

Síntese via reação de combustão de catalisadores de NiAl_2O_4 para a reação de deslocamento de vapor d'água

P. T. A. Santos^{1*}, N. L. Freitas¹, L. Gama¹, A. A. de Jesus², H. M. C. Andrade², A. C. F. M. Costa¹

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; CEP 40170-290, Salvador - BA

(Recebido em 02/10/2006; revisado em 19/10/2006; aceito em 16/11/2006)

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

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar o catalisador de NiAl_2O_4 via reação de combustão utilizando diferentes combustíveis: uréia e glicina visando sua aplicação na reação de deslocamento do vapor d'água (WGSR), promovendo a purificação do metano pela eliminação do monóxido de carbono. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores de acordo com os conceitos da química dos propelentes, utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. A temperatura máxima e o tempo de chama médio foram verificados. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), área superficial e isotermas de adsorção/dessorção por meio do método de adsorção de nitrogênio (BET), análise granulométrica por difração a laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e atividade catalítica.

Palavras-chave: Nanopartículas; catalisador; reação de combustão.

Abstract:

The objective of this work is to synthesize and to characterize NiAl_2O_4 catalyst produced by combustion reaction and using different fuels: urea and glycine. These catalyst is applied to displacement of the water gas shift reaction (WGSR), promoting the purification of the methane by the elimination of the carbon monoxide. The initial solution composition was based on the total valence of the reagents according to chemical concepts of the propellant and using a vitreous silica basin. The average flame temperature and time of were verified. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), FTIR, specific surface area and adsorption/desorption isotherms by means of the nitrogen adsorption method (BET), scanning electron microscopy (SEM), particle size measurement by laser diffraction and catalytic activity.

Keywords: Nanoparticles; catalyst; combustion reaction.

* E-mail do autor: patyquimica@hotmail.com (P. T. A. Santos)

1. Introdução

Os aluminatos de níquel (NiAl_2O_4) são óxidos com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 que consiste de um arranjo de empacotamento fechado cfc de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalograficamente não equivalentes tetraédricos (A) e octaédricos (B), onde A e B são íons bivalentes e trivalentes, respectivamente [1-4]. Este material é muito utilizado como material de alta temperatura [4], catalisadores [5], suportes catalíticos [6], camadas ópticas [6, 7], e como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos [8, 9]. O aluminato de níquel NiAl_2O_4 é um espinélio que se enquadra na categoria de espinélio normal com átomos de alumínio ocupando as posições octaédricas e o níquel ocupando as posições tetraédricas. O NiAl_2O_4 atua como suporte catalítico devido sua grande estabilidade e inércia química. Áreas superficiais em torno de 10-15 m^2/g podem ser obtidas por soluções aquosas de citratos metálicos e subsequentemente calcinação [10]. Entretanto, é evidente que valores de área superficial mais elevada são necessários para que o NiAl_2O_4 possa ser utilizado em sistemas catalíticos.

A reação de deslocamento de vapor d'água ("water gas shift reaction", WGS) é largamente utilizada em escala industrial com a finalidade de aumentar o rendimento de H_2 e promover a conversão de CO a CO_2 . Esta reação também é utilizada na produção de H_2 para as células a combustível.

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 [11,12].

Neste contexto, essa pesquisa descreve o desenvolvimento de catalisadores nanométricos via reação de combustão do tipo espinélio NiAl_2O_4 , utilizando dois tipos de combustível: uréia (NAU) e glicina (NAG). Foi realizada a caracterização destes catalisadores obtidos, visando sua utilização para reação de deslocamento de vapor d'água em alta temperatura (WGS ou HTS).

2. Materiais e métodos

Para obtenção dos catalisadores foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(Merck), nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), glicina $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2$ (ALDRICH) e uréia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ALDRICH) todos de elevada pureza.

Para a obtenção dos catalisadores usou-se na síntese um recipiente do tipo cadinho de sílica vítrea. Os reagentes correspondentes à composição desejada (NiAl_2O_4) foram adicionados 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 [13]. As soluções preparadas de acordo com as composições estequiométricas foram submetidas ao aquecimento diretamente em uma 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 ainda estar presentes. Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira de malha 325 (abertura de $45 \mu\text{m}$) e submetidos a caracterização.

Os pós resultantes foram caracterizados por: difração de raios X em um difratômetro da Shimadzu (modelo 6000, radiação CuK) para identificação das fases formadas, cálculo do tamanho de cristalito e parâmetro de rede da cela unitária. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de difração (d_{111}), (d_{311}), (d_{220}), (d_{400}) (d_{104}), (d_{012}), (d_{551}), (d_{006}) e (d_{440}) corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [13]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [14]. Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 2000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 e 16 cm^{-1} varreduras. Para a determinação da área superficial específica dos catalisadores utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) por meio da adsorção de gases em um porosímetro modelo ASAP 2000, marca Micromeritics. A análise da morfologia dos pós foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca LEO 1430VP – Carl Zeis Brasil. A distribuição do tamanho de aglomerados foi determinada por meio de um equipamento da marca CILAS 1064L. Testes catalíticos exploratórios foram

realizados em um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica - CG 35, em escala de bancada usando uma coluna: Porapak N (1ml) nas condições: pré-tratamento: H_2/N_2 (40% mol mol H_2) com fluxo de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permanecendo a 450°C por 2h. Usou-se uma mistura CO/N_2 (5% mol mol de CO) para a reação de fluxo $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão molar H_2O/CO igual a 0,3.

3. Resultados e Discussão

Zhang et al [15] 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

crystalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e consequentemente 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 para as reações de combustão [16].

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 tempo.

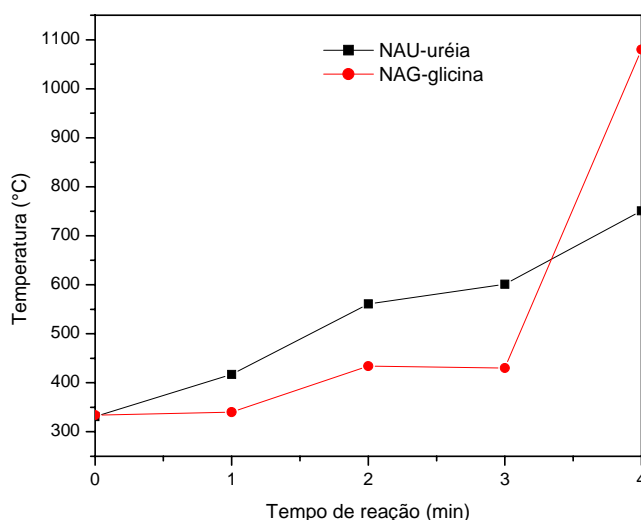


Figura 1 - Temperatura versus tempo de reação para o catalisador NAG e NAU obtidos por reação de combustão.

Experimentalmente observou-se um leve aumento da temperatura entre 1 a 2 minutos de reação. Em torno de 2 minutos de reação a temperatura permanece quase inalterada até 3 minutos, onde inicia-se a liberação dos gases. Após 3 minutos de reação observam-se uma elevação acentuada da viscosidade para ambos os catalisadores. Em 4 minutos temos a temperatura máxima de combustão. O tempo de chama médio e a temperatura máxima de chama de combustão foram de 32 s e 751°C , e 10 s e 1080°C para os catalisadores NAU (utilizando uréia como combustível) e NAG (utilizando glicina como combustível), respectivamente. A uréia ($CO(NH_2)_2$) e a glicina

(NH_2CH_2COOH) são combustíveis que atuam como agente redutor. Porém se compararmos as estruturas dos combustíveis vemos que a uréia possui um nitrogênio a mais do que a glicina. Em reações de combustão a quantidade de combustível é calculada pela estequiometria da reação. Segundo Hwang et al [17], a utilização da glicina como combustível em excesso ($\Psi > 1$, existe deficiência de oxigênio) em reações de combustão para obtenção de pós de ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, a reação requer uma maior captura de oxigênio do meio para a combustão ocorrer, levando a mais baixa temperatura da reação.

Por outro lado, para a deficiência desse combustível, $\Psi < 1$, (existe um excesso de oxigênio na mistura), neste caso, a reação não precisa capturar o oxigênio da atmosfera, gerando maiores temperaturas da reação. Para a uréia acontece o contrário: quando se tem excesso de combustível temos alta temperatura e conseqüentemente na deficiência de combustível temos menor temperatura. Outro fator importante é que essa temperatura de reação pode ser influenciada pela valência do combustível. Assim, a temperatura máxima atingida pelo catalisador utilizando glicina foi maior em relação ao catalisador utilizando uréia, devido a

valência da glicina ser +9 que é maior em relação a valência da uréia que é +6. Segundo Segadães et al [18], o uso da uréia em relação a outros combustíveis, tais como a glicina, carbohidrazina, ácido oxálico, etc é mais viável visto sua menor valência fornecer menores temperaturas de combustão, o que permite a obtenção de pós menos aglomerados e como menor tamanho de partícula, gerando assim, elevadas áreas superficiais.

A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho dos pós dos catalisadores NAG e NAU obtidos por reação de combustão, na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} .

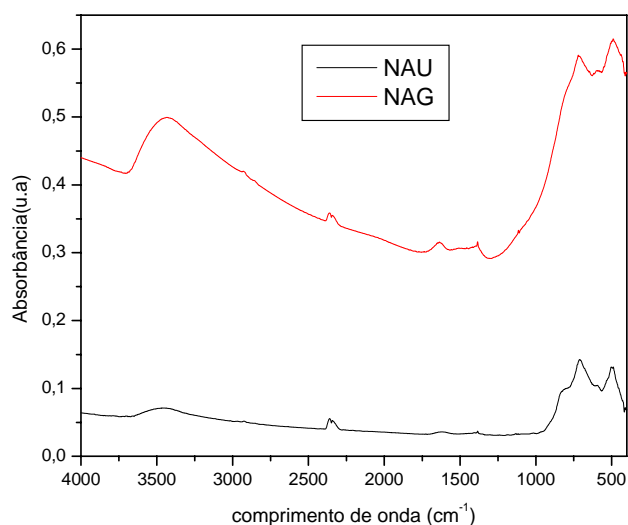


Figura 2 - Espectro na Região do Infra Vermelho para catalisadores NAG (utilizando glicina como combustível) e NAU (utilizando uréia como combustível).

De acordo com o espectro podemos observar duas bandas de absorção abaixo de 1000cm^{-1} que são características de um espinélio. Observa-se uma banda de absorção ν_1 localizada na faixa de 722cm^{-1} que é atribuída às vibrações de estiramento de Al – O coordenado tetraedricamente, e a banda ν_2 localizada na

faixa de 485cm^{-1} corresponde as vibrações de estiramento do Ni – O coordenado octaedricamente. Há a presença de bandas de H_2O , sendo mais intensa para o catalisador NAG. A seguir, a Figura 3 mostra os difratogramas de raios-X para os catalisadores NAG e NAU, sintetizados por reação de combustão.

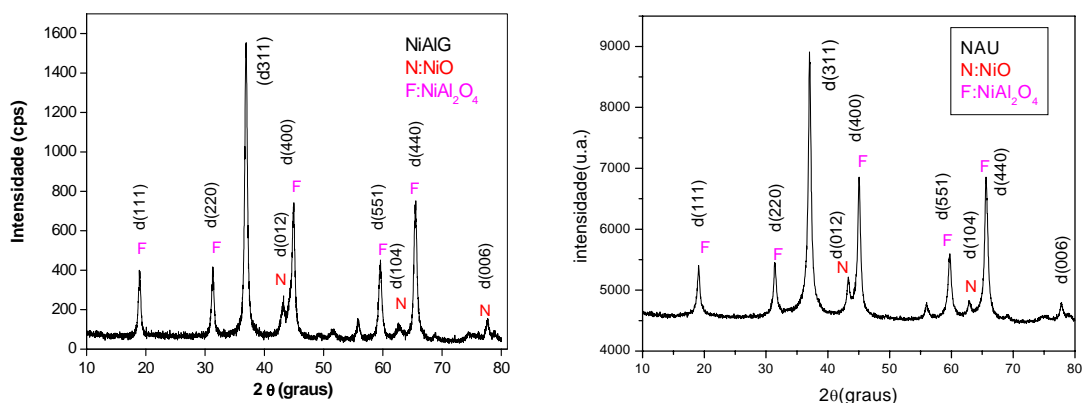


Figura 3 - Difratogramas de raios-X para os catalisadores sintetizados por reação de combustão (a) NAG e (b) NAU.

As Figuras 3a e 3b mostram os difratogramas de raios-X dos catalisadores NAG e NAU. Para ambos os catalisadores observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio inverso NiAl_2O_4 evidenciado (10-0339). 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. Observou-se também, que para ambos os catalisadores houve a presença de uma segunda fase de NiO (44-1159) o que leva a dizer que a temperatura e o tempo de chama de combustão não foi suficiente para completa cristalização da fase.

A Tabela I apresenta os resultados do tamanho dos cristalitos e parâmetros de rede determinados a partir dos difratogramas de raios-X dos catalisadores NAG e NAU sintetizados por reação de combustão.

Tabela I – Tamanho de cristalito e parâmetro de rede calculada a partir dos difratogramas de raios-X.

Sistema	Tamanho de Cristalitos** [nm]	Parâmetro de Rede Experimental (a=b=c= Å)	Parâmetro de Rede Padrão (a=b=c= Å)
NAG	21,86	8,0495	8,048*
NAU	15,5	8,0349	8,048*

$\text{NiAl}_2\text{O}_4 \Rightarrow$ PCPD Card Files No. 10-0339 (a=b=c= 8,048 Å);

** Calculado a partir da difração de raios x.

A Tabela 1 mostra os dados estruturais calculados a partir dos dados de difração de raios-x para ambos catalisadores avaliados. Podemos observar que os catalisadores apresentaram tamanho de cristalito em escala nanométrica. Porém, observou-se que o catalisador NAG apresentou um maior tamanho de cristalito quando comparado ao catalisador NAU. Isto pode ser atribuído à temperatura máxima de combustão

atingida pelo catalisador NAG que foi superior à temperatura máxima alcançada pelo catalisador NAU.

O Parâmetro de rede para ambos os catalisadores preparados com combustíveis diferentes mostram um aumento discreto para o catalisador NAG e, uma redução para o catalisador NAU.

A Tabela II mostra as características dos pós dos catalisadores sintetizados por reação de combustão.

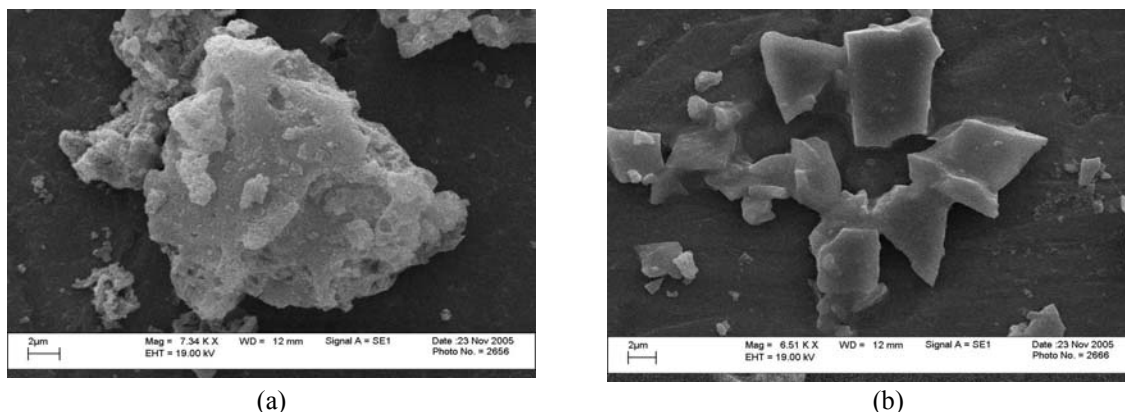
Tabela II - Características dos pós dos catalisadores obtidos por reação de combustão. Área superficial, volume e tamanho de poros para os catalisadores NiAl_2O_4 utilizando uréia e glicina como combustíveis.

Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho de partículas (nm)	V_p^a ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p^a (nm)
NiAl_2O_4 glicina	24,2	54,94	0,088	19,5
NiAl_2O_4 uréia	88	15,1	0,05	2,5

De acordo com a Tabela II, podemos observar que os pós obtidos apresentaram elevados valores de área superficial. O catalisador NAU apresentou menor valor de área superficial, conseqüentemente maior tamanho de partícula calculado pelo dados de BET, quando comparado com o catalisador NAG. 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. Para os dados de análise

textural do catalisador NAG, podemos observar que o volume de poros apresenta um aumento em relação ao catalisador NAU e, que o tamanho de poros para o catalisador NAG apresenta um aumento elevado em relação os catalisador NAU, portanto esses catalisadores são considerados constituídos por mesoporos.

A Figura 4 mostra a morfologia dos pós dos catalisadores NAG e NAU sintetizados por reação de combustão.



(a)

(b)

Figura 4 - Morfologia dos pós dos catalisadores preparados por reação de combustão. (a) NAG escala 2 μ m, (b) NAU escala 2 μ m.

Por meio das micrografias observadas na Figura 4a e b, verificamos que os pós de ambos os catalisadores apresentam a formação de aglomerados com características moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals) formados por nanopartículas características da morfologia típica de espinélio. Estes aglomerados apresentam aspecto frágil, ou seja, de fácil desaglomeração. Podemos observar que o catalisador com glicina é formado por aglomerados maiores, fofos, porém de aspecto frágil, enquanto que o catalisador com uréia apresenta aglomerados pequenos, de formas

irregulares, de aspecto rígido, com um maior estado de aglomeração.

A Figura 5 apresenta os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função da massa cumulativa para os pós de NiAl_2O_4 nas composições NAU e NAG, obtidos por meio do método de síntese de combustão. Os pós preparados pelas composições NAU e NAG, resultam em aglomerados com diâmetro mediano de 33,25 e 10,28 μ m respectivamente.

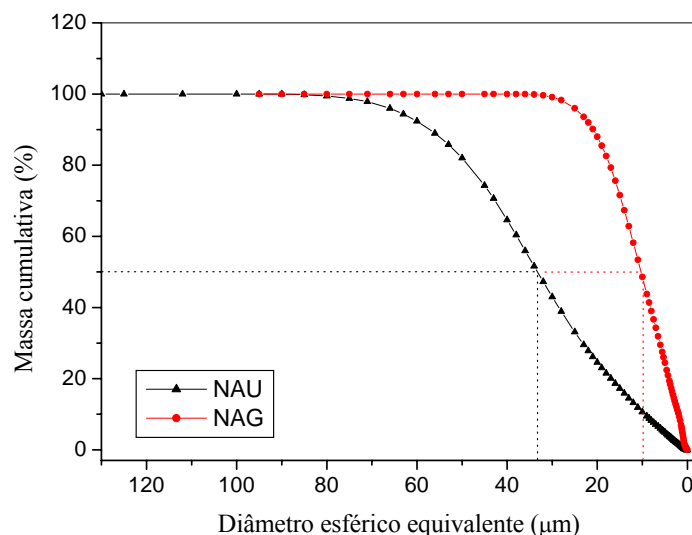


Figura 5 - Análise Granulométrica dos catalisadores NAG e NAU obtidos por reação de combustão.

Por meio da Figura 5, observa-se que os pós obtidos para as composições estudadas apresentam uma distribuição de tamanho de aglomerados larga. A composição NAU produz pós com maior estado de aglomeração das partículas quando comparado com a composição NAG, visto que a maior temperatura de

combustão fornece maior força motriz para o crescimento das partículas e o aumento do estado de aglomeração portanto, a composição NAU as partículas são mais finas devido à menor temperatura de combustão alcançada durante a síntese. Porém, para ambas as composições, os aglomerados formados

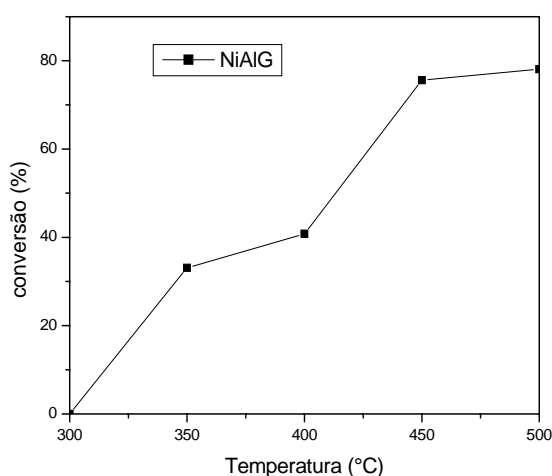
foram de características moles (fácil desaglomeração, aglomerados constituídos por força de Van der Waals).

A conversão de CO/CO₂ e conseqüentemente a atividade catalítica dos catalisadores preparados usando uréia e glicina como combustíveis foram avaliadas por reação de deslocamento de gás d' água (WGSR) a alta

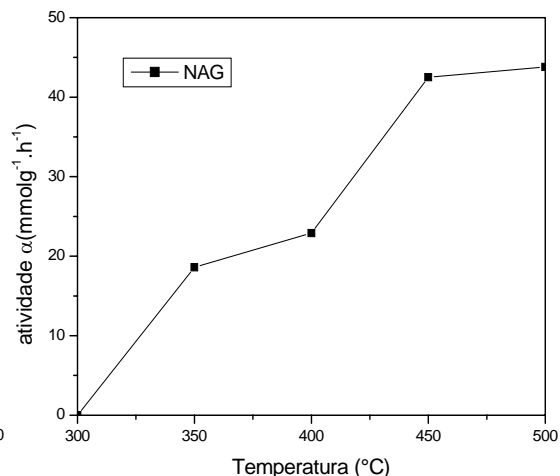
temperatura, faixa de temperatura entre 300°C a 500°C. A Tabela III mostra a conversão CO/CO₂ e atividade catalítica para o catalisador NAG. A partir desta tabela foram construídos os gráficos da Figura 6 a seguir.

Tabela III - Conversão de CO/CO₂ e atividade catalítica para o catalisador NAG obtidos por reação de combustão.

Temperatura	$\chi^0\%$ NAG	α NAG
300	0	0
350	33,1	18,6
400	40,8	22,9
450	75,6	42,5
500	78,1	43,8



(a)



(b)

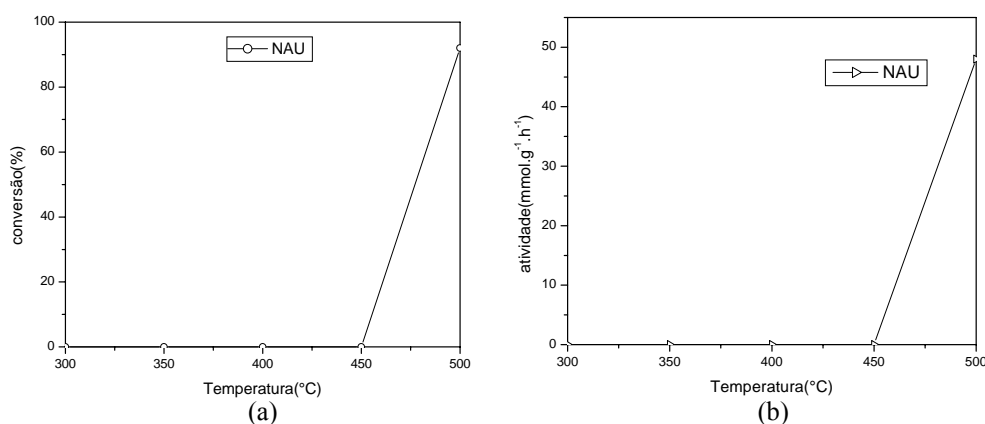
Figura 6 - (a) Gráfico de conversão de CO/CO₂ e (b) atividade catalítica para o catalisador NAG obtidos por reação de combustão.

O catalisador NAG é ativo a partir da temperatura de 350°C, havendo uma conversão de 33,1% de CO/CO₂ e uma atividade catalítica de 18,6 mmol.g⁻¹.h⁻¹. Na temperatura de 500°C há uma conversão de 78,1% de CO/CO₂ e uma atividade de 43,8 mmol.g⁻¹.h⁻¹. A

Tabela IV mostra a conversão de CO/CO₂ e atividade catalítica para o catalisador NAU sintetizado por reação de combustão. A partir desta tabela foi construído os gráficos da figura 7.

Tabela IV - Conversão de CO/CO₂ e atividade catalítica para o catalisador NAU obtido por reação de combustão.

Temperatura	$\chi^0\%$ NAU	α NAU
300	0	0
350	0	0
400	0	0
450	0	0
500	92	48

Figura 7 - (a) Gráfico de conversão de CO/CO₂ e (b) atividade catalítica para o catalisador NAU obtidos por reação de combustão.

O catalisador NAU não apresentou conversões nas temperaturas investigadas, com exceto na temperatura de 500°C que obteve uma conversão elevada de 92%. Para a atividade catalítica observou-se que o catalisador só é ativo a temperatura de 500°C com atividade de 48 mmol.g⁻¹.h⁻¹.

O catalisador NAU foi mais ativo que o catalisador NAG, pois além de promover a conversão de CO/CO₂ mais alta foi o que apresentou maior atividade catalítica, em toda faixa de temperatura.

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, temos as seguintes conclusões:

- O catalisador NAU resultou em maior tempo e menor temperatura máxima da chama de combustão, quando comparado ao catalisador NAG.
- Os difratogramas de raios-X revelaram a presença da fase majoritária cúbica do espinélio inverso do aluminato de níquel e traços de segunda fase

identificada como NiO para ambos os catalisadores.

- O tamanho de cristal foi de 15,5 e 21,86 nm para os catalisadores NAU e NAG, respectivamente.
- Os difratogramas de raios-X para ambos os catalisadores apresentaram maior alargamento dos picos de reflexões basais, indicando a característica mais nanométrica deste catalisador.
- O catalisador NAG apresentou maior área superficial, consequentemente menor tamanho de partículas quando comparados com o catalisador NAU.
- O catalisador NAG, preparado usando a glicina resultou em um maior tamanho de aglomerado, mas de aspecto mais frágil quando comparado com o catalisador preparado com a uréia.
- Na faixa de temperatura em que a reação é conduzida industrialmente (340 a 530°C) os dois catalisadores apresentam alta atividade, sendo, portanto promissores para produção ou purificação de hidrogênio. O catalisador NAU, apresentou

melhor desempenho catalítico a temperatura de 500°C.

Referências

- [1] Sampath, S. K.; J. F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.* 3 (1998) 649.
- [2] Costa, A.C. F. M.; E. Tortella; M. R Morelli, e R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Syn. Proc.* (2002) 86-92.
- [3] Costa, A. C. F. M.; E. Tortella; M. J. Kaufman; M. R Morelli e R. H. G. A. Kiminami, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 1-4.
- [4] Phani, R.; M. Passacantando; S. Santucci, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 66-71.
- [5] Hetting, G. F.; H. worl; H. H. Weiter; Z., *Anorg. Allg. Chem.* 283 (1956) 207.
- [6] Marion, M. C.; E. Garbowski; M. Primet, *J. Chem. Soc.*, Faraday Trans. 11 (1991) 1795.
- [7] Fumo, D. A.; M. R. Morelli; A. M. Segadães, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1243.
- [8] Chen, Z.; E. Shi; Y. Zhing, *Mater. Lett.* 56 (2002) 601-605.
- [9] Toledo, J. A.; M. A. Valenzuela, p. Bosch, H. Armendáriz, A. Montoya, *Appl. Catal. A: General* 198 (2000) 235-245.
- [10] Areal, C. O.; M. P. Mentrut; A. J. L. Lopez; J. B. Parra. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (2001) 253 – 258.
- [11] 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.
- [12] Armor, J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Appl. Catal. A: General* 176 (1999) 159.
- [13] 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.
- [14] Kungl, H.; L. Alexander; in “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.
- [15] Zhang, Y.; Y. G. C. Stangle, Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, *J. Mater. Res.* v. 9 (1994) 1997-2004.
- [16] Costa, A. C. F. M.; A. P. Diniz; L. Gama; M. R. Morelli and, R. H. G. A. Kiminami. *J. Metast. and Nanocryst. Materials*, 20-21 (2004) 582.
- [17] Hwang, C.-C.; J.-S. Tsai; T.-H. Huang; C.-H. Peng; S.-Y. Chen, Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance value. *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 382-389.
- [18] Segadães, A.M.; M.R. Morelli; R.G.A. Kiminami. Combustion synthesis of aluminium titanate. *J. of European Ceramic Society*, v.18, n.7, p.771-781,1988.