

## SÍNTESE DA PEROVSKITA DO TIPO $\text{LaNiO}_3$ ATRAVÉS DO MÉTODO DOS PRECURSORES QUELANTES USANDO EDTA: OTIMIZAÇÃO DO TEOR DE AGENTE QUELANTE

Jose Carlos dos Santos, Anne Michelle Garrido Pedrosa\* e Maria Eliane Mesquita

Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Av. Mal. Rondon, s/n, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

Marcelo José Barros de Souza

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, Av. Mal. Rondon, s/n, 49100-000 São Cristóvão - SE, Brasil

Recebido em 4/11/10; aceito em 16/3/11; publicado na web em 5/5/11

SYNTHESIS OF  $\text{LaNiO}_3$  PEROVSKITE TYPE BY CHELATING PRECURSOR METHOD USING EDTA: OPTIMIZATION OF CHELATING CONTENT. The perovskites are strategic materials due their catalytic, electronic and magnetic properties. These properties are influenced by the calcination and synthesis conditions. In this work was carried out the synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite-type by chelating precursor method using EDTA and also was studied the optimization of the EDTA content in the synthesis. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TG) and Infrared Spectroscopy (FTIR). In the optimization of the EDTA content the lowest ratio of metal / EDTA used was 1.0 / 0.1, where it was possible to obtain monophasic perovskite.

Keywords:  $\text{LaNiO}_3$ , perovskite; EDTA; chelating precursor method.

### INTRODUÇÃO

As perovskitas são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não metálicos, usualmente oxigênio.<sup>1-3</sup> Os compostos mais numerosos e interessantes com a estrutura perovskita são os óxidos mistos com fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , no qual geralmente o sítio A é ocupado por um elemento terra rara e/ou um alcalino terroso e o sítio B é um metal de transição 3d, no estado de oxidação +3. Além disso, para que a estrutura perovskita seja formada é necessário que a soma das cargas dos cátions A e B seja +6.<sup>2,4-8</sup>

A perovskita do tipo  $\text{LaNiO}_3$  é um óxido metálico terra rara típico, que tem sido amplamente investigado como estudo de caso dentre as perovskitas de terras raras contendo  $\text{Ni}^{3+}$ .<sup>2,3,9-11</sup> O  $\text{LaNiO}_3$  (niquelato de lantânio) mostra caráter metálico, que é bastante incomum em óxidos, e é bem conhecido como um óxido bom condutor de eletricidade, aplicado como material de eletrodo em dispositivos eletrônicos.<sup>3,10</sup>

Os efeitos das rotas de preparação e temperatura de calcinação na composição da fase e estrutura cristalina dos materiais do tipo  $\text{LaNiO}_3$  são considerados importantes devido aos seus efeitos nas propriedades eletrônicas, que afetam a condutividade, bem como as propriedades catalíticas do material final.<sup>2,9,12</sup>

Nas últimas décadas vários métodos de síntese têm sido utilizados para preparação de óxidos mistos com estrutura perovskita, dentre os quais podemos destacar: sol-gel, precursores poliméricos, precursores quelantes, gel-proteico, combustão, síntese via micro-ondas, etc. Em geral, estes métodos visam à obtenção de um material com alta homogeneidade, baixa quantidade de impurezas, monofásico e com tamanho de partícula e área superficial adequados para diferentes finalidades.<sup>2,5,9,10</sup>

Para produzir um óxido misto do tipo perovskita, pode-se usar uma mistura contendo os íons metálicos desejados na forma de sais solúveis no meio estudado e um agente complexante e/ou um

combustível. Em geral, o que ocorre durante a síntese em solução é a complexação dos cátions metálicos pelos ligantes escolhidos por cada um destes métodos, seguida de reações que promovem a distribuição destes cátions metálicos numa matriz complexa, tais como polimerização inorgânica, condensação, desidratação, etc. Embora a obtenção da fase desejada só ocorra durante a calcinação através de reações no estado sólido, o método de síntese escolhido terá uma grande influência nas características estruturais, morfológicas e, conseqüentemente, nas propriedades do material final.

Para a maioria dos propósitos, é mais conveniente usar materiais de partida prontamente disponíveis comercialmente, baratos e que resultem na obtenção do material desejado. No entanto, além destas questões, também é importante estudar o teor do agente complexante usado na síntese, a fim de descobrir baixas razões metal-complexante que podem ser utilizadas durante a síntese.

Uma rota alternativa para a síntese de óxidos do tipo perovskita é via método dos precursores quelantes. Neste método, o ácido cítrico e o etilenoglicol, frequentemente utilizados para complexação dos cátions metálicos e distribuição homogênea destes numa matriz polimérica, são substituídos pelo EDTA, o qual atua como um agente quelante. Este provoca a complexação dos cátions metálicos, bem como promove a distribuição homogênea destes na matriz precursora do material. Com isto se espera que seja diminuída a quantidade de reagentes utilizados na síntese dos materiais do tipo perovskita.<sup>13,14</sup> Em síntese, pode-se dizer que este método consiste na formação de um sistema complexo metal-quelante, sistema este formado entre os cátions metálicos e o EDTA (agente quelante polidentado). A escolha deste método é justificada pela possibilidade de ser obter um material com distribuição uniforme dos cátions na estrutura e boa homogeneidade.<sup>14</sup>

No presente artigo, reporta-se a síntese de materiais do tipo  $\text{LaNiO}_3$  via método dos precursores quelantes, usando EDTA como agente quelante. O objetivo principal é de otimizar a quantidade de

\*e-mail: annemgp@ufs.br

agente complexante (quelante) usado durante a síntese. Em seguida, as características estruturais e morfológicas dos materiais foram investigadas por difratometria de raios-X pelo método do pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntese das perovskitas do tipo $\text{LaNiO}_3$

Os materiais do tipo  $\text{LaNiO}_3$  foram sintetizados pelo método dos precursores quelantes usando os nitratos de lantânio (J.T. Baker, 99,9%) e níquel (Vetec, 97,0%) como fontes dos cátions metálicos e sal di-sódico de EDTA (Vetec, 99-101%) como agente quelante.

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas dos nitratos metálicos a partir de quantidades estequiométricas de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e mantendo-se a proporção de 1:1 entre os cátions. Em seguida, uma quantidade estequiométrica de EDTA em massa foi adicionada ao sistema contendo os nitratos metálicos, sob agitação e aquecimento à temperatura de aproximadamente 70-80 °C por 2 h até a formação de uma resina polimérica. Esta resina obtida foi seca em uma estufa a 150 °C por 2 h e mantida em dessecador a vácuo por 24 h, obtendo-se um material viscoso. O material resultante deste procedimento foi tratado termicamente a 220 °C por 2 h a uma razão de aquecimento de 2 °C/min, resultando numa resina verde com aspecto de esponja, a qual foi triturada e denominada de pó precursor. As perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$  foram obtidas por calcinação do pó precursor a 700 °C por 1 h. As razões molares de Metal/EDTA utilizadas foram 1,0/0,5; 1,0/0,4; 1,0/0,3; 1,0/0,2 e 1,0/0,1.

### Caracterização das perovskitas do tipo $\text{LaNiO}_3$

As análises termogravimétricas dos pós precursores tratados termicamente a 220 °C por 2 h foram realizadas num equipamento da TA Instruments, modelo SDT-2960, numa razão de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 30-900 °C sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais sintetizados e submetidos ao tratamento térmico de 220 °C por 2 h foram obtidas em um espectrofotômetro marca Varian, modelo 640-IR, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , usando a técnica de reflectância total atenuada (ATR).

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (UV/Vis) do gel de síntese contendo todos os materiais de síntese foram analisados utilizando-se o equipamento Femto 700 Plus, utilizando-se célula de quartzo de 4 mL, caminho ótico de 1 cm e mediante a uma varredura ao longo da faixa espectral de 300 a 800 nm. Para efeito de comparação, os espectros das soluções aquosas contendo apenas os nitratos de níquel e lantânio também foram obtidos.

A identificação das fases cristalinas presentes nas perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$  calcinadas a 700 °C por 1 h foi realizada utilizando os difratogramas de raios-X obtidos pelo método de pó, os quais foram obtidos num difratômetro de raios-X DMax100 da Rigaku, operado com uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$ ). Os geradores de tensão foram ajustados para 30 KV e 15 mA, respectivamente, utilizando-se uma faixa de varredura ( $2\theta$ ) de 10 a 60°, a um passo de 0,02°/s. Os resultados das amostras foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores tratados termicamente a 220 °C e variando-se a razão metal/EDTA. Os espectros das amostras com razões metal/EDTA de 1,0/0,5; 1,0/0,4; 1,0/0,3; 1,0/0,2 e 1,0/0,1 podem

ser vistos nessa figura. Todos os espectros mostraram bandas largas no formato de sino na região entre 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , as quais podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico do grupo O-H do EDTA, da água de coordenação e de grupos hidroxilas complexados ao metal.<sup>15</sup> Na região de 1500-1530  $\text{cm}^{-1}$  foram observadas bandas que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações de grupos carboxilatos coordenados ao metal.<sup>15</sup> Já as bandas na região de 1000-600  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações das ligações metal-oxigênio.<sup>14</sup> Os espectros de infravermelho de todas as amostras são muito similares, o que sugere que em todos os casos há a coordenação do EDTA ao metal, formando um quelato.

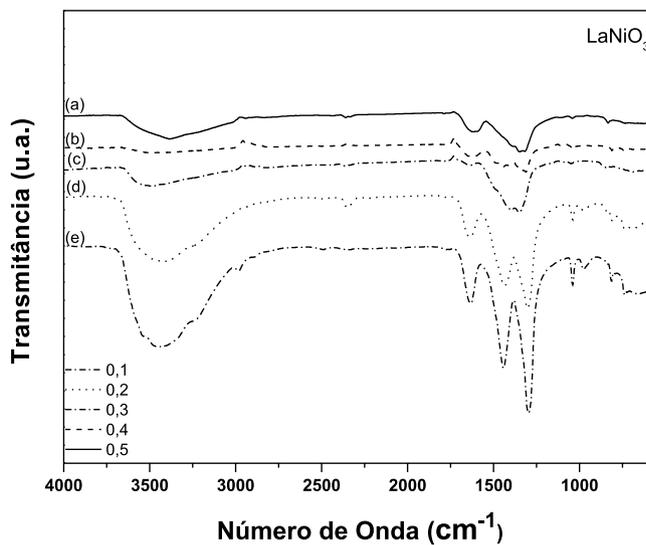
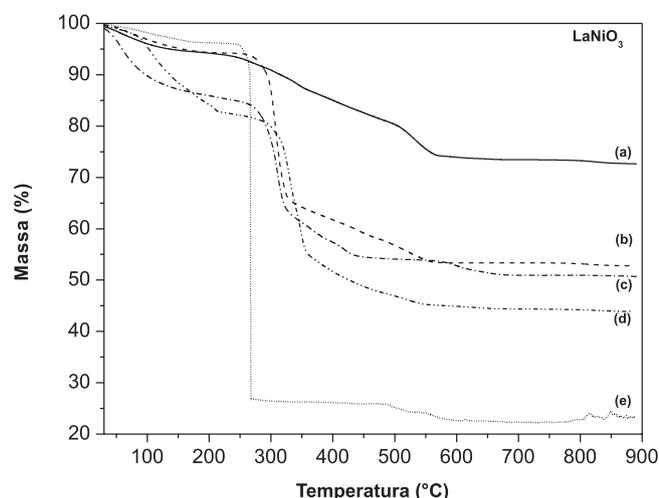


Figura 1. Espectro FTIR dos precursores das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  com razão metal/EDTA: (a) 1,0/0,5; (b) 1,0/0,4; (c) 1,0/0,3; (d) 1,0/0,2; (e) 1,0/0,1

As curvas termogravimétricas dos pós precursores tratados termicamente a 220 °C e variando-se a razão Metal/EDTA estão mostradas na Figura 2. A análise térmica realizada fornece informações sobre as temperaturas de decomposição dos materiais obtidos durante a síntese e a temperatura de obtenção da fase óxido termicamente estável.<sup>16</sup> De acordo com os resultados mostrados na figura, é possível observar que a reação de decomposição, em geral, ocorre em duas faixas de temperatura principais. Na primeira faixa de temperatura de 30 a 250 °C ocorrem perdas de massa que são atribuídas à água adsorvida e à decomposição inicial de matéria orgânica remanescente do material precursor. Já na segunda faixa, de 250 a 600 °C, acontecem perdas de massa relacionadas à matéria orgânica residual do complexo metal-EDTA. De acordo com a literatura, a decomposição térmica do agente quelante EDTA puro acontece em quatro etapas na faixa de temperatura estudada,<sup>16</sup> sendo que sua total decomposição ocorre entre 30 e 750 °C. A amostra com razão metal/EDTA de 1,0/0,4 perdeu cerca de 80% de sua massa inicial nesta faixa de temperatura sugerindo, desta forma, que a quantidade de EDTA nesta amostra deve estar além do proposto teoricamente e que este EDTA não coordenado aos íons metálicos esteja sofrendo um processo de fusão.

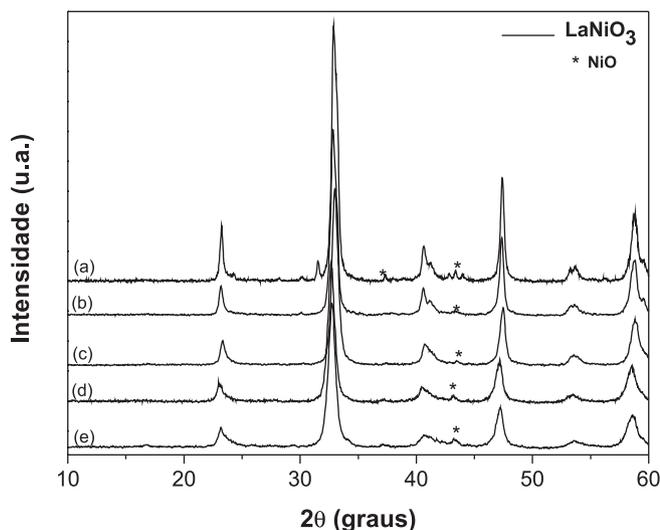
As curvas termogravimétricas indicaram que quanto menor o teor de agente complexante (EDTA) menor foi a temperatura final de decomposição dos pós precursores das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  (material tratado termicamente), com exceção das amostras com razão metal/EDTA de 1,0/0,2 e 1,0/0,4. Esta última apresentou a menor temperatura final de composição térmica, dentre as amostras, e cerca de 80% da perda de massa ocorreram na faixa de temperatura de 30 a 291 °C. Esta amostra também apresentou um ganho de massa na faixa de temperatura de 750 a 850 °C, que pode ser relacionado à formação



**Figura 2.** Curvas termogravimétricas para os precursores das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$ , em função da razão metal/EDTA: (a) 1,0/0,3; (b) 1,0/0,2; (c) 1,0/0,5 (d) 1,0/0,1 e (e) 1,0/0,4

de carbonato de sódio e/ou óxido de sódio.<sup>16</sup> A decomposição cessa a temperaturas menores para amostras com menores razões metal/EDTA – exceção razão de 1,0/0,4 – devido à proporção entre o metal (M) e o agente quelante (EDTA) influenciar na estabilidade térmica do material, levando à formação de um pó precursor termicamente estável a menores temperaturas.

Os difratogramas de raios-X dos pós precursores tratados termicamente a 220 °C e variando-se a razão metal/EDTA indicaram a formação de um material amorfo. A formação de fases cristalinas só foi observada nos materiais calcinados. Na Figura 3 são apresentados os resultados de DRX das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  calcinadas a 700 °C por 1 h e nas diferentes proporções metal/EDTA usadas: 1,0/0,5; 1,0/0,4; 1,0/0,3; 1,0/0,2 e 1,0/0,1. Todas as amostras apresentaram a formação da fase cristalina perovskita, em acordo com o padrão de difração da estrutura do óxido níquelato de lantânio, obtido na literatura.<sup>17</sup> A fase perovskita foi identificada nas amostras pelas intensas reflexões em  $2\theta$  igual a 33, 47 e 59°. Outros picos atribuídos à estrutura perovskita foram observados em 23, 41 e 54°. Todas as reflexões foram indexadas como célula unitária romboédrica e grupo espacial R3c (JCPD-ICDD 34-1028).



**Figura 3.** Difratogramas de raios-X das perovskitas  $\text{LaNiO}_3$ , calcinadas a 700 °C, com razão metal/EDTA: (a) 1,0/0,5; (b) 1,0/0,4; (c) 1,0/0,3; (d) 1,0/0,2; (e) 1,0/0,1

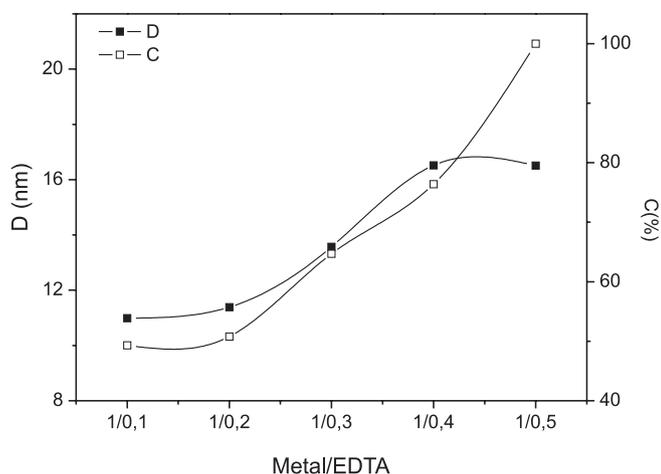
De acordo com os resultados, observa-se que os difratogramas referentes às perovskitas  $\text{LaNiO}_3$  as razões metal/EDTA de 1,0/0,4 (Figura 3b); 1,0/0,3 (Figura 3c); 1,0/0,2 (Figura 3d) e 1,0/0,1 (Figura 3e) são muito semelhantes e apresentam os três principais picos em  $2\theta$  iguais a 32,8; 47,4 e 58,8°. Para o difratograma da amostra de  $\text{LaNiO}_3$  com razão metal/EDTA de 1,0/0,5, os três picos característicos da fase perovskitas em  $2\theta = 32,8; 47,4$  e  $58,7^\circ$  apresentaram maior intensidade, comparados às demais amostras, sugerindo que este material apresenta uma maior cristalinidade relativa. Nesta amostra, além da estrutura perovskita, também foram observados picos relativos à formação de fases secundárias atribuídas ao óxido de níquel (NiO) e ao óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Porém, estes picos diminuíram de quantidade e intensidade à medida que foi diminuída a razão metal/EDTA. De acordo com estes dados, pode-se sugerir que com uma menor razão metal/EDTA (1,0/0,1) também se forma a perovskita.

Verifica-se que, com uma menor razão M/EDTA (1,0/0,1) é possível obter a fase cristalina perovskita. No entanto, alguns estudos comparativos realizados para diferentes precursores obtiveram a melhor razão molar entre metal e EDTA (1,0/0,5) para a síntese dos pós perovskita do tipo  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ .<sup>13</sup> De acordo com estes resultados, este método de síntese e o teor de agente complexante utilizados são vantajosos para obtenção de materiais com estrutura perovskita quando comparados aos métodos convencionais, uma vez que os materiais de partida se encontram amplamente disponíveis para uso, baixos teores destes podem ser utilizados, baixas temperaturas e tempos de calcinação menores também podem ser utilizados para obtenção do material desejado.

A cristalinidade das amostras foi calculada utilizando os três principais picos de difração da estrutura perovskita ( $2\theta = 32,8; 47,4$  e  $58,7^\circ$ ) e considerando a amostra com maiores valores de intensidade para estes picos como sendo a amostra com 100% de cristalinidade. A cristalinidade das demais amostras foi calculada comparativamente com base na cristalinidade da amostra mais cristalina. Os resultados encontrados podem ser vistos na Figura 4. A amostra mais cristalina foi a amostra com razão metal/EDTA de 1,0/0,5 (100%). A amostra com menor razão metal/EDTA (1,0/0,1) mostrou uma cristalinidade igual a 49,3%, sendo esta a mais baixa dentre todas as amostras sintetizadas. Para a reflexão mais intensa desta amostra em  $2\theta$  igual a 32,8°, a largura do pico a meia altura é de 0,75°. Os resultados apresentados nesta Figura evidenciaram que quanto menor o teor de agente quelante usado na síntese, menor a cristalinidade do material. Isto sugere que uma menor quantidade de substrato (agente quelante) pode ser utilizada para síntese, porém isto afeta de forma direta na cristalinidade, pois afeta diretamente no tamanho das partículas e na ordenação da estrutura.

O tamanho do cristalito foi calculado usando a Equação de Scherrer<sup>18</sup> e utilizando todos os picos de difração da estrutura perovskita. Os resultados também podem ser vistos na Figura 4. A amostra com menor razão metal/EDTA (1,0/0,1) que se mostrou menos cristalina dentre as demais foi, também, a que apresentou menor tamanho do cristalito (11 nm). Estes resultados evidenciaram que quanto menor o teor de agente quelante usado na síntese, menor o tamanho do cristalito da perovskita. O uso de uma menor quantidade de agente quelante na síntese, embora afete de forma direta na diminuição da cristalinidade do material, também provoca uma diminuição no tamanho do cristalito. Isto de certa forma é um resultado esperado e desejado, pois menores valores de cristalito tendem a afetar de forma direta no aumento da área superficial do material. Segundo Escote *et al.*,<sup>19</sup> o alargamento dos picos está relacionado ao tamanho do cristalito, como também pode ser devido a defeitos dos cristais e pequenas diferenças estequiométricas na amostra.

De acordo com a literatura,<sup>20</sup> os seis sítios de coordenação do EDTA são 2N e 4O proveniente dos grupos  $\text{NH}_2$  e dos dois carboxilatos, respectivamente. Para formação do complexo durante



**Figura 4.** Dados de tamanho do cristalito ( $D$ ) e cristalinidade ( $C$ ) das perovsquitas  $\text{LaNiO}_3$ , calcinadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  em função da razão metal/EDTA: (a) 1,0/0,5; (b) 1,0/0,4; (c) 1,0/0,3; (d) 1,0/0,2; (e) 1,0/0,1

as etapas de síntese existem os íons  $\text{La}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  e a coordenação destes com estes grupos quelantes dependerá, segundo a concepção de Pearson,<sup>20</sup> destes estarem relacionados com o tipo de metal da classe a ou b, ou seja, ácidos duros ou moles. Baseado no fato de que não há um limite exato nesta classificação, tem-se o  $\text{Ni}^{+2}$  que é um ácido de Pearson intermediário e prefere se ligar a bases intermediárias como ao N do  $\text{NH}_2$ , pois apesar do N ser uma base dura a presença de substituintes como os grupos alquila pode afetar o seu comportamento. O  $\text{La}^{+3}$  por ser um ácido duro terá preferência a ligar-se através do O (base dura). Portanto, neste procedimento de síntese, ocorre a formação de um complexo dos dois íons  $\text{La}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  com o EDTA do tipo quelato.

A presença de duas bandas no espectro de absorção UV-Vis do complexo dos íons  $\text{La}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$  com EDTA (Figura não mostrada), situadas em torno de 381 e 590 nm estão associadas à transição d-d do íon  $\text{Ni}^{+2}$  coordenado, estando condizente com dados da literatura.<sup>21</sup> Estas bandas segundo a literatura estão associadas às transições  ${}^2A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)(\nu_2)$  e  ${}^2A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)(\nu_1)$ . A presença destas transições<sup>21</sup> e a razão  $\nu_2/\nu_1$  de 1,54<sup>22</sup> condizem com uma simetria octaédrica em torno do íon  $\text{Ni}^{+2}$ . Estes dados evidenciam uma coordenação dos dois íons presentes no complexo tipo quelato.

## CONCLUSÕES

O método dos precursores quelantes mostrou-se eficiente para obtenção dos óxidos  $\text{LaNiO}_3$  do tipo perovsquta variando-se a razão metal/EDTA. De acordo com os resultados das curvas termogravimétricas das amostras, a completa decomposição dos precursores utilizados na síntese (EDTA) acontece na faixa de 30 a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Com isso, sugere-se que a temperatura utilizada para a calcinação dos materiais ( $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h) é adequada para a obtenção da perovsquta  $\text{LaNiO}_3$ .

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras em que há variação da proporção entre metal/EDTA são sugestivos de que houve a formação do complexo metal-EDTA, através da coordenação dos íons metálicos pelo agente quelante.

Os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X dos materiais calcinados a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h indicaram que todos os materiais sintetizados utilizando EDTA como agente quelante formaram

a fase perovsquta. Os resultados também mostraram que alguns dos materiais formaram, além da fase perovsquta, fases secundárias de  $\text{NiO}$  e/ou  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Os resultados sugerem que é possível obter óxidos com estrutura perovsquta do tipo  $\text{LaNiO}_3$ , pelo método dos precursores quelantes, usando EDTA como agente quelante e em baixas proporções de metal/EDTA, com menor consumo de reagentes quando comparados a outros trabalhos.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelo apoio concedido.

## REFERÊNCIAS

- Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J.; *New directions in solid state chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed.; University Press: Cambridge, 1997.
- Soares, A. B.; da Silva, P. R. N.; Freitas, J. C. C.; Almeida, C. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1061.
- Kuzmanovski, I.; Lazova, S. D.; Aleksovska, S.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *595*, 182.
- Silva, W. J.; Melo, D. M. A.; Soares, S. X.; Pimentel, P. M.; Nascimento, R. M.; Martinelli, A. E.; Rabelo, A. A.; *Matéria (Rio J.)* **2007**, *12*, 65.
- Le, N. T. H.; Moreno, J. M. C.; Popa, M.; Crespo, D.; Hong, L. V.; Phuc, N. X.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, *26*, 403.
- Matei, C.; Berger, D.; Marote, P.; Stoleriu, S.; Deloume, J. P.; *Prog. Solid State Chem.* **2007**, *35*, 203.
- Goldwasser, M. R.; Rivas, M. E.; Pietri, E.; Pérez-Zurit, M. J.; Cubeiro, M. L.; Grivobal-Constant, A.; Leclercq, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *228*, 325.
- Yao, W.; Yang, H.; Chang, Y.; Zhu, Y.; *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 7461.
- Norman, A. K.; Morris, M. A.; *Processing Technology* **1999**, 92-93, 91.
- Fernandes, J. D. G.; Melo, D. M. A.; Ziner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Martinelli, A. E.; *Mater. Lett.* **2002**, *53*, 122.
- Zhang, R.; Kaliaguine, S. In *Heterogeneous catalysis research progress*; Gunther, M. B., ed.; Nova Science Publishers: New York, Inc., 2008, p. 1-79.
- Gaki, A.; Anagnostaki, O.; Kioupis, D.; Perraki, T.; Gakis, D.; Kakali, G.; *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 305.
- Shao, J.; Tao, Y.; Wang, J.; Xu, C.; Wang, W. G.; *J. Alloys Compd.* **2009**, *484*, 263.
- Silva, G. R. O.; Santos, J. C.; Martinelli, D. M. H.; Pedrosa, A. M. G.; Souza, M. J. B.; Melo, D. M. A.; *Materials Science and Applications* **2010**, *1*, 39.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons: New York, 1977.
- Pedrosa, A. M. G.; Melo, D. M. A.; Souza, M. J. B.; Silva, A. O. S.; Araujo, A. S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *84*, 503.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); International Center for Diffraction Files, 1999.
- Lanfredi, S.; Dessemond, L.; Rodrigues, A. C. M.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 983.
- Escote, M. T.; Silva, A. M. L.; Matos, J. R.; Jardim, R. F.; *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 298.
- Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- Gudasi, K. B.; Patil, S. A.; Vadavi, R. S.; Shenoy, R. V.; Patil, M. S.; *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, *71*, 529.
- Prabhakar, B.; Laxma Reddy, K.; Lingaiah, P.; *Indian J. Chem.* **1998**, *27A*, 217.