

Catalisadores $ZnFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGSR)

A. C. F. M. Costa^{1*}, D. A. Vieira¹, R. T. Lula¹, B. B. Barros¹, L. Gama¹, P. T.A. Santos¹, A. A. de Jesus², H. M. C. Andrade²

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Caixa Postal 10034, CEP 58109-970 Campina Grande/PB

²Departamento de Química Geral e Inorgânica - Universidade Federal da Bahia; Instituto de Química

(Recebido em 22/08/2006; revisado em 19/09/2006; aceito em 23/10/2006)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Os óxidos metálicos mistos do tipo espinélio são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações. Desta forma, grande interesse tem sido focado em materiais com estrutura do tipo espinélio tais como aluminatos de magnésio, ferritas de níquel, aluminatos de cálcio e zinco. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo preparar pós de ferritas de níquel e zinco via reação de combustão usando glicina como combustível, visando sua utilização para reação de deslocamento do gás de vapor d'água em alta temperatura (WGSR ou HTS). Os pós resultantes foram caracterizados por medida de área superficial e isoterma de adsorção/dessorção por meio do método de adsorção de nitrogênio (BET), por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e atividade catalítica. Os resultados mostraram que a síntese por reação de combustão é efetiva na produção de pós de ferritas com elevada área superficial com valores de 79,4309 e 114,94 m²/g para $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, respectivamente. Os difratogramas de raio-X revelam a presença das fases majoritária da estrutura do espinélio para as ferritas $NiFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$, com tamanho de cristalito de 41 e 31 nm e traços de NiO e ZnO como fases secundárias, respectivamente. A ferrita de níquel apresentou maior atividade catalítica na faixa de temperatura de 250 – 450°C quando comparado a ferrita de zinco.

Palavras-chave: Reação de combustão; ferrita; atividade catalítica.

Abstract:

The mix metallic oxides of the spinel type are an important class of catalytic materials globally investigated in different fields of applications. In this way, great interest has been focused on materials with spinel structure as magnesium, calcium and zinc aluminates, nickel ferrites, etc. In this context, the aim of this work is to prepare powders of nickel-zinc ferrites through combustion reaction using glycine as fuel, to be applied as water gas shift reaction in high temperature (WGSR or HTS). The resulting powders were characterized by specific surface area and adsorption/desorption isotherms through the method of nitrogen adsorption by BET method, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and catalytic activity. The results showed that the synthesis for combustion reaction is effective in the production of ferrites powders with high surface area with values of 79.43 and 114.94 m²/g for $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$, respectively. The X-ray diffraction reveal the presence of the $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ ferrites spinel as majority phases with crystallite size of 41 and 31 nm and lines of NiO and ZnO as secondary phases, respectively. The nickel ferrite presented larger catalytic activity in the temperature range from 250 to 450°C when compared with the zinc ferrite.

Keywords: Combustion reaction; ferrite; catalytic activity.

* E-mail do autor: anacristina@dema.ufcg.edu.br (A. C. F. M Costa)

1. Introdução

A reforma de hidrocarbonetos, em presença de vapor, é a principal via de obtenção de hidrogênio de alta pureza, para diversas aplicações industriais, tais como síntese da amônia, reações de hidrogenação e reforma catalítica de nafta de petróleo[1]. Esse processo envolve diversas etapas, incluindo a conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água, uma reação reversível e moderadamente exotérmica[2-4]:

Em plantas industriais, essa reação remove o monóxido de carbono residual, em correntes gasosas provenientes da reforma do gás natural ou nafta de petróleo, que atua como veneno para o catalisador de síntese de amônia e diversos catalisadores metálicos, usados na hidrogenação[1,5]. Além disso, a reação contribui para o aumento da produção de hidrogênio[3,4].

O hidrogênio representa um papel importante para as refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrocrackeamento de frações de diesel, da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas e da necessidade crescente de adubos hidrogenados, tais como a uréia, em países com vocação agrícola. Além do fator econômico, o hidrogênio representa um papel relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente [6,7].

Em virtude da demanda por tecnologias cada vez mais flexíveis, que permitam processar cargas de diversas procedências, a diferentes temperaturas, existe o interesse pelo desenvolvimento de catalisadores que possam operar, com eficiência, em diferentes condições de operação. Em particular, é desejável a operação a temperaturas baixas, com a finalidade de reduzir os custos de energia, além disso, esse procedimento pode aumentar a vida útil do catalisador, pela diminuição da severidade da operação[8]. O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico[9].

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície, as altas áreas superficiais, produzidas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vem a ser de crucial

importância. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz, também de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros[10].

Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. Este método também é conhecido como síntese auto-propagante, e é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo[11]. A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos[12]. Além do mais, o método é bastante simples (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva à produtos com estrutura e composição desejadas, devido a elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água[13].

Neste contexto, essa pesquisa propõe desenvolver catalisadores do tipo espinélio NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 por reação de combustão utilizando a glicina como combustível e sua caracterização, visando sua utilização para reação de deslocamento do gás de vapor d'água em alta temperatura (WGS ou HTS).

2. Experimental

Para obtenção dos catalisadores foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth), nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) e glicina ($\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2$) todos de elevada pureza.

Para a obtenção dos catalisadores usou-se na síntese um recipiente do tipo cadinho de sílica vítrea. Os reagentes correspondentes a composição desejada (ZnFe_2O_4 e NiFe_2O_4) foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química

dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1[11]. As soluções preparadas de acordo com as composições estequiométricas foram submetidas ao aquecimento diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480°C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Os pós resultantes na estrutura de flocos porosos foram então, transferido para uma mufla pré-aquecida a 500°C, na qual permaneceram por 10 min para eliminação de voláteis que poderiam estar ainda presentes. Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de 45 µm) e submetidos a caracterização.

Os pós resultantes caracterizados por: difração de raios X em um difratômetro da Shimadzu (modelo 6000, radiação CuK) para identificação das fases formadas e também para o cálculo do tamanho de cristalito e parâmetro de rede da cela unitária. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir do alargamento do pico da reflexão basal de raios-X (d_{311}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer[14], Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff[15] Para a determinação da área superficial específica dos catalisadores utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) através da adsorção de gases em um porosímetro modelo ASAP 2000, marca Micromeritics. A análise da morfologia dos pós foi feita através de microscopia eletrônica de varredura. Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca LEO 1430VP – Carl Zeis Brasil. Os testes catalíticos exploratórios foram realizados em escala de bancada usando uma coluna: Porapak N (1ml) nas condições: pré-tratamento: 250°C a 500°C; temperatura de redução: 450°C por 2h; redução: H₂ / He (50%); fluxo H₂/He: 15mL.min⁻¹ ; reação: CO em N₂ (5% mol/mol); fluxo CO/N₂: 30mL.min⁻¹; taxa de aquecimento: 10°C.min⁻¹; razão molar H₂O/ CO: 0,3; temperatura do saturador: 62,9°C; volume do Loop: 1mL.

3. Resultados e Discussão

Zhang et al.[16] mostraram que tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a formação da fase durante o processo de síntese e que a temperatura da chama varia de material para material e é principalmente determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. A avaliação desses parâmetros é importante visto que uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e o aumento do estado de aglomeração. Estes parâmetros são importantes, pois ambos influenciam diretamente nas características finais dos pós obtidos. Porém estes parâmetros podem ser otimizados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado [17].

A Figura 1 mostra a temperatura de reação dos catalisadores em função do tempo de reação medido de 1 e 1 minuto. Podemos observar que para ambos os catalisadores a temperatura da reação cresce linearmente com pequenas variações de temperatura. Em 3 minutos de reação, dá-se início a liberação dos gases e observa-se uma elevação acentuada da viscosidade. Por volta de 4 minutos temos a temperatura de ignição, a partir daí a temperatura cresce acentuadamente até atingir a temperatura máxima de combustão. Para o catalisador ZnFe₂O₄ observa-se que a temperatura de ignição e a temperatura máxima de combustão são equivalentes e ocorreu em torno de 4 minutos de reação, enquanto para o catalisador NiFe₂O₄ observou-se um comportamento diferenciado, em torno de 4 minutos temos a temperatura de ignição, a partir de então temos um aumento acentuado de temperatura atingindo o máximo de 1080°C por volta dos 5 minutos de reação. O tempo de chama médio e a temperatura máxima da chama de combustão foram de 16 s e 573°C, e 10 s e 1080°C para os catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄, respectivamente.

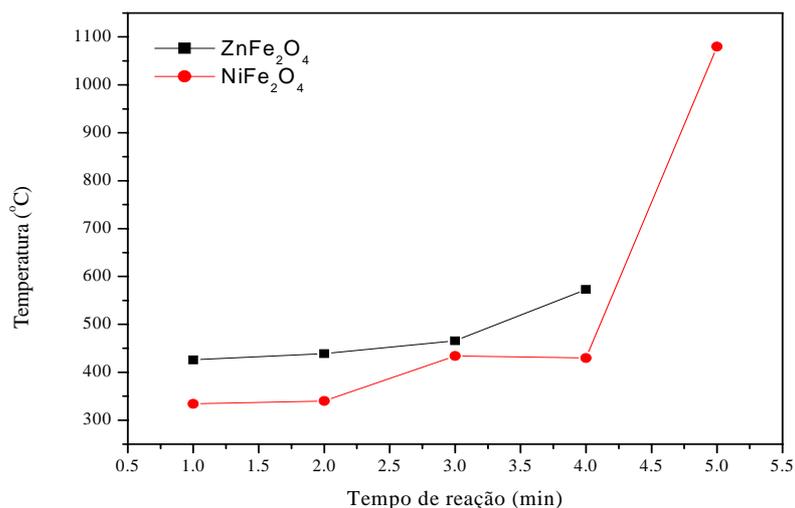


Figura 1 – Temperatura versus tempo de reação para os catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄. Por meio do difratograma da Figura 2a observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio normal ZnFe₂O₄ (JCPDF 22-1012) e traços da segunda fase (ZnO) (JCPDF 36-1451). A presença de ZnO também foi observado por Chen[18] quando sintetizou o espinélio ZnAl₂O₄ pelo método hidrotérmico utilizando uma temperatura de 185°C. Por meio da Figura 2b observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio inverso NiFe₂O₄ (JCPDF 10-0325)

e traços discreto da fase do níquel metálico (JCPDF 04-0850). Por meio dos difratogramas verificamos também que para ambos os catalisadores as linhas do espectro de difração apresentam considerável alargamento, indicando a característica nanométrica dos pós preparados. A presença da segunda fase em ambos os catalisadores mostra que a temperatura e o tempo de chama de combustão não foram suficientes para completa cristalização da fase. Isto pode ser superado por mudanças na forma de aquecimento ou aumento do teor de combustível.

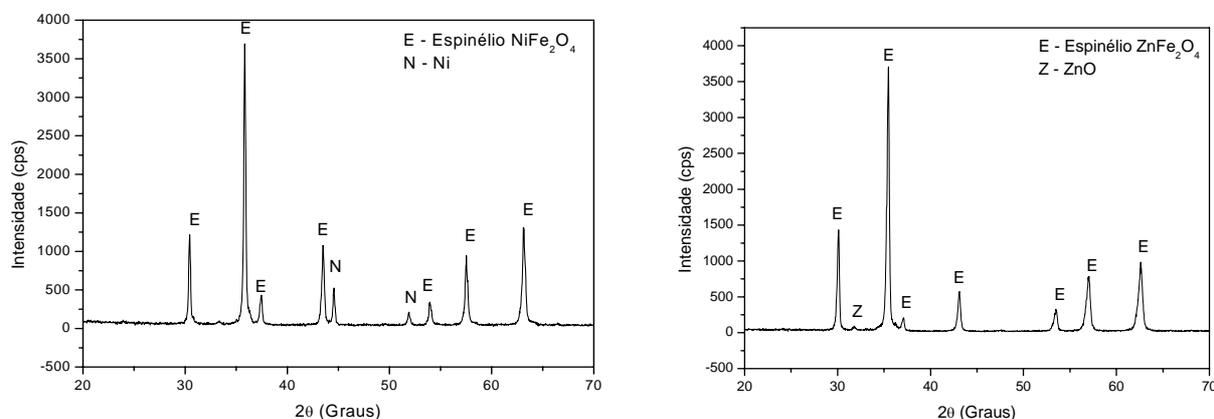


Figura 2 - Difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados por reação de combustão. (a) ZnFe₂O₄ e (b) NiFe₂O₄.

A Tabela I mostra os parâmetros estruturais determinados a partir dos dados de difração de raios-X para ambos catalisadores avaliados. Podemos observar que a maior temperatura de combustão obtida para o catalisador NiFe₂O₄ forneceu a maior cristalinidade e consequentemente maior tamanho de cristalito quando comparado com o catalisador ZnFe₂O₄. Por outro lado, observa-se que mesmo com a maior temperatura de chama de combustão o tempo de chama de 10

segundos foi muito rápido não permitindo a completa cristalização da fase espinélio e resultando assim na formação de segunda fase (níquel metálico) em maior porcentagem (8,14%), quando comparamos com a porcentagem (2,17%) da segunda fase (ZnO) apresentada para o catalisador ZnFe₂O₄ que apresentou menor temperatura de chama de combustão, porém tempo de chama de combustão maior. O Parâmetro de rede para ambos os catalisadores mostram semelhantes

aos valores teóricos, mostrando que não houve distorção na rede do espinélio cúbico. A Tabela II

apresenta os resultados de área superficial, tamanho de partícula, volume de poros e tamanho de poros.

Tabela I – Cristalinidade, parâmetro da cela unitária, a , em angstroms, tamanho médio de cristalito, microdeformação e porcentagem das fases identificadas a partir dos difratogramas de raios-X com padrão interno.

Amostra	ZnFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄
Cristalinidade (%)	84,6	92,0
Parâmetros de Rede (Angstroms)	8,3769	8,3418
Tamanho médio de cristalito (nm)	27,32	44,27
Microdeformação média (%)	0,003521	0,002280
Quantidade em peso da fase espinélio (%)	97,53	91,86
Quantidade em peso da fase secundária (%)	2,47 (ZnO)	8,14 (Ni)

Parâmetro de rede teórico para ZnFe₂O₄ (a = b = c = 8,0848 Å)
Parâmetro de rede teórico para NiFe₂O₄ (a = b = c = 8,339 Å)

Tabela II - Características do pó dos catalisadores obtidos por reação de combustão. Área superficial, tamanho de partícula, volume e tamanho de poros para os catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄.

Catalisador	Área superficial (BET) (m ² /g)	Tamanho de partículas* [nm]	Volume de Poro (cm ³ /g)	Tamanho de Poro [Å]
ZnFe ₂ O ₄	114,94	9,8	0,039	75,17
NiFe ₂ O ₄	79,43	14,07	0,062	62,98

*Calculado a partir da área superficial

Densidade teórica (ZnFe₂O₄ = 5,325 g/cm³ e NiFe₂O₄ = 5,370 g/cm³)

De acordo com a Tabela II, podemos observar que os catalisadores preparados por reação de combustão apresentaram elevados valores de área superficial e tamanho de partícula em escala nanométrica. O catalisador NiFe₂O₄ apresentou menor valor de área superficial e conseqüentemente maior tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET, quando comparado com o catalisador ZnFe₂O₄. Isto se deu em função da maior temperatura de chama máxima de combustão alcançada durante a síntese. É sabido que temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e conseqüentemente formação de pós com partículas maiores. Os dados de análise textural dos catalisadores revelam que o volume dos poros no catalisador NiFe₂O₄ é praticamente o dobro do determinado no catalisador ZnFe₂O₄. Por outro lado, o tamanho de poro não mostra variação considerável e os

diâmetros de poros observados estão na região de mesoporosidade para ambos catalisadores.

A Figura 3 mostra a morfologia dos pós dos catalisadores preparados por reação de combustão usando a glicina como combustível.

Por meio das micrografias observadas na Figura 2b e d, verificamos claramente que para ambos o catalisadores apresentam a formação de aglomerados moles (constituídos por forças fracas de Van de Waals) formados por nanopartículas característicos da morfologia típica de ferritas. Estes aglomerados apresentam aspecto frágil, ou seja, de fácil desaglomeração. Comparando as micrografias da Figura 3a e c observamos que o catalisador NiFe₂O₄ mostra aglomerados com morfologia relativamente mais densos e com distribuição mais larga que a morfologia dos aglomerados observados para o catalisador ZnFe₂O₄.

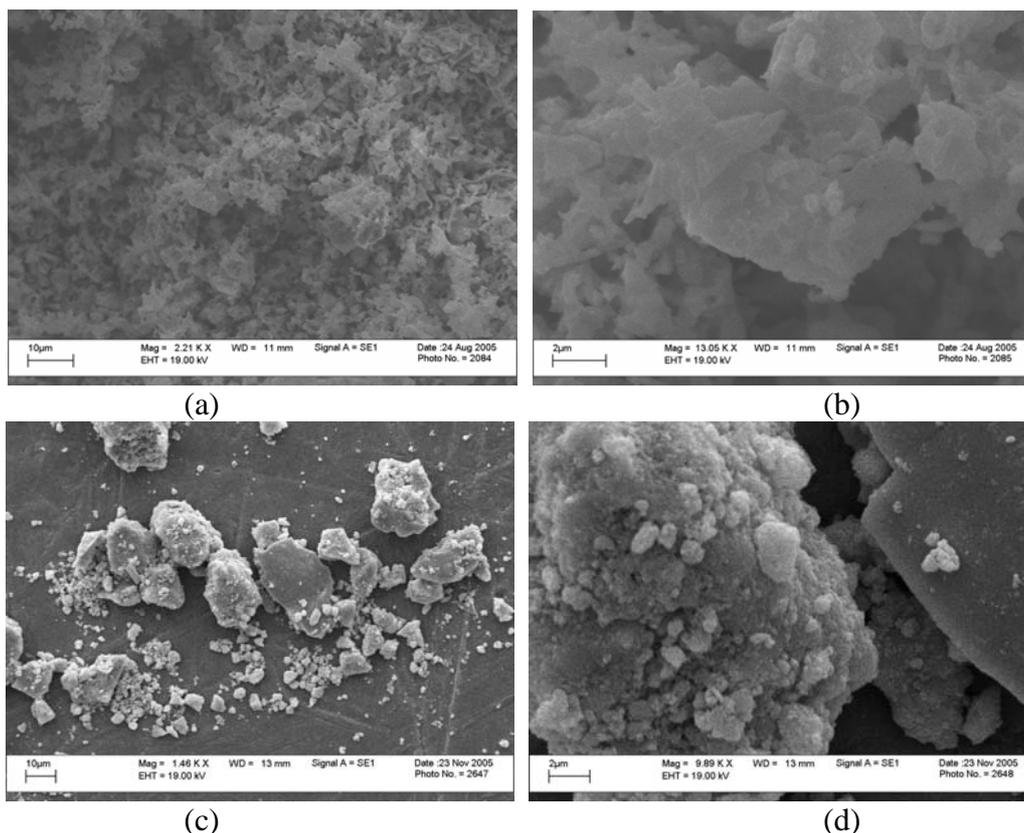


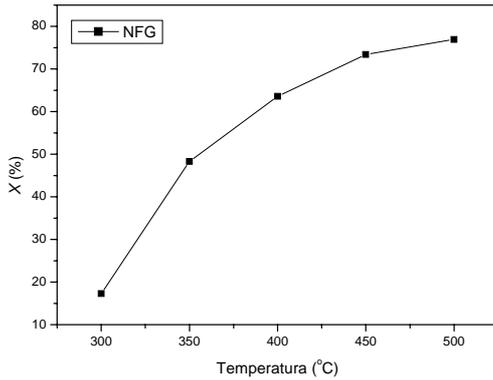
Figura 3 – Morfologia dos pós dos catalisadores preparados por reação de combustão. (a) $ZnFe_2O_4$ escala $10\mu m$, (b) $ZnFe_2O_4$ escala $2\mu m$, (c) $NiFe_2O_4$ escala $10\mu m$ e (d) $NiFe_2O_4$ escala $2\mu m$.

A conversão de CO/CO_2 e conseqüentemente a atividade catalítica das amostras foram avaliadas por reação de deslocamento de gás d' água (WGS) a altas temperatura, faixa de temperatura entre $300^\circ C$ a $500^\circ C$. A Tabela III mostra a conversão Co/CO_2 ($X\%$) e a

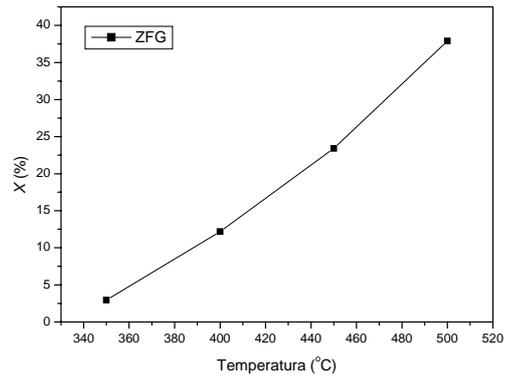
atividade catalítica para os catalisadores $ZnFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$. A partir desta tabela foram construídos os gráficos das Figuras 4 e 5 a seguir.

Tabela III – Conversão CO/CO_2 ($X\%$) e Atividade Catalítica (α mmol/g.h)

Temperatura	$X\% ZnFe_2O_4$	$X\% NiFe_2O_4$	$\alpha ZnFe_2O_4$	$\alpha NiFe_2O_4$
300	-	17,3	-	9,38
350	2,95	48,3	1,62	26,2
400	12,2	63,6	6,70	34,5
450	23,4	73,4	12,8	39,8
500	37,9	76,9	20,8	41,7



(a)

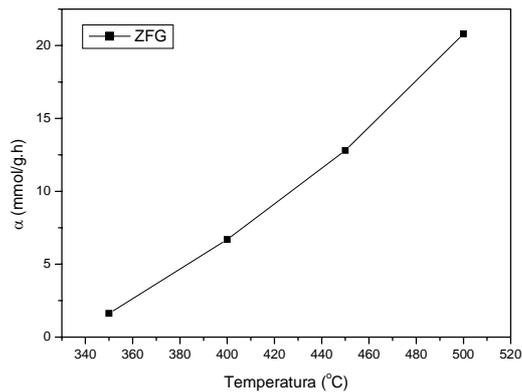


(b)

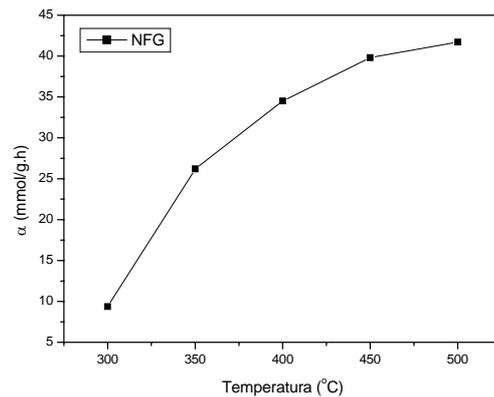
Figura 4 – Gráfico de conversão CO/CO₂ versus temperatura (°C) para os catalisadores ZnFe₂O₄ (a) e NiFe₂O₄ (b).

Podemos observar que o catalisador ZnFe₂O₄ só é ativo a partir de 350°C e mesmo assim a atividade catalítica é muito baixa. Para esta mesma temperatura o catalisador NiFe₂O₄ apresenta aproximadamente 93% de atividade superior ao ZnFe₂O₄. Para as demais faixas

de temperatura observa-se atividade catalítica sempre superior para o catalisador NiFe₂O₄.



(a)



(b)

Figura 5 – Gráfico da Atividade catalítica versus temperatura (°C) para os catalisadores ZnFe₂O₄ (a) e NiFe₂O₄ (b).

O catalisador NiFe₂O₄ foi mais ativo que o catalisador ZnFe₂O₄ analisado, pois além de promover a conversão de CO/CO₂ em temperaturas mais baixas foi o que apresentou maior rendimento de reação, numa faixa de temperatura maior de 300°C a 450°C.

4. Conclusões

Catalisadores do tipo ferrita de níquel e de zinco são ativos na reação de deslocamento do gás d'água. A ferrita de níquel, NiFe₂O₄, apresenta o melhor desempenho catalítico. A obtenção das fases cristalinas cúbicas dos catalisadores normais ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄ são conseguidas com sucesso através da reação por combustão. O tempo de combustão é um parâmetro

que indica uma tendência a formação de cristais maiores ou menores.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Rede de Catalise Norte/Nordeste – RECAT e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Campbell, J. S.; Craven, P.; Young, P. W.; Catalyst Handbook, Wolfe Scientific Books: London, 1970, p. 97.

- [2] Nielsen, A.; Bohlbro, H.; An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, Gjellerup Forlag: Copenhagen, 1967, p. 221.
- [3] Bohlbro, H.; Investigation on the Kinetics of the Conversions of Carbon Monoxide with Water Vapor over Iron Oxide based Catalysts, 2nd ed., The Haldor Topsoe Research Laboratory: Copenhagen, 1960, p. 6.
- [4] Twigg, M. V.; Lloyd, L.; Ridler, D. E.; Catalyst Handbook, Manson Publishing Ltda: London, 1996, p. 283.
- [5] Newsome, E.; David, S.; Catal. Rev.- Sci. Eng. 1980, 21, 275.
- [6] Rostrup-Nielsen, J.R., Aspects of CO₂ Reforming of Methane, in Natural Gas Conversion II, Curry-Hyde, H.E. and Howe, R.F., Elsevier (ed), p. 25, 1994.
- [7] 7. Armor, J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂, Appl. Catal. A.: General 176 (1999) 159.
- [8] Sousa, A.O.; Santos, T.S.M. e Rangel, M.C.; XV Simpósio Iberoamericano de Catálise, 1996.
- [9] Souza, M.M.V.M., Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.
- [10] Costa, A.C.F.M.; Tortella, E.; Morelli, M.R. e Kiminami, R.H.G. A, J. Master. Syn. Proc., 86-92, 2002.
- [11] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V.; A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. Combustion and Flame, 40, 71-79, 1981.
- [12] Barros, B. S.; Costa, A. C. F. M.; Vieira, L. G.; Síntese por reação de combustão, caracterização e propriedades luminescentes do aluminato de zinco (ZnAl₂O₂) dopado com íons terras raras Eu³⁺ e Tb³⁺. Campina Grande, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFCG. Dissertação de Mestrado. 2005.
- [13] Kiminami, R. H. G. A.; Folz, D. C. and Clarck, D. E.; Microwave synthesis of alumina powders. Ceramic Bulletin, 70, N^o 3, 63-67, 2000.
- [14] Kungl, H.; Alexander, L.; in "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.
- [15] Louer, D.; Roisnel, T.; Dicvol91 For Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [16] Zhang, Y.; Stangle, Y, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, J. Mater. Res. 9 (1994) 1997-2004.
- [17] Costa, A. C. F. M.; Diniz, A. P.; Gama, L.; Morelli, M. R. and Kiminami, R. H. G. A. J. Metast. and Nanocrist. Materials, 20-21 (2004) 582
- [18] Chen, Z.; Shi, E.; Zheng, Y.; Li, W.; Wu, N.; Zhong, W. Materials Letters 56 (2002) 601