SÍNTESE DO CROMITO DE COBRE (II)

SYNTHESIS OF COOPER CHROMITE (II)

FAILLACE, Jacyra Guimarães^{1*}; MEDEIROS, Marta Eloisa²

¹ Instituto Federal do Rio de Janeiro, Rua Lúcio Costa, cep 23456-009, Nilópolis – RJ, Brasil
(fone: +55 21 2691 9800; fax: +55 21 3013 9018)

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Cidade Universitária, CT, Bloco A, cep 21945-970, Rio de Janeiro – RJ, Brasil
(fone: +55 21 2562 7146)

* FAILLACE, J.G.
e-mail: jgfaillace@gmail.com

Received 19 June 2012; accepted 14 December 2012

RESUMO

Propelentes sólidos são materiais com queima controlada e um dos tipos utilizados como combustível é o propelente sólido do tipo *composite*, utilizando NH_4ClO_4 como agente oxidante e alguns aditivos. Dentre eles, o CuCr_2O_4 destaca-se como acelerador de queima (Shen, 1983; West, 1984; Meyer, 1987; Campos *et al*, 2010). Uma grande parte dos sítios são ativados pela adsorção dos reagentes e, devido a isso, aumentam a velocidade da decomposição do NH_4ClO_4 (Rastogi, 1978). No presente trabalho, realizou-se a síntese do composto CuCr_2O_4 pelos métodos da coprecipitação e cerâmico, com o propósito de comparar diferenças estruturais, térmicas e morfológicas advindas dos métodos empregados, utilizando as técnicas de DRX, FT-IR, TGA, DSC, MEV e determinação da densidade. Os resultados apontam melhores aspectos para o composto sintetizado pelo método cerâmico, com maior cristalinidade, estabilidade térmica até 1000°C e morfologia mais definida, com grãos apresentando geometrias tetraédrica e octaédrica e tamanho aproximado de 3750nm, bem próximo ao da literatura, 3700nm (Smith & Snyder, 1969). Entretanto o método cerâmico torna-se mais dispendioso por utilizar insumos com alta pureza, bem como por utilizar temperaturas elevadas para a síntese do produto, que é utilizado em grande escala na fabricação de propelentes para diversos fins.

Palavras-chave: Cromito de cobre, síntese inorgânica, análise instrumental.

ABSTRACT

Solid propellants are materials with controlled burning and one of the type used as fuel is solid propellant type composite, NH_4ClO_4 using as oxidizing agent and certain additives. Among them, stands out as CuCr_2O_4 accelerator burning (Shen, 1983; West, 1984; Meyer, 1987; Campos *et al*, 2010). Some of sites are activated by adsorption of reagents and because of this, increase the speed of decomposition of NH_4ClO_4 (Rastogi, 1978). In the present study, we performed the synthesis of compound CuCr_2O_4 by the methods of coprecipitation and ceramic, for the purpose of comparing structural differences, thermal and resulting morphological methods employed using the techniques XRD, FT-IR, TGA, DSC, SEM and density determination. The results show the best aspects to the compound synthesized by ceramic method, with higher crystallinity, thermal stability up to 1000°C and morphology more defined, with grains having geometries tetrahedral and octahedral and approximate size of 3750nm, very close to the literature, 3700nm (Smith & Snyder, 1969). However, the ceramic method becomes more expensive to use high purity raw materials, as well as use elevated temperatures for the synthesis of the product, which is used widely in manufacturing propellants for various purposes.

Keywords: cooper chromite, synthesis, instrumental analysis.

INTRODUÇÃO

Propelentes sólidos são materiais cujo processo de combustão ocorre de maneira controlada, de forma a permitir o aproveitamento da energia liberada para a geração de gases, empuxo em motores-foguete, calor e acionamento de dispositivos mecânicos. Um dos tipos de propelentes atualmente mais utilizados como combustível de foguetes é o propelente sólido do tipo *composite*, utilizando o perclorato de amônio como agente oxidante, envolvido por uma matriz plástica com composição definida e alguns aditivos, tais como agentes de cura e aceleradores de queima (Meyer, 1987; Campos *et al*, 2010).

West (1984) e Shen (1983) sugerem que a ignição deste material é inicialmente controlada pela adição de certos óxidos de metais de transição, entre eles Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO e cromito de cobre (II), CuCr_2O_4 , sendo que este último destaca-se por apresentar atividade catalítica superior aos demais. Esses materiais têm a função de acelerar e estabilizar a decomposição térmica do agente oxidante perclorato de amônio, NH_4ClO_4 , à temperatura ambiente e apresentam esta propriedade devido ao grande número de defeitos em sua estrutura cristalina. Sendo assim, uma grande parte dos sítios são ativados pela adsorção dos reagentes e, devido a isso, aumentam a velocidade da decomposição do NH_4ClO_4 (Rastogi, 1978). Este fato desperta o interesse para o estudo do cromito de cobre (II) aplicado à decomposição térmica do perclorato de amônio (El-Awad, 2000; Boldyrev, 2006; Prajakta, 2008; Inder, 2009).

O Cromito de cobre (II) deriva da estrutura cristalina do tipo espinélio, pela compressão ao longo de um dos eixos, resultando em uma cela unitária tetragonal. A distribuição atômica é normal, onde os átomos de cobre ocupam sítios tetraédricos, com quatro átomos de oxigênio vizinhos nos vértices de um tetraedro distorcido e os átomos de cromo ocupam os sítios octaédricos, com seis átomos de oxigênio vizinhos nos vértices de um octaedro distorcido, Figura 1. (Yé, 1994).

Figura 1- Estrutura esquemática do CuCr_2O_4

Estudos térmicos mostram que ocorre mudança de fase do sistema cristalino da estrutura do cromito de cobre (II), de tetragonal, com grupo espacial $I4_1/amd$ para cúbico, com grupo espacial $Fd3m$ à temperatura aproximada de 550°C (De *et al*, 1982; Padmanaban, 1990).

O cromito de cobre (II) também se destaca em outras aplicações, tais como em materiais refratários, onde as condições atmosféricas do forno oscilam de alcalino para neutro (Papp, 1997) e na hidrogenação catalítica de aldeídos para obtenção de álcoois (Calingaert, 1934).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar o cromito de cobre pelos métodos da coprecipitação e cerâmico e posterior comparação das características estruturais e térmicas dos produtos obtidos pelos dois métodos.

PARTE EXPERIMENTAL

O cromito de cobre (II) foi sintetizado por dois métodos distintos: método da coprecipitação e método cerâmico (método dos óxidos). Em seguida, foram feitas medidas físicas nos compostos, para a determinação de suas características estruturais e térmicas.

Para a síntese do cromito de cobre (II) pelo método da coprecipitação foi preparada inicialmente uma solução $0,18\text{molL}^{-1}$ de dicromato de potássio, neutralizada em seguida com hidróxido de amônio concentrado, até mudança de coloração de alaranjado para amarelo, em pH igual a 8,0. Em seguida, adicionou-se solução 4molL^{-1} de sulfato de cobre pentahidratado, obtendo-se um precipitado marrom de cromato básico de cobre. Efetuou-se filtração à pressão reduzida, seguida da lavagem

do precipitado e posterior secagem em estufa a 110°C (Calingaert, 1934; Faillace, 2001; Kawamoto, Pardini & Rezende, 2004 e Edrissi, Hosseini, Soleymani, 2011).

O composto obtido foi triturado, peneirado a 250 mesh e calcinado à temperatura de 500°C por 2 horas em atmosfera de ar (Faillace, 2001; Stroupe, 1949).

Para a síntese do cromito pelo método cerâmico, misturaram-se quantidades estequiométricas de óxido de cromo (III), Cr_2O_3 e óxido de cobre (II), CuO , na proporção molar de 1:1 e, em seguida, calcinou-se a mistura a 900°C/24h em cadinho de platina na forma de pastilhas (Faillace, 2001; Dollase, 1997; Manoharan, 1990).

Para a caracterização dos produtos obtidos pelos métodos empregados, utilizaram-se as medidas físicas descritas a seguir. Para a análise por Difractometria de Raios-X (DRX), foi utilizado o método do pó, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418Å), com filtro de níquel, em equipamento JEOL 80/30 e os dados foram analisados pelo programa PCPDFWIN (Windows pdf2, 1998) com banco de dados JCPDF. Os dados de DRX usados no programa DICVOL (Louër, 1992) foram também obtidos no equipamento JEOL 80/30, nas mesmas condições em que foram analisados os dados anteriores.

A Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (IV), foi utilizada para a varredura dos espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , usando-se pastilhas de KBr, em equipamento NICOLET MAGNA-IR 760.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Microscópio Eletrônico DSM 960 fabricado pela empresa ZEISS, tensão de 20kV, com ampliação até 10000X e escala de 1 μm para o produto obtido pelo método da coprecipitação, e 5000X e escala de 2 μm para o produto obtido pelo método cerâmico.

Para obtenção das curvas de Análise Termogravimétrica (TGA), utilizou-se para a análise cerca de 3mg de amostra, submetendo-se a uma faixa de temperatura de 30 a 1100°C, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5°C/min e fluxo de gás nitrogênio com vazão igual a 50mL/min, realizada em equipamento TGA-50 da SHIMADZU.

Utilizou-se cerca de 3mg de amostra para

a obtenção das curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), aquecendo-se em cadinho de platina a uma faixa de temperatura de 30 a 650°C, com razão de aquecimento de 5°C/min e fluxo de gás nitrogênio com vazão igual a 50mL/min, realizada em equipamento SHIMADZU DSC-50.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O método da coprecipitação consiste na síntese do produto sob condições controladas, onde obtém-se um gel de cor marrom, cromato básico de cobre, Equação 1, que, após tratamento térmico a 500°C, forma um material policristalino, de coloração preta, CuCr_2O_4 , reação 2 (Faillace, 2001; Yé, 1994). Aumentando-se a temperatura de calcinação do produto para 600°C, observa-se a mudança de coloração de preta para cinza escuro com aspecto brilhante, devido à formação de uma outra fase, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, reação 3 (Shukla, 1984).

A síntese do CuCr_2O_4 foi analisada por DRX, sendo os resultados mostrados na Figura.

Aquecendo-se o composto a 500°C, Figura 2B, pode-se notar a presença de um pico expressivo de intensidade da reflexão em $2\theta(^{\circ})=35,48$, indicando a formação de uma fase com cristalinidade acentuada. À temperatura aproximada de 550°C ocorre a mudança do sistema cristalino do composto, de tetragonal para cúbico (De *et al*, 1982; De *et al*, 1981; Padmanaban, Avasthi & Ghose, 1990).

A obtenção da fase tetragonal de CuCr_2O_4 pelo método cerâmico, Figura 2A, através da calcinação da mistura dos óxidos a 900°C por 24 horas, mostrou para os resultados de DRX que a fase tetragonal obtida para o composto CuCr_2O_4 apresenta acentuado perfil cristalino e com os picos de difração mais importantes bem definidos, observado pela presença de intensidades das reflexões em $2\theta(^{\circ})=29,60$; 31,08; 35,20 e 37,72. Além disso, nesta fase observa-se que as reflexões dos óxidos de

origem encontram-se presentes com intensidades bem inferiores às demais, de acordo com a Equação 3.

Figura 2 – DRX do CuCr_2O_4 obtido pelos métodos: (A) tratamento térmico da mistura de óxidos a $900^\circ\text{C}/24\text{h}$ e (B) precipitado aquecido a 500°C obtido por coprecipitação.

Pela sobreposição dos difratogramas referentes aos compostos obtidos por ambos os métodos, Figuras 7A e 7B, observa-se que o composto sintetizado pelo método cerâmico apresenta melhor perfil, com reflexões de maior intensidade e melhor definidas com largura a meia altura menores do que para o composto sintetizado pelo método da coprecipitação, sendo, portanto, mais cristalino do que este.

Tabela 1. Parâmetros da cela unitária obtidos pelo programa DICVOL dos compostos sintetizados pelos métodos cerâmico e coprecipitação.

cela	literatura	cerâmico	coprecipitação
a=b (Å)	6,033	6,035	6,023
c (Å)	7,782	7,779	7,820
$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	90	90	90
$V(\text{Å})^3$	283,31	283,31	283,73
F	(30)=52	(13)=17,5	(11)=13,9

Visando à verificação de possíveis alterações na estrutura do cromito de cobre (II), provenientes dos métodos de síntese empregados, foi feito um estudo mais detalhado deste aspecto pela técnica de difração de raios-x, realizando a indexação dos respectivos

difratogramas de pó pelo método dicotômico, utilizando o programa DICVOL91 (Louër, D., DICVOL91 – VERSÃO PC, 30/12/1992) dados obtidos para ambos os compostos foram comparados com os da literatura, conforme Tabela 1 (Bergerhoff *et al.*, 1983).

Este procedimento revelou que as reflexões obtidas puderam ser indexadas como pertencentes a uma cela unitária tetragonal, com os respectivos parâmetros previamente tabelados, onde F trata-se da figura de mérito, ou seja, $F_n = N/[\Delta 2\theta]N_{\text{poss}}$, sendo N_{poss} o número de possíveis linhas de difração, N são as linhas de difração observadas e $[\Delta 2\theta]$ o valor da discrepância entre os valores de 2θ observados e calculados (Faillace, 2001).

Os parâmetros da cela unitária encontrados para ambos os compostos são bem próximos aos da literatura, principalmente os obtidos pelo método cerâmico. Além disso, o valor de F, que determina a exatidão na posição e no perfil das linhas de difração, foi maior para o composto sintetizado pelo método cerâmico, demonstrando que o mesmo possui um perfil mais completo do difratograma e uma melhor exatidão do que os dados obtidos para o método da coprecipitação.

O número revelado a partir dos dados de difração do composto obtido pelo método cerâmico confirma possuir este um perfil de difração com precisão maior do que o sintetizado via coprecipitação.

Tais resultados apontam que o composto sintetizado pelo método cerâmico é mais cristalino do que o composto obtido pelo método da coprecipitação. Além disso, possui um número de defeitos menores, ou seja, um ordenamento estrutural a longa distância bem maior do que o composto obtido pelo método da coprecipitação.

Os espectros de IV, figura 3, do composto sintetizado por coprecipitação mostram a formação estrutural a curta distância do material CuCr_2O_4 , pelo perfil e posição das bandas a 511 e 614cm^{-1} , referentes à presença do grupo $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ (Arsène *et al.*, 1978).

Pela espectroscopia, figura 3A, verifica-se, de maneira geral, a formação estrutural a curta distância do material CuCr_2O_4 , pelo perfil e posição das principais bandas referentes à

presença do grupo $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, ν_2 e ν_1 a 521 e 614cm^{-1} . Observou-se também, figura 3A, uma banda a 408cm^{-1} de baixíssima intensidade, correspondente ao precursor óxido de cromo (III), e as bandas de estiramento Cr-O ν_2 e ν_1 , bem intensas e definidas a 521 e 614cm^{-1} respectivamente, provenientes da formação da fase tetragonal de CuCr_2O_4 (White & Deangelis, 1967).

Além disso, é importante ressaltar que não foi possível observar a presença das bandas a 441 e 534cm^{-1} , correspondentes ao precursor óxido de cobre (II), e nem as bandas a 444 e 566cm^{-1} , que correspondem ao precursor óxido de cromo (III), tendo em vista que estas podem encontrar-se sobrepostas àquelas que correspondem ao composto formado, cromito de cobre (II), CuCr_2O_4 . Apenas a banda a 614cm^{-1} é comum aos espectros do cromito e do óxido de cromo (III), devido a ligação Cr-O existente em ambos os compostos. A mistura apresenta também uma banda estreita à curta distância, em 475cm^{-1} , com desdobramento em 520cm^{-1} correspondente ao estiramento ν_2 do composto cromito de cobre (II) sintetizado, além de outra banda estreita a 590cm^{-1} com desdobramento em 615cm^{-1} , referente a ν_1 do mesmo composto.

Analisando o composto pela técnica de espectroscopia de infravermelho, Figura 3, itens (A) e (B), verificou-se um melhor perfil do espectro do composto sintetizado pelo método cerâmico, mostrando bandas correspondentes aos estiramentos ν_1 e ν_2 com maior intensidade e melhor definição do que o método da coprecipitação.

Figura 3 – Espectros de IV do CuCr_2O_4 obtido pelos dois métodos: (A) tratamento térmico da mistura de óxidos a $900^\circ\text{C}/24\text{h}$ e (B) precipitado aquecido a 500°C por coprecipitação.

O íon livre $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ possui simetria Oh , portanto devia-se esperar seis modos normais de vibrações fundamentais (White & Deangelis, 1967), ou seja:

$$\Gamma = A_1(\text{R}) + E_1(\text{R}) + 4T_2(\text{R,IV}) \quad (\text{Eq 5})$$

destes, somente possui atividade infravermelho os modos T_2 .

Sendo assim, pode-se dizer que o espectro de infravermelho na região de 4000 - 400cm^{-1} para o íon $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ apresenta um número de quatro vibrações características.

As bandas de absorção características da presença dos modos vibracionais do octaedro $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, relativas ao composto CuCr_2O_4 obtido pelos dois métodos já descritos, são comparadas com as absorções encontradas na literatura e as divergências entre os valores encontrados na literatura para os modos vibracionais μ_1 e μ_2 do composto obtido pelo método da coprecipitação ocorre devido ao método de síntese utilizado, obtendo compostos com diferentes graus de ordenamento estrutural a curta distância (Faillace, 2001).

As micrografias que representam as morfologias dos compostos obtidos pelo método cerâmico e por coprecipitação podem ser observadas nas figuras 4A e 4B, respectivamente.

Na figura 4B, tem-se a micrografia do CuCr_2O_4 obtido pelo método da coprecipitação, na qual se verifica um agregado de partículas pequenas e irregulares, com superfície rugosa e tamanhos que variam de 160 - 180nm . Tal morfologia é típica de materiais sintetizados por esse método com posterior calcinação (Medeiros, 1995).

O composto obtido pelo método cerâmico, figura 4A, exibe partículas bem maiores do que as observadas para o gel aquecido a 500°C , apresentando tamanho aproximado de 3750nm , bem próximo ao da literatura (3700nm) (Smith & Snyder, 1969). Além disso, pode-se notar que os grãos possuem formas geométricas definidas como tetraédricas e octaédricas.

Portanto, pode-se observar que o composto obtido pelos dois métodos possuem morfologias com acentuadas diferenças, que

influenciam em suas propriedades térmicas, como verificado no estudo do comportamento térmico realizado a seguir.

Figura 4 – Micrografia do CuCr_2O_4 obtido pelos métodos: (A) cerâmico e (B) coprecipitação.

O comportamento térmico do cromito de cobre (II) sintetizado pelo método de coprecipitação observado por termogravimetria (TGA), figura 5B, mostrou possuir estabilidade térmica até 600°C , apresentando perda de massa de 96% a partir deste ponto. Tais resultados confirmam relatos, dando conta que alterações estruturais no composto CuCr_2O_4 com perda de massa e conseqüente formação de $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ocorram acima desta temperatura (Shukla, 1984).

Por outro lado, para o método cerâmico, figura 5A, a curva de TGA do material sintetizado mostrou possuir esta estabilidade térmica até 1100°C , não se observando perda de massa nesta faixa de temperatura, ou seja, este apresenta uma estabilidade de 500°C maior do que o sintetizado pelo outro método.

A curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o método da coprecipitação, figura 6B, apresenta um pico exotérmico a 240°C , decorrente de uma transição ordem-desordem, proveniente de um possível rearranjo da cela unitária do composto. Ao se atingir a temperatura de 550°C , observa-se o surgimento de um pico endotérmico, que pode corresponder tanto à mudança do sistema cristalino do composto, de tetragonal para cúbico (De *et al*, 1982; De *et al*, 1981; Padmanaban, Avasthi & Ghose, 1990), como também à perda de massa verificada na curva de TGA durante a decomposição térmica do CuCr_2O_4 , quando o sistema atinge a temperatura de 600°C . Os resultados obtidos pela curva de DSC para o composto sintetizado pelo método cerâmico, figura 6A, não apresentam eventos térmicos até

a temperatura de 650°C , denotando um perfil bem diferente daquele encontrado para o composto obtido por coprecipitação.

Sendo assim, pode-se dizer que o composto CuCr_2O_4 obtido pelos dois métodos de síntese apresentam comportamento térmico bem distintos. O composto sintetizado pelo método cerâmico, embora obtido a alta temperatura de 900°C por 24 horas, possui estabilidade térmica até 1100°C , enquanto o do método da coprecipitação, apesar de ter sido obtido a uma temperatura mais baixa, 500°C , é bem menos estável, iniciando a sua decomposição a 600°C , o que confere uma diferença de 500°C de estabilidade térmica para os dois casos. Essa diferença se deve a variação de morfologia, tamanho de partículas, etc (Vallet, 1972).

Figura 5 – Curva TGA do CuCr_2O_4 obtido pelos métodos: (A) cerâmico $900^\circ\text{C}/24\text{h}$ e (B) coprecipitação.

Figura 6 – Curva DSC do CuCr_2O_4 obtido pelos métodos: (A) cerâmico $900^\circ\text{C}/24\text{h}$ e (B) coprecipitação.

O valor encontrado para a densidade real do composto obtido pelo método da coprecipitação foi de $4,511\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, bem próximo

ao valor encontrado em literatura ($4,500\text{g.cm}^{-3}$) (Manoharan, 1990). Entretanto, o composto obtido pelo método cerâmico apresenta-se mais denso do que o do método anterior, ou seja, $5,498\text{g.cm}^{-3}$, bem maior do que o encontrado para a fase descrita em literatura. Este fato pode ser atribuído a diferenças de morfologia dos compostos (Medeiros, 1995).

Tendo em vista os resultados apresentados para os compostos obtidos pelos métodos empregados, percebe-se que o sintetizado pelo método cerâmico possui aspectos estruturais, térmicos e morfológicos superiores ao composto obtido pelo método da coprecipitação, verificado por possuir maior cristalinidade e estabilidade térmica, bem como morfologia mais definida.

CONCLUSÕES:

A fase tetragonal do CuCr_2O_4 pode ser sintetizada pelas duas metodologias propostas: método cerâmico e método da coprecipitação. Os materiais apresentam comportamento estrutural, morfológico e térmico distintos para os métodos propostos, de acordo com as técnicas de DRX, FT-IR, TGA, DSC, MEV e determinação da densidade. Entretanto, ambos os métodos mostraram-se adequados para sintetizar o composto a ser utilizado como acelerador da decomposição térmica do oxidante NH_4ClO_4 de propelentes sólidos. Em contrapartida, esse método torna-se inviável economicamente, pois os insumos utilizados são de alta pureza para prensagem e calcinação a custos bastante elevados. O produto mais indicado para ser utilizado em propelentes sólidos é o sintetizado pelo método da coprecipitação, por utilizar reagentes de baixo custo e poder ser obtido em quantidade adequada para ser utilizado como aditivo de propelentes.

AGRADECIMENTOS:

IPqM, PUC-Rio e CENPES/PETROBRÁS pela viabilização da caracterização dos materiais.

REFERÊNCIAS:

1. Meyer, R., *Explosives*, Wiley-VCH, terceira edição, Weinheim, **1987**, 285.
2. Campos, E.A. *et al J. Aerosp.Technol.*

- Manag.*, São José dos Campos, 2010, Vol.2, No.3, 323-330, Sep-Dec.
3. West, A.R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester - New York - Brisbane - Toronto - Singapore, **1984**.
4. Shen, S. & Wu, B., *Thermochimica Acta*, **1993**, 223, 135.
5. Rastogi, R.P., Singh, G. & Singh, R.R., *Combustion and Flame*, **1978**, 33, 305.
6. M. El-Awad, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2000**, 61, 197-208.
7. Boldyrev, V.V., *Thermochimica Acta*, **2006**, 443, 1-36.
8. Prajakta R. Patil, V. N. Krishnamurthy, Satyawati S. Joshi, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2008**, 33, No 4.
9. Inder Pal Singh Kapoor, Pratibha Srivastava, Gurdip, Singh *Propellants Explos. Pyrotech.* **2009**, 34, 351-356.
10. Yé, Z.-G., *et al, Ferroelectrics*, **1994**, 162, 103.
11. De, K.S., *et al., Journal of Solid State Chemistry*, **1982**, 43, 261.
12. Padmanaban, N.; Avasthi, B.N. & Ghose, J., *Journal of Solid State Chemistry*, **1990**, 86, 286.
13. Papp, J.F., *Minerals Review* [The American Ceramic Society Bulletin], **1997**, 76(6), 84.
14. Calingaert, G. & Edgar, G., *Industrial and Engineering Chemistry*, **1934**, 26(8), 878.
15. Faillace, J.G., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2001**.
16. Stroupe, J.D., *Journal of American Chemical Society*, **1949**, 71, 569.
17. Dollase, W.A. & O'Neill, H.St.C., *Cristallographica Acta*, **1997**, C53, 657.
18. Manoharan, S.S.; Kumar, N.R.S. & Patil, K.C., *Material Research Bulletin*, **1990**, 25, 731.
19. Yé, Z.-G., *et al, Ferroelectrics*, **1994**, 162, 103.
20. Shukla, C.S., *Indian Journal of Chemistry*, **1984**, 23A, 872.
21. De, K.S., *et al, Journal of Solid State Chemistry*, **1982**, 43, 261.
22. De, K.S., *et al, Journal of Thermal Analysis*, **1981**, 22, 13.
23. Padmanaban, N.; Avasthi, B.N. & Ghose, J., *Journal of Solid State*

- Chemistry*, **1990**, 86, 286.
24. Arsène, J., *et al*, *Revue de Chimie Minérale*, **1978**, 15, 657.
 25. White, W.B. & Deangelis, B.A., *Spectrochimica Acta*, **1967**, 23A, 985.
 26. Louër, D., DICVOL91 – VERSÃO PC, 30/12/1992, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes, France.
 27. Bergerhoff, G.; Hundt, R.; Sievers, R.; Brown, I. D., *Nat. Bur. Stand. (US) MONOGRAPH*, **1983**, 25, 20, 46.
 28. Smith, G.S. & Snyder, R.L., *Journal of Applied Physics*, **1969**, 12, 60.
 29. Vallet, P., *Thermogravimétrie*, Gauthier-Villars, éditeur, Paris, **1972**.
 30. Medeiros, M.E., *Tese de Doutorado*, UNICAMP, **1995**.
 31. Manoharan, *et al*, *Material Research Bulletin*, **1990**, 25(6), 731.
 32. Kawamoto, A.M, Pardini, L.C., Rezende, L.C. *Aerospace Science and Technology*, **2004**, 8, 591–598.
 33. Edrissi, M., Hosseini, S.A., Soleymani, M., *Micro & Nano Letters*, **2011**, 6, Iss. 10, 836–839.
 34. PCPDFWIN, Windows PDF-2, International Centre for Diffraction Data, 1998.