

Aproveitamento dos resíduos da indústria cerâmica para aplicação em reações catalíticas

Lís Andréia J. Souza^{1*}, Eduardo Emanuel Batista¹, Ludmila de Paula Cabral Silva², Pedro P. Florez-Rodriguez¹
Aracelis J. Pamphile-Adrian¹

¹Laboratório de Captura e Conversão Catalítica do Carbono, LC4, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil.

²Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, RECAT, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

aracelis.adrian@iqb.ufal.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A indústria cerâmica é um setor em crescimento com grande acúmulo de resíduos. Assim, pode-se encontrar diversas maneiras de reaproveitar esses resíduos: catalisadores, membranas cerâmicas, dentre outras, tornando-se um material promissor para área industrial. No presente trabalho foram estudadas as características físico-químicas de resíduos de cerâmica vermelha, especificamente de telhas, para reuso como suporte de catalisadores de Ni, Cu e Fe. Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas de soluções saturadas de sais de nitrato de cada metal. O suporte e os catalisadores foram caracterizados por: TGA-DTA, DRX, Fisissorção de N₂ e H₂-TPR. A caracterização dos resíduos mostrou que estes possuem uma estabilidade térmica adequada para reuso como suporte catalítico, assim como uma redutibilidade pouco significativa. Os catalisadores sintetizados mostraram a formação de fases cristalinas de óxidos mistos, e redutibilidades elevadas em temperaturas abaixo de 600 °C, o que mostra seu potencial para uso em reações catalíticas de interesse industrial. Testes catalíticos em reações modelo e reações de conversão de glicerol encontram-se em desenvolvimento.

Palavras-chave: aproveitamento de resíduos, resíduos cerâmicos, catalisadores suportados.

ABSTRACT - The ceramics industry is a growing sector with a considerable accumulation of waste. Thus, one can find several ways to reuse these residues: catalysts, ceramic membranes, among others, making it a promising material for the industrial area. The present work studied the physicochemical characteristics of red ceramic waste, specifically roof tiles, for reuse as support for Ni, Cu, and Fe catalysts. The catalysts were prepared by successive impregnations of saturated solutions of nitrate salts of each metal. The support and catalysts were characterized by: TGA-DTA, DRX, N₂ physisorption, and H₂-TPR. The characterization of the residues showed that they have adequate thermal stability for reuse as catalytic support, as well as negligible reducibility. The synthesized catalysts showed the formation of crystalline phases of mixed oxides and high reducibility at temperatures below 600 °C, which shows their potential for use in catalytic reactions of industrial interest. Catalytic tests on model reactions and glycerol conversion reactions are under development.

Keywords: ceramic wastes, waste reuse, supported catalysts.

Introdução

O setor industrial tem como responsabilidade o descarte de diversos tipos de resíduos, substâncias aglomeradas que não se configuram como matéria prima para retomar a sua função de princípio. Com maior número de restrições concedidas através das normas ambientais, encontrar métodos para um descarte adequado desses resíduos torna-se crucial para o crescimento industrial se estabeleça cada vez mais sustentável. Diante desse contexto, a indústria de cerâmica vermelha tem buscado alternativas para reutilização desses resíduos sólidos, trazendo consigo uma nova ideia administrativa, criando um novo produto com um menor custo, sendo uma solução eficaz e econômica. ⁽¹⁾

Conforme a obra de Santos⁽²⁾, o ramo cerâmico fragmenta-se de acordo com suas funções e setores,

matéria prima e propriedades. Logo, as cerâmicas classificam-se em: cerâmica vermelha, placas cerâmicas, cerâmica branca, cerâmica avançada e materiais refratários como: isolantes térmicos; fritas e corantes; abrasivos; vidro, cimento e cal.

O segmento da cerâmica vermelha é o ramo dos derivados de minerais não metálicos. Tem como atividade a produção de múltiplos materiais como, blocos de vedação, tijolos, telhas, tubos, entre outros e tem como encargo fornecer insumos a construção civil.⁽³⁾ Cerca de 75% dos resíduos sólidos são gerados através dos resíduos de construção e demolição, sendo 54%, resíduo cerâmico.⁽⁴⁾

Segundo os dados de setor da ANICER⁽⁵⁾, o número de empresas entre indústrias de cerâmicas e olarias no Brasil é de aproximadamente 5.600, com produção anual de

aproximadamente 6 bilhões de telhas e tijolos, além disso, produção de 6.048 toneladas de tubos cerâmicos. De acordo com o relatório anual da ANICER (Associação Nacional da Indústria Cerâmica) de 2021⁽⁶⁾, 179 empresas de todas as regiões do Brasil estão associadas sendo Sudeste e Nordeste as regiões que mais cresceram em termos de novas filiações. Em seguimento, o estado alagoano dispõe em sua região cerca de 30 indústrias de cerâmica vermelha ativas na produção de telhas e tijolos com principais localizações da região leste e central do estado.⁽⁷⁾

Em Alagoas, os principais produtos fabricados são os blocos de vedação, blocos de laje, tijolo maciço e os demais são artefatos de atividade artesanal. As maiores empresas presentes no estado realizam a extração da matéria prima com auxílio tecnológico, entretanto, grande parte da produção de cerâmica vermelha produzida em Alagoas é de grande atividade artesanal, desse modo, a extração de matéria prima é conduzida manualmente, em consequência disso, apresenta uma baixa produtividade.⁽⁸⁾

Conforme a literatura, os rejeitos cerâmicos são fontes ricas de Al e Si, contêm uma grande quantidade de óxidos como: Al_2O_3 , FeO_x , SiO_2 , TiO_2 , em conjunto de pequenas quantidades de contaminantes. Sendo assim, os resíduos cerâmicos têm como potencial atuar como matéria prima de baixo custo para síntese de catalisadores de alto custo.^(4,9-11)

Dessa maneira, de acordo com Dai et al⁽⁹⁾, estudos foram desenvolvidos afim de alterarem a estrutura dos óxidos metálicos para potencializar suas propriedades catalíticas. Por conseguinte, estudos mostram que as cerâmicas são materiais de grande aplicabilidade como suporte catalítico, pois possuem área específica mediana e uma alta estabilidade, tendo divergentes formas de atuação, como pó, pellets, cilindros e microsferas.⁽¹²⁾

Apesar de ter poucos trabalhos sobre resíduos cerâmicos na área de catálise heterogênea, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização de resíduos de cerâmica vermelha da indústria alagoana e sua posterior impregnação com Cobre (Cu), Níquel (Ni) e Ferro (Fe), a fim de analisar o seu potencial para reações catalíticas de interesse industrial.

Experimental

1. Coleta e tratamento dos resíduos cerâmicos

Os resíduos de cerâmica vermelha utilizados neste trabalho, especificamente telhas vermelhas, foram coletados em regiões urbanas da cidade de Maceió, Estado de Alagoas.

As telhas coletadas foram limpas com água corrente para eliminar resíduos de sujeira, foram secas em temperatura ambiente e maceradas. Posteriormente, o pó obtido passou por análise granulométrica (não especificada neste

trabalho). Neste trabalho foi utilizada a fração com $d < 150 \mu m$.

2. Síntese dos catalisadores

Foram sintetizados catalisadores com teor de 10% m/m de Ni, Cu e Fe, suportados nos resíduos de cerâmica vermelha. Foram preparadas soluções saturadas de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$. Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas: para cada catalisador, a quantidade necessária de solução para obtenção do teor desejado foi adicionada gota a gota no suporte até atingir o ponto úmido e em seguida, seco a $100^\circ C$ durante 1 h. Este processo foi repetido até impregnar o total da solução. Em seguida, o catalisador foi submetido a calcinação com finalidade de eliminar todo o nitrato presente na amostra. A calcinação foi realizada através de forno mufla submetido a uma temperatura de $650^\circ C$ com rampa de aquecimento de $10^\circ C/min$, de acordo com as análises termogravimétricas descritas na seção 3.1. Desta forma, foram obtidos os catalisadores Cu/T, Ni/T e Fe/T.

3. Caracterização dos resíduos e dos catalisadores

3.1 Análise Termogravimétrica-Termodiferencial (TGA-DTA)

A análise de TGA-DTA permitiu analisar o comportamento dos resíduos em função da temperatura, além disso, uma vez impregnados, permitiu a determinação da temperatura de calcinação dos precursores catalíticos. As análises foram realizadas no equipamento TA60-WS da Shimadzu na faixa desde temperatura ambiente até $1000^\circ C$ com rampa de aquecimento de $10^\circ C/min$ em atmosfera de ar sintético.

3.2 Análises de Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Análise de EDX foi realizada a fim de estudar a composição elementar dos resíduos cerâmicos. As análises foram realizadas num equipamento EDX-7000 Shimadzu nas faixas de Na-Sc e Ti-U.

3.3 Análises de Difração de Raios-X (DRX)

A análise de Difração de Raios-X permite analisar as fases cristalinas dos resíduos e dos catalisadores. A análise foi analisada no aparelho da RIGAKU Miniflex utilizando radiação $CuK\alpha$ ($1,54 \text{ \AA}$) entre $2\theta = 10^\circ$ e 90° com passo de $0,02^\circ$ ($1,2 \text{ s/passos}$).

3.4 Análises de fisissorção de Nitrogênio (N_2)

A área específica dos resíduos e dos catalisadores foi determinada pelo método BET, e o volume de poros através do método BJH. As amostras foram pré-tratadas a 250 °C sob vácuo até a pressão atingir 10 µmHg. As análises foram realizadas num equipamento ASAP 2020, utilizando 40 pontos de adsorção e 40 pontos de dessorção.

3.5 Redução a Temperatura Programada (H_2 -TPR)

A técnica de Redução a Temperatura Programada fornece informações internas e externas sobre o material por meio da redutibilidade do catalisador, ou seja, os óxidos existentes do suporte são reduzidos por meio de fluxo de H_2 com temperatura em função do tempo, sendo assim, reduzidos à fase metálica.

As análises foram realizadas numa unidade multipropósito equipada com um detector de condutividade térmica. Num experimento típico, a quantidade necessária de amostra para obter 10 mg de fase ativa foi seca em atmosfera de He (30 mL/min) durante 30 min a 100°C. Posteriormente, o reator foi resfriado até temperatura ambiente e em seguida a temperatura foi aumentada até 800°C (10°C/min), sob fluxo de mistura 5% H_2 /Ar (30 mL/min).

Resultados e Discussão

1. Caracterização do suporte e catalisadores

1.1 Análise Termogravimétrica-Termodiferencial (TGA-DTA)

As figuras abaixo mostram as curvas termogravimétricas e de termodiferenciais do suporte (telha) e seus respectivos catalisadores (Cu/T; Fe/T; Ni/T).

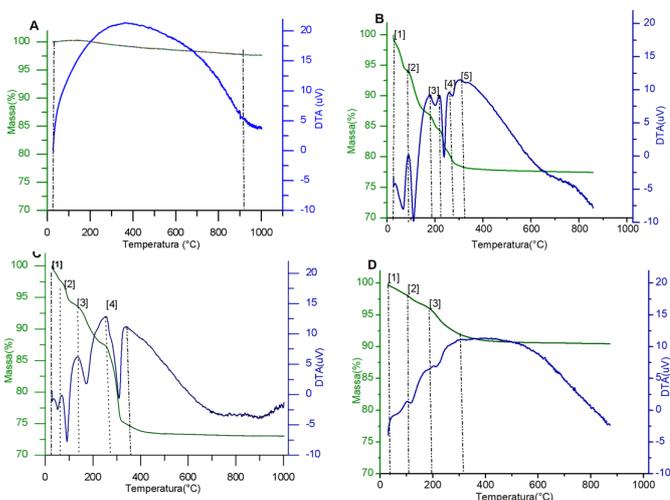


Figura 1. Curvas termogravimétricas e de termodiferenciais. A) suporte(Telha); B)Cu/T; C)Ni/T e D)Fe/T

A análise de TGA/DTA mostra as fases de decomposição térmica do material. Dessa forma, os gráficos apresentam perdas de massa em suas respectivas temperaturas. O perfil de TGA/DTA do suporte (A) apresenta uma única perda de massa que está associada à desidratação, com perda de massa de 0,17% entre 28°C- 98°C. Nenhuma mudança significativa foi mostrada no DTA, o que pode sugerir que a amostra não apresenta mudanças na sua morfologia.

de acordo com o artigo de morozov et al⁽¹³⁾, a decomposição térmica do nitrato de cobre ocorre em três estágios. o primeiro estágio está interligado a desidratação do material em duas fases: a primeira ocorre entre 40°C- 80°C, formando $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ e $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$, e de 80°C- 100°C formando $Cu(NO_3)_2$. O segundo estágio ocorre a decomposição térmica do hidroxinitrato que acompanha a sublimação NO_3^- entre 100°C- 150°C, em seguida ocorre a formação de $\beta-Cu_2(OH)_3NO_3$ entre 199-217°C e no último estágio, ocorre a formação do produto final CuO entre 200°C e 250°C. Pode ser observado no gráfico analisado (B) todas as fases de decomposição, sendo as duas primeiras perdas ocorrendo entre 27 e 90°C com perda de massa de 4,7% atribuídas a fusão dos hidratos, a terceira decomposição entre 181°C e 219°C com perda de massa de 7,2% tendo formação de $\beta-Cu_2(OH)_3NO_3$ e o último estágio tendo perda entre 220°C e 280°C, com perda de massa de 5,4% decompondo os nitratos e formando o produto final, óxido de cobre.

De acordo com a pesquisa de Brockner et al⁽¹⁴⁾ a decomposição térmica do nitrato de níquel hexahidratado ocorre em três estágios. O primeiro estágio de decomposição ocorre em duas fases, essas primeiras fases representam a perda de massa ocorrida pela perda de água do material, com início em 42,85°C e termina em 79,85°C. O segundo estágio da decomposição térmica ocorre uma oxidação e uma parcial condensação, entre 145°C- 190°C. No terceiro estágio ocorre a decomposição do nitrato até a formação do produto, óxido de Níquel(NiO), entre as temperaturas 249-300°C.

Observando o gráfico C, pode-se notar as quatro perdas de massa como descritas na literatura. A primeira perda de massa ocorre entre 28 e 69°C, com perda de massa de 2,5%. A segunda perda de massa apresentada acontece entre 69 e 79°C, com perda de massa equivalente a 3,88%. A terceira decomposição sucede entre 138°C e 266°C, com 6,3% de perda de massa. O último estágio de decomposição advém da formação do produto final, óxido de níquel (NiO) entre 256°C e 340°C, tendo perda de massa de 12%.

Segundo trabalho de El-Sheikh et al⁽¹⁵⁾, a decomposição térmica do ferro ocorre em três estágios. A primeira perda de massa está associada a perda de água do material nas temperaturas de 30-60°C, saindo de $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ para $Fe(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. a segunda perda de massa ocorre a

decomposição do nitrato entre 60-110°C, de acordo com a reação:

$Fe(NO_3)_3 \cdot nH_2O \rightarrow Fe_{1-x}^{3+} Fe_x^{m+} O_y(OH)_r(NO_3)_z + HNO_3 + NO + NO_2 + H_2O$. E a terceira fase é referente à formação da fase cristalina do óxido de ferro entre 120-160°C, de acordo com a reação:

$Fe_{1-x}^{3+} Fe_x^{m+} O_y(OH)_r(NO_3)_z \rightarrow Fe_2O_3 + NO + NO_2 + H_2O$. Analisando o gráfico D, pode-se notar três perdas de massa assim como descritas na literatura. A primeira perda ocorre entre 31°C e 102°C com 1,76% de perda de massa. Segunda decomposição ocorre 102°C e 207°C, 2,8% de perda de massa e a terceira perda ocorre entre 207°C e 248°C com 1,8% de perda de massa.

1.2 Análises de Espectroscopia Raios-X por Energia Dispersiva

A análise de EDX dos resíduos de telhas vermelhas apresentou composição elementar conforme mostra a tabela 1. Os principais elementos presentes foram: Si, Fe, Al, K, Ti, e Ca, provavelmente correspondentes às suas formas oxidadas: SiO₂, Al₂O₃, K₂O, TiO₂, CaO⁽¹⁾. De acordo com as informações descritas na literatura, esses são os óxidos previstos na composição de argila utilizada na fabricação de cerâmica. Outra informação a ser observada é a abundância de silício presente na amostra.

Tabela 1. Análise de EDX

Elementos	Si	Fe	Al	K	Ti	Ca
% elementar	47,35	24,52	17,46	5,87	2,61	1,20

1.3 Difração de Raios-X

A figura 5 mostra os difratogramas de Raios-X do suporte e dos catalisadores. Após análise de DRX, foi analisado que o suporte contém uma quantidade significativa de quartzo (SiO₂), com picos observados em 2θ = 26,63°, 20,87° e 60,00° segundo o PDF N° 96-101-1098. A presença desta grande quantidade de SiO₂, com uma cristalinidade elevada, dificulta a identificação de outras possíveis fases cristalinas, devido à baixa intensidade dos picos em relação aos do quartzo.

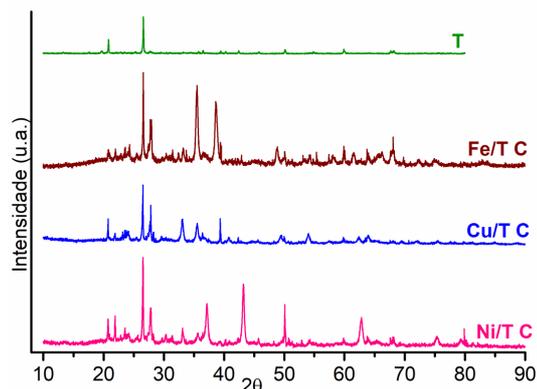


Figura 2. Difratogramas de raio-x do suporte e precursores catalíticos.

Como mostrado na figura 5, da mesma forma que o suporte, os catalisadores apresentam picos em 2θ = 26,63°, 20,87° e 60,00°, referentes a SiO₂, segundo o PDF N° 96-101-1098. Adicionalmente, para todos os catalisadores são observados picos em 2θ = 27,54°, 27,82° e 27,92°, dentre outros ângulos, que podem estar associados a espécies cristalinas da família dos feldspatos, como por exemplo do tipo albita Al(Na ou K)O₈Si₃ (PDF N° 96-900-1258) ou dos silicatos que podem ter sido originados durante o processo de calcinação após a impregnação do suporte

O padrão de difração de DRX para a amostra Fe/T, mostrou picos referentes à fase hematita do óxido de ferro III em 2θ = 33,19°, 35,67° e 54,14° (PDF N° 96-900-9783). Para o sólido Cu/T, observam-se picos referentes a óxido de cobre em 2θ = 35,71°, 38,84°, 48,94° (PDF N° 96-101-1149). Finalmente, para o sólido Ni/T foram observados picos referentes à fase do óxido de níquel em 2θ = 43,16°, 37,13°, 62,66° (PDF N° 96-101-0096).

1.5 Análises de fisissorção de Nitrogênio (N₂)

As isotermas de adsorção-desorção de N₂ do suporte e dos catalisadores são mostrados nas figuras 6-9, assim como a área específica BET destes.

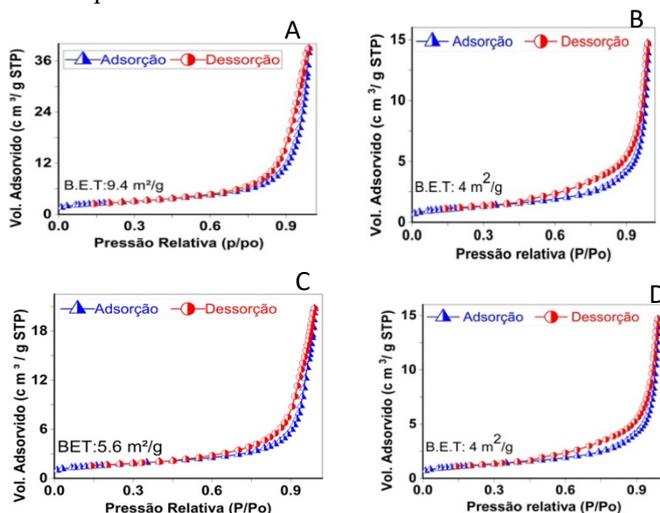


Figura 3. Isotermas do Suporte e precursores catalíticos.

A) Suporte (Telha); B) Cu/T; C) Fe/T; D) Ni/T

Observa-se que tanto o suporte quanto os catalisadores apresentam uma isoterma do tipo III, que tem por característica corresponder à adsorção física em múltiplas camadas sobrepostas, o que geralmente ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos. O suporte apresentou uma área específica de 9,4 m²/g. Entretanto, os catalisadores

apresentaram uma área específica menor que o suporte, um resultado já esperado, visto que, parte dos metais suportados no material pode cobrir os poros do suporte, diminuindo assim, a sua área específica. O catalisador Cu/T apresentou área específica 1,8 m²/g, Fe/T exibe uma área específica de 5,6 m²/g, e o Ni/T apresenta área específica de 4,0 m²/g.

1.7 Redução a Temperatura Programada

Os perfis de TPR do suporte e dos catalisadores são mostrados na figura 10. Observa-se que os resíduos de telha, empregados como suportes, apresentaram uma redutibilidade pouco significativa, com um pico pequeno de redução centrado em 600 °C. Esta redutibilidade baixa confere ao resíduo um bom potencial para suporte catalítico.

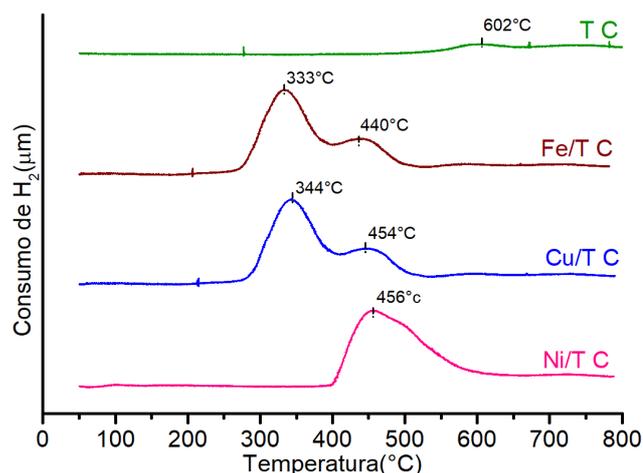


Figura 4. Perfis de TPR do resíduo cerâmico e dos catalisadores.

O catalisador Ni/T C apresentou em seu perfil um único consumo de H₂, referente à redução de NiO para Ni⁰, com máximo em 456°C. O pico é largo, o que pode sugerir a existência de partículas de NiO com diferentes interações com o suporte, levando a uma redução em pelo menos duas etapas.⁽¹⁶⁾

O catalisador de Cu/T apresentou em seu perfil dois picos largos. O primeiro pico sendo mais intenso, com maior consumo, com máximo em 344°C, reduzindo o metal de Cu²⁺ para Cu⁺. O segundo pico mais baixo, centrado em 454°C, corresponde à redução de Cu⁺ para Cu⁰. Esses picos estão associados a redução do Óxido de Cobre (CuO) em duas etapas atribuídas a uma menor interação entre metal-suporte⁽¹⁷⁾. Por outro lado, o perfil de TPR do catalisador Fe/T apresentou redução em duas etapas. O primeiro pico, com o maior consumo de H₂, pode ser atribuído à redução de Fe²⁺ para Fe⁺, enquanto o segundo pico, centrado em 440°C, pode ser atribuído à redução de Fe⁺ para Fe⁰.⁽¹⁸⁾

Conclusões

Foram sintetizados e caracterizados precursores catalíticos de Cu, Ni e Fe suportados em resíduos de cerâmica vermelha, especificamente telhas vermelhas, coletadas em regiões urbanas da cidade de Maceió, Estado de Alagoas.

A caracterização do resíduo cerâmico mostrou seu potencial como suporte catalítico. A análise de TGA-DTA mostrou apenas uma perda de massa referente à umidade do material, não sendo observada nenhuma aparente mudança estrutural na curva de DTA na faixa analisada. Por outro lado, o resíduo está composto principalmente por Si, Fe e Al, com SiO₂ (quartzo) como fase cristalina principal, de acordo com as análises de EDX e DRX, respectivamente. Por outro lado, o resíduo apresentou uma redutibilidade baixa, com um pico pequeno de redução em 600 °C, mas quando suportado é reduzido em temperaturas mais baixas, elevando seu potencial como suporte catalítico.

No caso dos catalisadores, as análises de TGA-DTA mostraram as fases de decomposição recorrentes nos catalisadores sintetizados, podendo avaliar em qual temperatura é possível calcinar para obter o óxido do metal impregnado. Os difratogramas de raio-x mostraram a formação das espécies oxidadas dos metais impregnados, assim como SiO₂ e outras espécies presentes no suporte. Por outro lado, nas análises de TPR pode-se observar que os catalisadores possuem uma redutibilidade elevada a temperaturas abaixo de 600 °C, o que industrialmente representa uma vantagem.

Dessa forma, pode-se concluir que os resíduos cerâmicos tendem a torna-se um suporte catalítico promissor, visto que ao decorrer das análises de TPR foi possível observar os perfis de reduções em temperaturas menores que o suporte puro, o que aponta ser uma interação mais fraca entre o suporte e o metal. Podendo assim, ser um catalisador promissor para reações catalíticas. Neste sentido, a avaliação catalítica para reações modelo e reações de conversão de glicerol se encontram em desenvolvimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio dos laboratórios parceiros: Laboratório de Síntese de Catalisadores, LSCat – UFAL, Laboratório Tecnano – UFAL e Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise, RECAT – UFF.

Referências

1. G.C.G. Delaqua; M. Ferreira; L.F. Amaral; R.J.S. Rodríguez; E.A. Carvalho; C.M.F. Vieira, *J. Build. Eng.* **2022**, 47, 103451.
2. Santos, Zora Ionara Gama dos; Tecnologia dos materiais não metálicos: classificação, estrutura,



- propriedades, processos de fabricação e aplicações, São Paulo, 2014, ed.1.
3. M. Cabral; L. Tanno; A. Sintoni; J. Motta; J. Coelho, *Cerâmica Industrial*, **2012**, 17, 36-42.
 4. O. Onakunle; D.O. Omole; A.S. Ogbiye, *Cogent Engineering*. **2019**, 6, 1710087.
 5. Maros; H. Juniar; Sarah. Associação nacional da Indústria Cerâmica, **2020**, 1-23.
 6. H. Maros; S. Juniar, RELATÓRIO ANUAL 2021, **2021**.
 7. J.E. Souza; F.P. Filho; B. Silva; N. Tenório; F. Souza; R. Almeida; M. Meneghetti; A. Barboza; S. Meneghetti, *Springer Nature*. **2012**, 3,191-196.
 8. E.M. Sá; R. Oliveira; R.J. Ferreira. J, *eng. Res.* **2015**, 5, 92-105.
 9. D.Y. Ming; L. Jia-Hao; C.H. Chuan; C. Chiing-Chang, *Eng. J.* **2018**, 91, 427-433.
 10. F. Xu; X. Lin; A. Zhou; Q. Liu, *Constr. Build. Mat.* **2022**, 322, 126484.
 11. C. Wang; S. Wang; X. Li; Y. Liu; X. Zhang; Q. Chang; Y. Wang, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2021**, 18, 541-1081.
 12. B. Seynaeve; J. Lauwaert; P. Vermeir; P.V.D. Voort; A.. Verberckmoes, *Mater. Chem. Phys.* **2022**,276, 125428.
 13. I.V Morozov; K.O Znamenkov; Y.M. Korenev; O.A Shlyakhtin, *Thermochim. Acta.* 403, **2003**, 173–79.
 14. W. Brockner; C. Ehrhardt; M. Gjikaj, *Thermochim. Acta.* 456, **2007**, 64–68.
 15. S.M El-Sheikh; F.A Harraz; K.S Abdel-Halim, *J. Alloys Compd.* 487, **2009**, 716–723.
 16. A.C.L Mendes, Monografia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, **2012**.
 17. R.Cataluña; I.M. Baibich; R.M. Dallago, *Química Nova na Escola*, 24, **2001**, 55-59.
 18. H. Lin; Y. Chen; C. Li, *Thermochim. Acta*, 400, **2003**, 61–67.