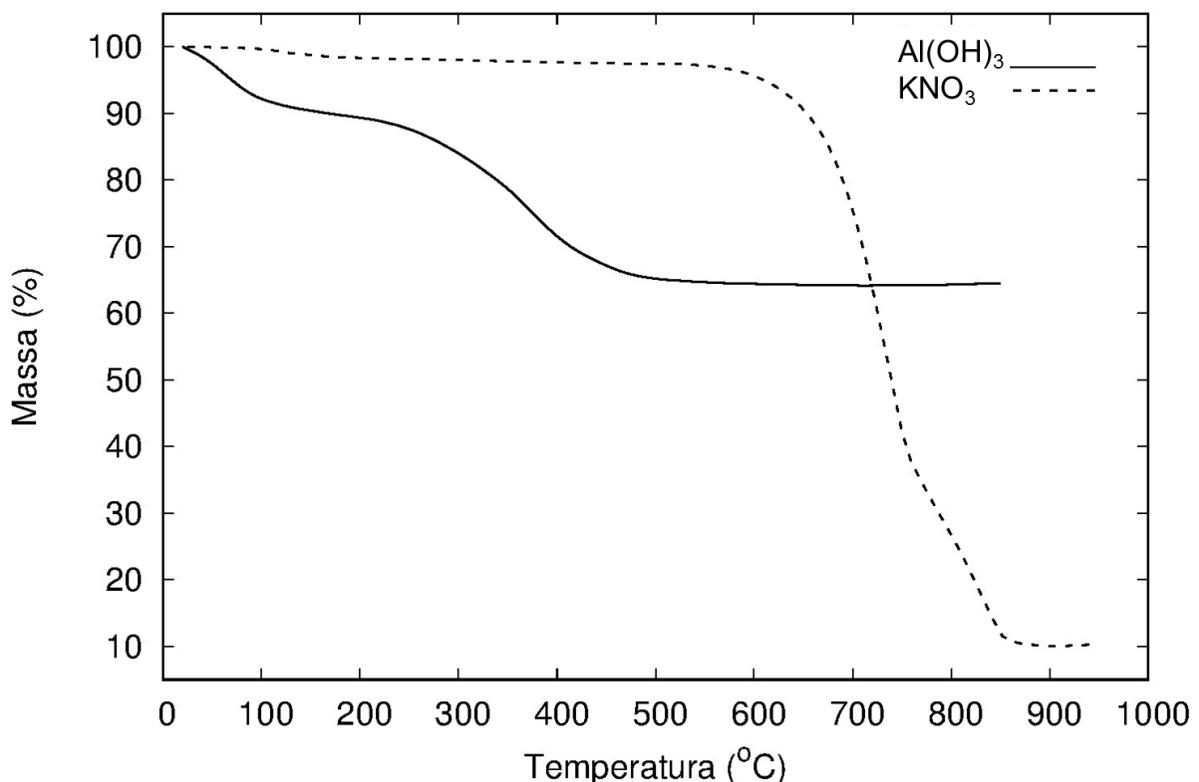


Figura 11 - Análises termogravimétricas dos cristais de  $\text{KNO}_3$  e das partículas de  $\text{Al(OH)}_3$ .

Na análise do  $\text{KNO}_3$ , pode ser verificada que não há uma variação significativa da massa até aproximadamente os  $650^\circ\text{C}$ . Após os  $650^\circ\text{C}$ , é observada uma rápida diminuição na massa até os  $850^\circ\text{C}$ , onde atinge uma estabilidade de 10% em relação à massa inicial. Além disso, é possível observar uma mudança na inclinação da curva no gráfico, em aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ .

A partir dos  $600^\circ\text{C}$ , em atmosfera inerte, começa a liberação de oxigênio [ $\text{O}_2$ ], juntamente com a liberação de óxido nítrico [ $\text{NO}$ ]. A mudança na inclinação da curva ocorre, pois a partir dos  $700^\circ\text{C}$ , a liberação de  $\text{NO}$  é maior que o  $\text{O}_2$  (WANG et al., 2004).

As medidas de TG das partículas de  $\text{Al(OH)}_3$  apresentam mais patamares de decomposição. De 0°C à 100°C ocorre uma perda de massa calculada em 8%, referente as moléculas de água adsorvidas na superfícies. A partir dos 250°C até 450°C, é observada uma grande quantidade de perda de massa, continuada em menor intensidade até atingir seu limite máximo de perda de massa aos 700°C. Após essa temperatura, a massa se manteve constante até os limites finais 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 os 250°C e uma perda acumulativa de massa 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 óxido de alumínio, em temperaturas já a partir dos 300°C, além de reações de desidratação já a partir dos 150°C, com a decomposição térmica da alumina tri-hidratada e formação do óxido de alumínio na fase  $\chi$  ( $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

De fato, esses resultados puderam ser comprovados através da seguinte relação abaixo, e com as quantidades apresentada na tabela 4.

Tabela 4 - Relação dos compostos e percentuais de massa obtidos na TG.



Onde:	Massa Molar	%
$2\text{Al(OH)}_3$	156 g/mol	100%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	102 g/mol	65%
$3\text{H}_2\text{O}$	54 g/mol	35%

A mesma relação apresentada na Tabela 4 é feita por Chaitree et al. (2010), para reações de desidratação da gibbsita e formação de  $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com pico exotérmico em torno dos 300°C e média de perda de massa em 35% até os 600°C, onde após, se mantém constante.

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas figuras abaixo estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura do nitrato de potássio, nas figuras 12 e 13, e da alumina tri-hidratada, nas figuras 14, 15 e 16.

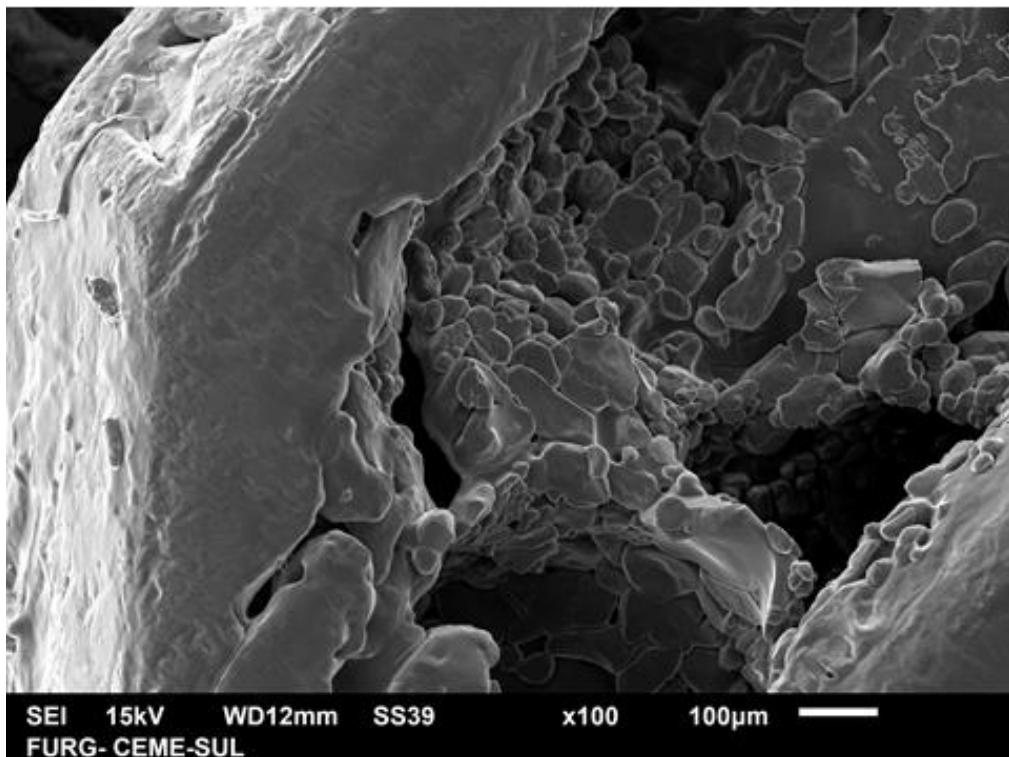


Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de KNO<sub>3</sub>.

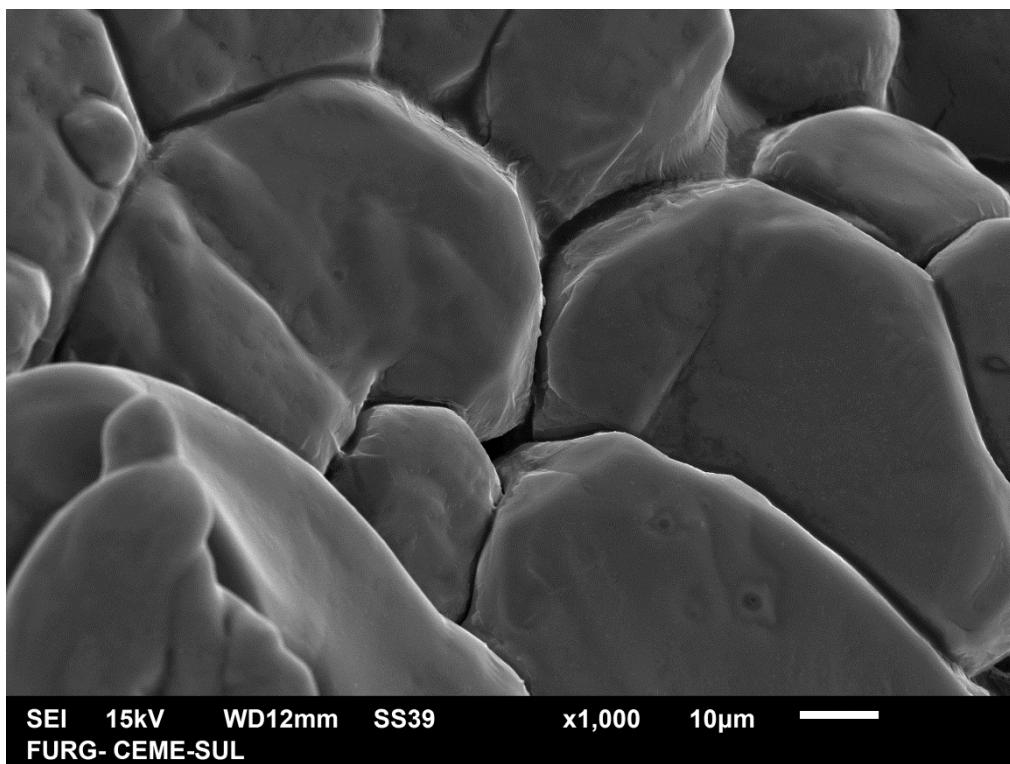


Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de KNO<sub>3</sub>.

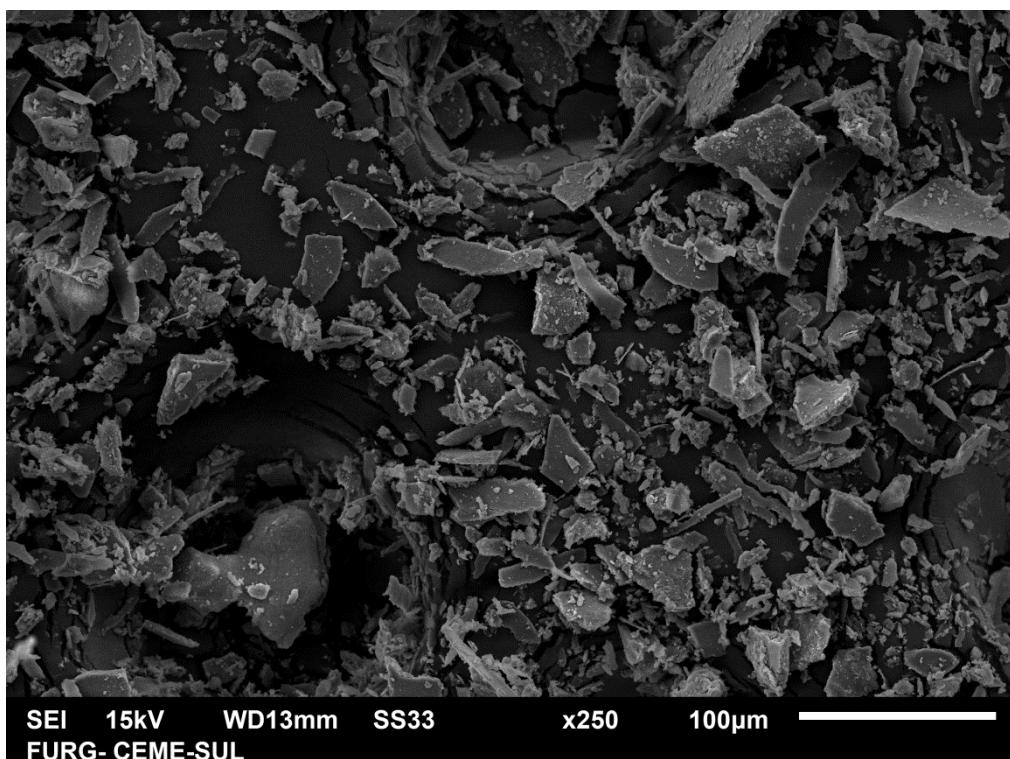


Figura 14 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de Al(OH)<sub>3</sub>.

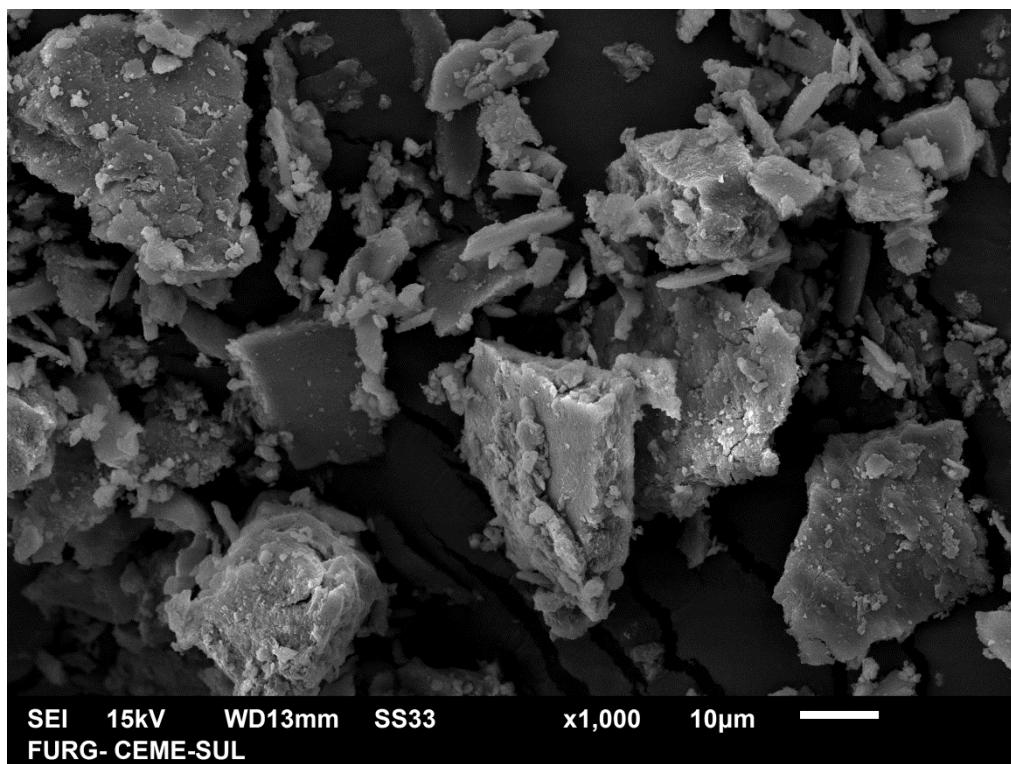


Figura 15 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de  $\text{Al(OH)}_3$ .

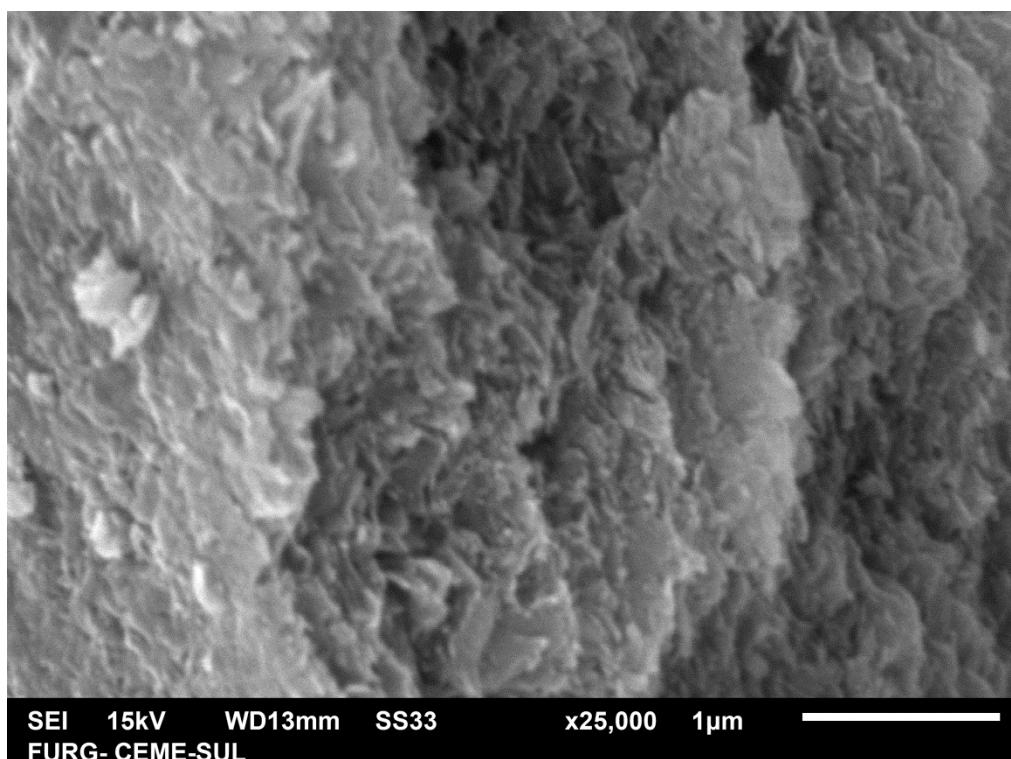


Figura 16 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura das partículas de  $\text{Al(OH)}_3$ .

Pela análise das figuras 12 e 13 dos cristais de  $\text{KNO}_3$ , verifica-se que os cristais são formados por um conjunto de grãos menores. Através de uma análise mais detalhada, utilizando o software ImageJ, a média de tamanho destes grãos ficou em  $34,12\mu\text{m}$ , e desvio padrão de  $11,76\mu\text{m}$ . Bouzazi, Boughzala e Zamali (2016) apresentaram resultados bastante similares para microscopia de cristais de  $\text{KNO}_3$  e Freney et al. (2009), observaram o crescimento e refinamento de cristais simples de  $\text{KNO}_3$  com sucesso.

Hirano e Somiya (1976) demonstraram o crescimento hidrotérmico de cristais em meio básico, onde a concentração molar dos reagentes foi fator importante para a obtenção dos cristais.

O nitrato de potássio é comumente utilizado pelo setor primário na fertilização do solo, porém, levado ao mercado ainda com impurezas (LECONTE, 1999). Também é reportada a utilização deste composto em aplicações tecnológicas de filmes finos (SCOTT et al., 1988; DONKOR et al., 2012), formação de zeólitas de ítria (SUN et al., 2007; SUN et al., 2008), espumas de vidro (WANG et al., 2016), aplicações em ótica (ANAN'EV; MIKLIN; KALENSKII, 2016), armazenamento de energia (DENG et al., 2016) e na produção de catalizadores para a produção de biodiesel (SILVA, 2012 ; EVANGELISTA et al., 2016).

A figura 14 é referente à alumina tri-hidratada, e através da análise mais detalhada, também pelo software imageJ, pode-se verificar que o tamanho médio das partículas foi calculada em  $26,95\mu\text{m}$ , com um desvio padrão de  $11,53\mu\text{m}$ .

Na análise das figuras 15 e 16, também referentes à alumina tri-hidratadas, mostram que as partículas de alumina são formadas por grãos menores.

Pelo formato das partículas e sua distribuição, observa-se um formato de chapas, lâminas ou prismas. Além de partículas maiores, formadas por aglomerados prismáticos ou tabulares, com hábito cristalino pseudohexagonal tabular, conforme citado por Busca (2014).

O estudo de Suchanek (2010) apresenta a formação do hidróxido de alumínio tri-hidratado do tipo gibbsita, também em condições hidrotérmicas e para faixas de temperaturas e pressão semelhante às apresentadas neste trabalho. Neste estudo, a pressão autógena do sistema reacional ficou por volta de  $6\text{kgf/cm}^2$ , não

ultrapassando picos de 8kgf/cm<sup>2</sup>, o que também é condizente com os outros estudos comparados.

Komarneni, Roy e Li (1992), também apresentaram a influência das micro-ondas na síntese de pós cerâmicos onde, além disso, obtiveram a formação de alumina hidratada do tipo boehmita, em condições de pH básico, utilizando temperaturas de aproximadamente 200°C por 2 horas.

## 6 Conclusões

### 6.1 Conclusões Finais

Através da metodologia e a rota de síntese definida, foi possível a obtenção de partículas de alumina tri-hidratada através da técnica hidrotérmica assistida por micro-ondas;

Além das partículas de alumina, também foram obtidos cristais de nitrato de potássio;

O crescimento de cristais únicos de  $\text{KNO}_3$  foi, de certa forma, inesperado, o que também possibilitou a obtenção das partículas de óxido de alumínio tri-hidratado, sem a interferência do potássio na sua rede cristalina;

A caracterização dos compostos formados pôde ser realizada com êxito.

O trabalho além de ter sido executado com sucesso, se mostrou inovador, com resultados inéditos, contribuindo para o desenvolvimento da ciência e tecnologia no campo da pesquisa em síntese de materiais.

## 7. Proposta para Trabalhos Futuros

Avaliar melhor a relação das proporções estequiométricas da síntese;

Verificar melhor a influência das micro-ondas e o tempo de reação;

Caracterizar os cristais de  $\text{KNO}_3$  através de microscopia ótica;

Caracterizar as partículas de alumina através de microscopia de transmissão.

Caracterizar as partículas de alumina através de DRX, após a análise termogravimétrica

## Referências

ANAN'EV, Vladimir; MIKLIN, Mikhail; KALENSKII, Alexandr. Nonpolarized light absorption in pure, doped with the nitrite ions, and photolyzed KNO<sub>3</sub> crystals. **Optik - International Journal For Light And Electron Optics**, [s.l.], v. 127, n. 1, p.5-7, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.09.053>.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P.. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 2. ed. São Paulo: Cengage, 2011.

BARSOUM, Michel W.. **Fundamentals of ceramics**: McGraw-Hill series in materials science and engineering. New York: Mcgraw Hill, 1997. 668 p.

BOUZAIZI, Khalil; BOUGHZALA, Habib; ZAMALI, Hmida. Cation miscibility in KNO<sub>3</sub>RbNO<sub>3</sub> 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>.

CALLISTER, William D.. **Materials science and engineering : an introduction**. 2. ed. New York: Wiley, 1991. 791 p.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 2. ed. New York: Springer, 2013. 766 p.

CAVA, Sergio da Silva. **Síntese de pigmentos nanométricos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com cobalto e cromo**. 2004. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

CHAITREE, Wasu et al. Effect of Milling on the Formation of Nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ( $\gamma$ -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>.

DELBRÜCKE, Tiago et al. Sintering of porous alumina obtained by biotemplate fibers for low thermal conductivity applications. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 33, n. 6, p.1087-1092, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.009>.

DENG, Yong et al. Preparation and Characterization of KNO<sub>3</sub>/Diatomite Shape-Stabilized Composite Phase Change Material for High Temperature Thermal Energy Storage. **Journal Of Materials Science & Technology**, [s.l.], p.0-0, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.02.011>.

DONKOR, M.k.e. et al. Stabilizing the ferroelectric phase of KNO<sub>3</sub> thin films using substrate electrodes. **Solid State Communications**, [s.l.], v. 152, n. 21, p.1960-1963, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.08.010>.

EVANGELISTA, João Paulo da Costa et al. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 59, p.887-894, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.061>.

FREIMAN, Stephen. **Global roadmap for ceramics and glass technology**. Hoboken, N.j: Wiley, 2007. 951 p.

FRENÉY, Evelyn J. et al. Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO<sub>3</sub>. **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>.

FULTZ, Brent; HOWE, James. Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. **Transmission Electron Microscopy And Diffractometry Of Materials**, [s.l.], p.1-57, 2013. Springer Science + Business Media. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8_1).

FÖLDVÁRI, Mária. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Geological Institute Of Hungary, 2011. 213 v.

HE, Xuanmeng et al. Thermal Behavior of Alumina Microfibers Precursor Prepared by Surfactant Assisted Microwave Hydrothermal. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 95, n. 11, p.3638-3642, 26 set. 2012. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05448.x>.

HIRANO, Shin-ichi; S?MIYA, Shigeyuki. Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Hydrothermal Reactions For Materials Science And Engineering**, [s.l.], p.3-3, 1989. Springer Science + Business Media. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0743-0\\_1](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0743-0_1).

HIRANO, Shin-ichi; SOMIYA, Shigeyuki. Hydrothermal crystal growth of magnetite in the presence of hydrogen. **Journal Of Crystal Growth**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.273-278, out. 1976. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90184-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(76)90184-6).

HU, Yuanyuan et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 119, n. 1-3, p.306-314, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.005>.

INDUJA, I.j. et al. Low ?, low loss alumina-glass composite with low CTE for LTCC microelectronic applications. **Ceramics International**, [s.l.], p.0-0, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.002>.

KINGERY, W. D.. **Introduction to ceramics:** Wiley series on the science and technology of materials. New York: Wiley, 1975. 1032 p.

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>.

LECONTE, Joseph. **Instructions for the Manufacture of Saltpetre**: Electronic Edition. 1999. Disponível em: <<http://docsouth.unc.edu/imls/lecontesalt/leconte.html>>. Acesso em: 5 nov. 2016.

LEE, Burtrand; KOMARNENI, Sridhar. **Chemical Processing Ceramics**. 2. ed. [s.l.]: Taylor & Francis Group, 2005.

LENG, Yang. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2. ed. [s.l.]: Wiley, 2013.

MOURA, K.f. et al. TiO<sub>2</sub> 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>.

MUTINDA, Samuel Itumo. **Hydrothermal Synthesis of Shape/Size-Controlled Cerium-Based Oxides**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Chemistry, Chemistry Department, Youngstown State University, [s.l], 2013.

NIE, Longhui et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hierarchically porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres with enhanced Cu<sup>2+</sup> 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<sub>1-(x+y)</sub>YbxTmyTiO<sub>3</sub> 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.

PESKLEWAY, Clayton D.; HENDERSON, Grant S.; WICKS, Fred J.. Dissolution of gibbsite: Direct observations using fluid cell atomic force microscopy. **American Mineralogist**, [s.l.], v. 88, n. 1, p.18-26, jan. 2003. GeoScienceWorld. <http://dx.doi.org/10.2138/am-2003-0103>.

PITICESCU, R.r et al. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 21, n. 10-11, p.2057-2060, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219\(01\)00171-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0955-2219(01)00171-6).

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>.

REN, Tie-zhen; YUAN, Zhong-yong; SU, Bao-lian. Microwave-Assisted Preparation of Hierarchical Mesoporous?Macroporous Boehmite AlOOH and ?-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Langmuir**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.1531-1534, fev. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la0361767>.

RUSSEL, R.I et al. **Development and Characterization of Gibbsite Component Simulant.** [s.l]: Pacific Northwest National Laboratory, 2009. 66 p. Prepared for the U.S. Department of Energy. Disponível em: <[http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-18013.pdf](http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-18013.pdf)>. Acesso em: 06 nov. 2016

SCOTT, J.f. et al. Properties of ceramic KNO<sub>3</sub> thin-film memories. **Physica B+c**, [s.l.], v. 150, n. 1-2, p.160-167, maio 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363\(88\)90118-0](http://dx.doi.org/10.1016/0378-4363(88)90118-0).

SEGAL, David. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal Of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 7, n. 8, p.1297-1305, 1997. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/a700881c>.

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>.

SILVA, Júlio César Teixeira da. **Eficiência do processo de obtenção do biodiesel de girassol usando o catalisador KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2012. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SILVA, Márcia Andreia Mesquita da. **Aluminas e misturas aluminas-cerinas como suporte para catalisadores heterogêneos: Preparação e caracterização**. 1996. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/76406>>. Acesso em: 04 nov. 2016.

SŌMIYA, Shigeyuki. Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering: An Overview of Research in Japan. **Elsevier Applied Science**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-505, jan. 1990. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0743-0>.

SUCHANEK, Wojciech L.. Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (?-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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>.

SUN, Lin Bing et al. A new strategy to generate strong basic sites on neutral salt KNO<sub>3</sub> modified NaY. **Materials Letters**, [s.l.], v. 61, n. 11-12, p.2130-2134, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2006.08.037>.

SUN, Lin Bing et al. Adjusting the host–guest interaction to promote KNO<sub>3</sub> decomposition and strong basicity generation on zeolite NaY. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 116, n. 1-3, p.498-503, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.05.008>.

THAMPI, V.v. Anusha et al. Hydroxyapatite, alumina/zirconia, and nanobioactive glass cement for tooth-restoring applications. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.14355-14365, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.027>.

TORAYA, Hideo; YOSHIMURA, Masahiro; SOMIYA, Shigeyuki. Hydrothermal Reaction-Sintering of Monoclinic HfO<sub>2</sub>. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s.l.], v. 65, n. 9, p.159-160, set. 1982. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10527.x>.

WANG, Xiangke et al. Effect of KNO<sub>3</sub> on the microstruture and physical properties of glass foam from solid waste glass and SiC powder. **Materials Letters**, [s.l.], v. 169, p.21-23, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.076>.

WANG, Y. et al. Isomerization of pent-1-ene on novel porous solid superbase K+/ZrO<sub>2</sub>. **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](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-2991(04)80570-6).

YAACOB, Iskandar I.; BHANDARKAR, Suhas; BOSE, Arijit. Synthesis of aluminum hydroxide nanoparticles in spontaneously generated vesicles. **Journal Of Materials Research**, [s.l.], v. 8, n. 03, p.573-577, mar. 1993. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.1993.0573>.

YOSHIMURA, Masahiro; S?MIYA, Shigeyuki. Fabrication of Dense, Nonstabilized ZrO<sub>2</sub> Ceramics by Hydrothermal Reaction Sintering. **Sintering Key Papers**, [s.l.], p.663-665, 1990. Springer Science + Business Media. [http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6\\_42](http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6_42).

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>.

ZWEIFEL, Hans; MAIER, Ralph D.; SCHILLER, Michael. **Plastics Additives Handbook.** 6. ed. Munich: Hanser, 2008. 1142 p.