

Influência do processo de moagem na estrutura e morfologia de $ZnAl_2O_4$ e no desempenho catalítico na reação de transesterificação metílica do óleo de soja

A. C. Feitosa^{1*}, B. B. Dantas¹, A. Santana¹, D. B. Costa², A. C. M. F. Costa¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – PB.

²Departamento de Química – Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL.

(Recebido em 17/05/2012; revisado em 12/07/2012; aceito em 03/12/2012)

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

Resumo:

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da moagem sobre a estrutura, morfologia do $ZnAl_2O_4$ sintetizado por reação de combustão e avaliar o desempenho na conversão catalítica durante a transesterificação metílica do óleo de soja. O $ZnAl_2O_4$ foi inicialmente sintetizado por reação de combustão sob aquecimento em resistência elétrica em bateladas e em seguida separado alíquotas para moagem nos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, determinação da distribuição de tamanho de partículas, análise textural e submetidos a testes catalíticos de bancada. Os resultados mostraram que a moagem promoveu mudança na distribuição dos tamanhos dos aglomerados e nas características texturais das amostras. A reação de transesterificação em biodiesel foi conduzida à temperatura de 160°C durante 1 hora com a proporção molar 1:6 óleo/metanol, utilizando 1% de catalisador em relação à massa de óleo de soja. Os resultados de cromatografia mostraram que amostra moída durante 30 minutos apresentou o melhor desempenho na conversão em biodiesel.

Palavras-chave: Aluminato; moagem; biodiesel; espinélio.

Abstract:

This work aimed to evaluate the effect of milling time over the structure and morphology of $ZnAl_2O_4$, synthesized by combustion reaction, and study the effect of milled samples over the methyl transesterification reaction of soy bean oil. $ZnAl_2O_4$ was synthesizing, by means combustion reaction, using a electrical resistance plate. The powder was milled over 15, 30, 45 and 60 minutes and the samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron micrograph, particle size distribution and N_2 adsorption isotherms. Milling process promoted changes over the agglomerate size and textural characteristics of the samples. Catalytic tests were conducted at 160°C, with 1% of catalyst, with molar ratio oil:methanol of 1:6 and reaction time of 1 hour. According the results, the sample milled over 30 minutes showed the highest conversion.

Keywords: Aluminate; milling; biofuel; spinel.

1. Introdução

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é um óxido com estrutura típica do espinélio normal AB_2O_4 . Este material tem um arranjo cristalográfico de empacotamento fechado com estrutura cúbica de face centrada e grupo de simetria espacial $Fd\bar{3}m$ [1]. A literatura especializada tem relatado a versatilidade do uso do aluminato de zinco em diversos sistemas como suporte de complexos de ródio para a hidroformilação e hidrogenação do 1-hexeno [1], na acetilação eficiente de várias aminas, álcoois e fenóis [2], redução do teor de enxofre na gasolina [3] e na combustão de fuligem [4]. Em todos estes processos os resultados indicaram o uso deste material como um catalisador heterogêneo

promissor devido principalmente a sua estabilidade térmica e química.

Assim, estudos de obtenção do aluminato de zinco por diversos métodos de síntese têm sido realizados visando a obtenção deste material com partículas de tamanho nanométrico, elevada área superficial, tamanho e volume de poros controlados de forma a se obter micro e mesoporosidade. Entre os métodos de síntese mais citados temos: síntese hidrotérmica [1], coprecipitação [5], método Pechini [6], sol-gel [7] e reação de combustão [8].

Do ponto de vista de produção em bateladas, ou seja, produção em escala piloto em laboratório, e com relação a simplicidade, praticidade e rapidez de obtenção do produto, a técnica de reação por combustão tem se mostrado promissora e vantajosa frente aos outros métodos. A reação de combustão

*Email: alexcaval2@hotmail.com (A. C. Feitosa)

é uma técnica autossustentável, as reações ocorrem em curto tempo, possibilita alta homogeneidade química entre os reagentes e trabalha com reagentes e equipamentos de baixo preço, o que torna a técnica economicamente viável [8]. Por outro lado, apesar de todas as vantagens está técnica, assim como as demais, possibilitam a formação de agregados e/ou aglomerados devido a produção de nanopartículas.

A formação de aglomerados friáveis (de fácil desaglomeração) não é inconveniente para este processo. Porém a formação de aglomerados duros e/ou agregados reduz a área de superfície, o que altera o tipo e o volume de poros interpartícula. Assim, o processo de moagem possibilita a diminuição do tamanho dos aglomerados e/ou agregados, podendo se efetivo na desaglomeração das partículas e/ou na maior uniformidade dos aglomerados e/ou agregados, o que leva a um aumento da área superficial específica.

Na catálise, uma elevada área superficial acarreta uma maior interação na interface catalisador/reagentes promovendo uma maior efetividade na ação catalítica [9]. A literatura especializada relata a utilização do processo de moagem em sistemas catalíticos, para melhorar o desempenho das características eletroquímicas de suportes catalíticos a base de carbono mesoporoso em células de combustíveis [10], na preparação de nanotubos de carbono para adsorção de hidrogênio [11]. Assim, o presente trabalho tem como finalidade estudar o processo de moagem em amostras de $ZnAl_2O_4$ sintetizadas por reação de combustão e avaliar sua influência sobre a estrutura, morfologia e conversão catalítica das amostras no processo de transesterificação metilica do óleo de soja em biodiesel.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados nitrato de zinco (Vetec, P.A.), nitrato de alumínio (Vetec, P.A.) e ureia (Vetec, P.A.) para a síntese do $ZnAl_2O_4$ via reação de combustão. Para o processo de moagem foram utilizados o $ZnAl_2O_4$ sintetizado, dispersante a base de metacrilato de amônio (Miracema-Nuodex, Liosperse®511), álcool polivinílico (Vetec, P.S.), água destilada e esferas de alumina.

2.1. Síntese do $ZnAl_2O_4$

Inicialmente os nitratos metálicos de zinco e alumínio (agentes oxidantes) foram pesados e misturados ao combustível ureia (agente redutor), em proporções estequiométricas de modo a formar uma solução redox. A estequiometria foi definida com base na valência total dos reagentes oxidantes utilizando como agentes oxidantes os nitratos de alumínio e de zinco e a ureia como agente redutor, obedecendo às proporções determinadas na teoria dos propelentes e explosivos [12]. A síntese de combustão foi realizada sob aquecimento em resistência elétrica.

2.2. Moagem do $ZnAl_2O_4$

Depois de sintetizada a amostra de $ZnAl_2O_4$, denominada, amostra P0, foi submetida à moagem em moinho tipo atritor

da Union Process. Para a moagem usou-se uma jarra polimérica com 200 mL de volume. Foi utilizado 18 mL de água, 1 g da solução do ligante álcool polivinílico (PVA, solução a 10% em peso), 40g de bolas de alumina de 5 mm de diâmetro, 0,2g do dispersante a base de poliacrilato de amônio (DREW), e 18g do pó de $ZnAl_2O_4$ previamente sintetizado. Estas proporções foram estabelecidas a fim de propiciar uma maior dispersão das partículas na solução levando em conta a capacidade volumétrica do recipiente (jarra) do moinho.

A amostra foi submetida à moagem por 15, 30, 45 e 60 minutos numa rotação de 400 rpm, sendo denominadas por P15, P30, P45 e P60, de acordo com tempo de moagem, respectivamente. Após cada etapa de moagem a amostra foi seca em estufa a 110°C durante 6 horas para evaporação da água. Após secagem as amostras foram desaglomeradas em malha 325 mesh (45 µm) e conduzidas à caracterização.

2.3. Reação de Transesterificação do Óleo de Soja

As reações de transesterificação foram realizadas em um reator de inox, utilizando óleo de soja comercial e metanol a temperatura de 160°C com tempo de 1 hora de reação, com uma razão molar 1:6 óleo/metanol e 1% de catalisador em relação à massa de óleo.

2.4. Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 Kv e uma corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre $2\theta = 15^\circ$ e 85° . Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de raios-X do pico de maior intensidade (311) usando a equação de Scherrer (A) [13].

$$D = \left(\frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \right) \quad (A)$$

Onde D é o tamanho de cristalito, λ o comprimento de onda do alvo utilizado; θ é a metade do ângulo de difração em radianos, e β é a largura total máxima para este ângulo em radianos.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas da amostra, utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips. Para essa análise foram utilizados aumentos de até 10.000 vezes.

A medida de área superficial completa e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas através da adsorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome. Para este ensaio a massa da amostra utilizada foi de 1,25g e o tratamento térmico 200°C por 6 horas, análise completa com 40 pontos.

Para a realização da distribuição granulométrica, as amostras obtidas foram dispersas em água destilada e

desaglomerados em malha 325 (abertura 45 μm), com ultrassom durante 5 minutos, em seguida, foram analisados em uma fase líquida associado com um processo de medida a laser. As amostras foram caracterizadas em um equipamento da marca CILAS 1064L.

Os produtos resultantes das reações de transesterificação do óleo de soja foram analisados quanto ao percentual de conversão em ésteres metílicos. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15 m x 0,32 mm x 0,45 μm).

3. Resultados e Discussão

3.1. Difração de raios X

Na Figura 1 ilustra os resultados obtidos por difração de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ antes e após o processo de moagem. Os resultados de mostram que a síntese de reação por combustão foi eficiente na obtenção do $ZnAl_2O_4$ cristalino, como pode ser observado pela elevada intensidade dos picos de difração das amostras.

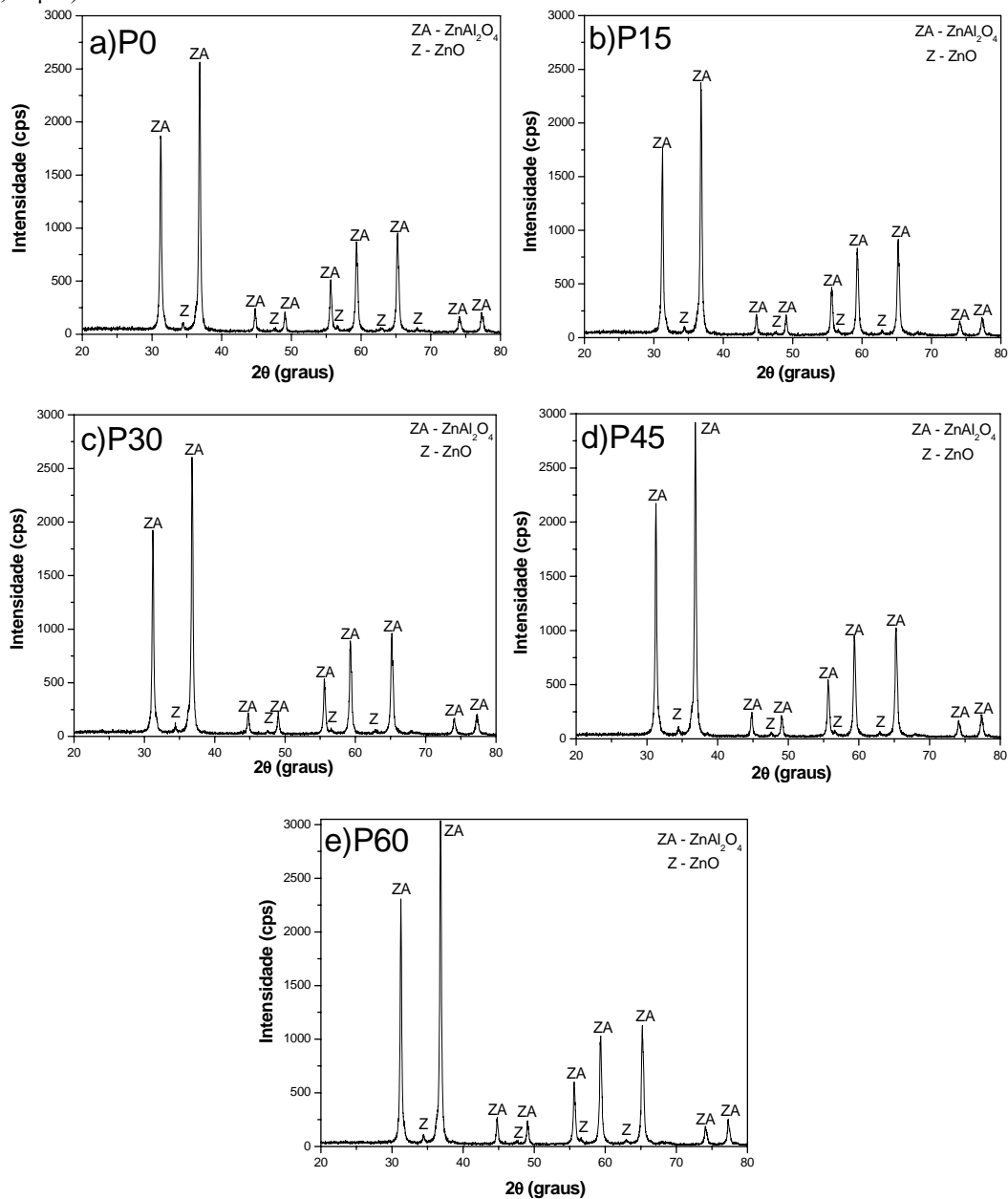


Figura 1. Curvas de difração de raios-X das amostras de $ZnAl_2O_4$: a) P0, b) P15, c) P30, d) P45, e) P60.

Todas as amostras, sem e com moagem, apresentam duas fases sendo a majoritária a fase do espinélio $ZnAl_2O_4$ identificada pela ficha JCPDS 82-1036 e traços da segunda fase ZnO identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 36-1451. Observa-se que após 15 e 30 minutos de moagem a mostra não sofreu mudança estrutural significativa, as curvas de difração de raios X das amostras apresentam picos com intensidade e largura praticamente iguais.

Após o tempo de moagem de 45 e 60 minutos (amostras P45 e P60) as curvas de difração de raios X apresentam picos com maior intensidade que a amostra não moída (P0), mostrando que para tempos de moagem mais elevados a amostra apresenta uma fase cristalina mais acentuada possivelmente devido ao aumento do estado de aglomeração das partículas, todavia não houve mudança estrutural significativa nas amostras. Este comportamento mostra que possivelmente a partir dos 30 minutos de moagem, os aglomerados inicialmente são destruídos ou desaglomerados aumentando a tensão superficial e depois de um certo tempo, devido a elevada tensão superficial, volta novamente a se aglomerar.

Na Tabela 1 encontra-se apresentados os valores de tamanho de cristalito referentes ao pico de maior intensidade (311) da fase cristalina de $ZnAl_2O_4$ calculado a partir da equação de Scherrer [13]. Observa-se que o tamanho de cristalito das amostras de aluminato de zinco segue uma tendência de um leve aumento para tempos de moagem de 45 e 60 minutos.

Tabela 1. Valores de tamanho de cristalito (Tc) referentes ao pico de maior intensidade (311) da fase cristalina para as amostras de $ZnAl_2O_4$ antes e após a moagem.

Amostra	Tc (nm)
P0	33
P15	33
P30	33
P45	36
P60	36

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 2 ilustra os resultados obtidos com a análise por microscopia de eletrônica de varredura das amostras de $ZnAl_2O_4$ antes e após a moagem com ampliação de 1.000 e 10.000 vezes. Os resultados mostram que para todas as amostras, independente do tempo de moagem a morfologia foi a mesma, ou seja, formação de blocos irregulares de tamanho variados e que estes blocos são formados por partículas interligadas fortemente o que caracteriza os mesmos como agregados. Observa-se que o aumento do tempo de moagem favoreceu levemente a uma redução no tamanho dos agregados.

3.3. Distribuição Granulométrica

A Figura 3 ilustra os resultados obtidos com a análise de distribuição granulométrica das amostras de aluminato de zinco antes e após a moagem. Os resultados mostram que o

tempo de moagem das amostras de $ZnAl_2O_4$ tem interferência direta na distribuição de aglomerados. A amostra P0 e P15 apresenta comportamento monomodal com tamanho médio de aglomerados na faixa de 36,32 e 36,52 μm , respectivamente. As amostras P30, P45 e P60 apresentam comportamento bimodal com diâmetros médios de aglomerados em torno de 26,65; 16,82 e 13,75 μm , respectivamente.

O aumento do tempo de moagem influenciou a diminuição do tamanho médio de aglomerados. Essa redução do tamanho médio foi crescente proporcionalmente ao tempo de moagem, o qual reduziu o tamanho de aglomerados em cerca de 26, 53 e 62% com os tempo de moagem em 15, 45 e 60 min, respectivamente. Podemos ainda destacar que o aumento do tempo de moagem influenciou no aparecimento de uma segunda moda com tamanho de aglomerados menor, em torno de 1 micrometro. Essa segunda moda com tamanho de aglomerados menor cresce à medida que o tempo de moagem aumenta como podemos observar no comparativo dos resultados obtidos nas amostras P30 e P60.

Tabela 2. Valores de diâmetro a 10% (D10), diâmetro a 50% (D50) e diâmetro a 90% (D90) das amostras de aluminato de zinco.

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
P0	7,28	36,32	66,05
P15	9,73	35,92	62,91
P30	5,66	24,82	49,79
P45	3,85	15,09	31,96
P60	2,87	12,34	26,48

3.4. Análise Textural

A Figura 4 ilustra os resultados obtidos com o ensaio de análise textural das amostras de $ZnAl_2O_4$ não moídas e após o processo de moagem. Podemos observar que as isotermas de adsorção/dessorção do gás nitrogênio das amostras moídas são muito semelhantes.

De acordo com a classificação da IUPAC [13], todas as amostras apresentam um espectro de isoterma com uma geometria similar a do tipo II, material com característica macroporosa ou não poroso. Entretanto, todas as amostras apresentaram em seu perfil de adsorção/dessorção de N_2 o fenômeno de histerese. O fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, este fenômeno está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas (poros variando de 10-250 Å) [9].

Quanto ao formato de histerese podemos observar que a geometria das histereses apresentadas pelas amostras são bastante semelhantes, sendo que a amostra não moída (P0) apresenta uma isoterma com histerese mais alargada que as demais. Todas as amostras apresentam loop de histerese do tipo H2, típica de uma morfologia irregular do tipo “garrafa” mesclado com histerese tipo H3 (poros apresentando formato de cunhas, cone e/ou placas paralelas) [14].

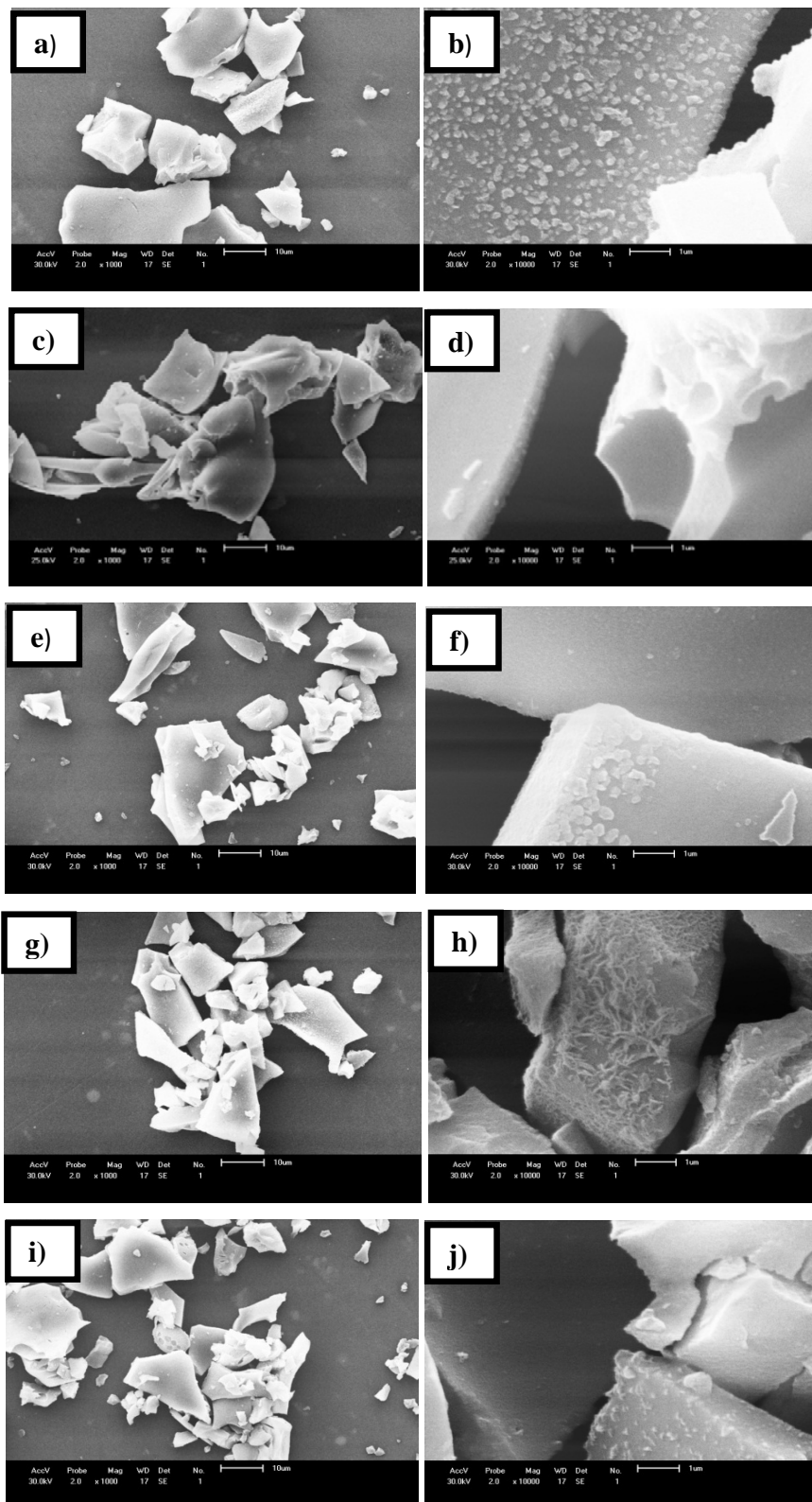


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de $ZnAl_2O_4$ aumento de 1000x e 10000x: a) e b) P0, c) e d) P15, e) e f) P30, g) e h) P45, i) e j) P60.

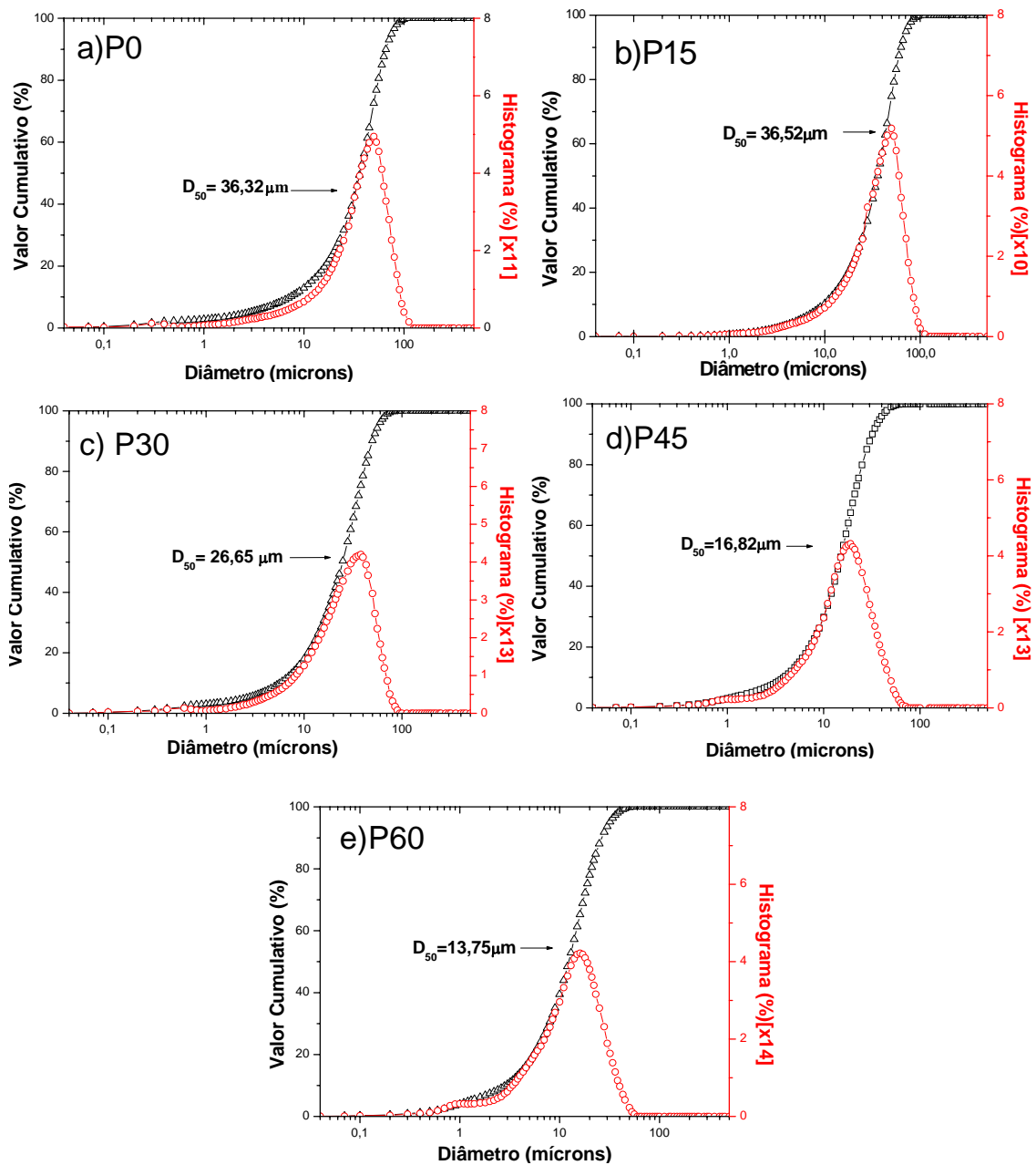


Figura 3. Distribuição granulométrica das amostras de $ZnAl_2O_4$ moídas: a) P0, b) P15, c) P30, d) P45 e e) P60.

Na Tabela 3 se encontram os valores de área superficial específica (S_{BET}), raio de poro (R_p), tamanho de partícula (T_p) volume de poro (V_p) para as amostras de $ZnAl_2O_4$ moídas e não moída. Em vista dos resultados obtidos na análise textural, podemos observar que em geral o processo de moagem acarretou uma diminuição da área superficial específica com consequente aumento do tamanho de partícula, quando comparamos a amostra não moída com a moída por 60 min. O processo de moagem que a princípio deveria acarretar num aumento da área superficial da amostra teve efeito inverso promovendo a diminuição da área superficial,

tal fenômeno pode ser atribuído à redução do volume de poros promovido pela moagem. Com o processo de moagem possivelmente após 30 minutos ocorreu um efeito da reaglomeração das partículas, o que acarretou na redução da área superficial pela minimização da tensão superficial. Deve-se salientar ainda que não foi realizada nenhuma calcinação das amostras antes da realização dos ensaios de adsorção/dessorção de N_2 , assim é possível ainda que resquícios do PVA e/ou do dispersante oriundos do processo de moagem tenham interferido nos resultados de área superficial das amostras.

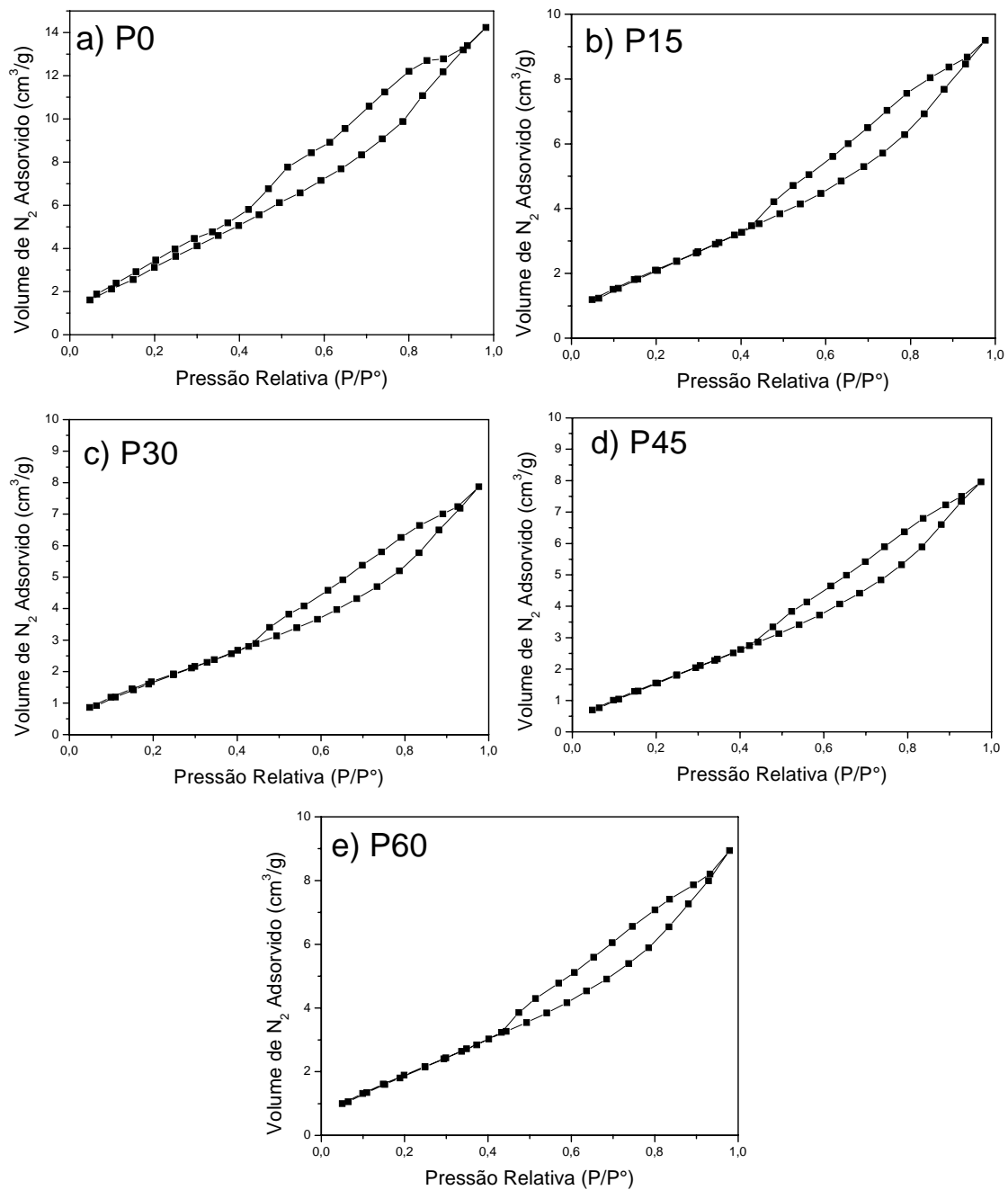


Figura 4. Curvas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras de $ZnAl_2O_4$: a) P0, b) P15, c) P30, d) P45 e e) P60.

A amostra não moída (P0) apresenta uma área superficial de $14,8 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que após moagem no tempo total de 60 minutos apresenta uma área superficial de $9,00 \text{ m}^2/\text{g}$, uma redução 39,1% na área superficial. Entretanto, observa-se que o volume de poros da amostra não moída (P0) é cerca de 33,3% maior que o volume de poros da amostra moída por 60 minutos (P60). Assim embora o processo de moagem a

princípio promovesse um aumento da área superficial, na verdade promoveu a redução da área superficial, devido ao volume de poros das amostras terem sido reduzidos com o emprego da moagem, o que aumentou a agregação.

Observamos que amostras com mesmo volume de poros (P15 e P60; P30 e P45) apresentam valores de área superficial muito próximo, um indicativo de que o volume de poros é

fator determinante na dimensão da área superficial das amostras. Observa-se pelos resultados que a relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito mostra valores superiores a unidade (um) em todas as amostras analisadas, indicando que todas as amostras são policristalinas.

Tabela 3. Área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (T_p), raio de poro (R_p) e volume de poro (V_p) das amostras de $ZnAl_2O_4$.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	* T_p (nm)	R_p (Å)	V_p (cm^3/g)	T_p/T_c
P0	14,8	88	17,80	0,021	2,6
P15	9,30	140	18,12	0,014	4,2
P30	7,82	166	18,15	0,012	4,9
P45	8,14	160	18,03	0,012	4,4
P60	9,00	144	18,17	0,014	4,0

*Calculados a partir dos valores de área superficial.

3.5. Cromatografia Gasosa

A Figura 5 abaixo ilustra os resultados de conversão obtidos com o emprego das amostras no processo de transesterificação do óleo de soja comercial pela rota metílica. Os resultados de conversão mostram que a amostra não moída (P0) alcançou uma conversão de 0,48% em ésteres metílicos, após 15 minutos de moagem (P15) a amostra alcançou uma conversão de 1,54% valor três vezes maior que da amostra não moída. Após o tempo de moagem de 30 minutos a amostra (P30) alcançou uma conversão de 3,68% valor duas vezes maior que o obtido com a amostra P15. Com a elevação do tempo de moagem para 45 minutos a amostra apresentou uma conversão de 2,38%, valor 35% menor que da amostra moída por 30 minutos. Ao final do tempo total de moagem de 60 minutos a conversão alcançada pela amostra (P60) foi de 3%, esse valor foi superior ao valor alcançado pela amostra P45, entretanto foi um valor inferior ao valor de conversão alcançado pela amostra P30. Esse aumento do poder catalítico da amostra de $ZnAl_2O_4$ após o processo de moagem pode ser um reflexo da maior cristalinidade da fase cristalina do espinélio $ZnAl_2O_4$ e pode também ser atribuído ao menor diâmetro médio dos aglomerados e uniformidade dos poros, os quais se mantiveram praticamente constantes ($\cong 18 \text{ \AA}$) com o processo de moagem.

Observamos que com a elevação do tempo de moagem nos primeiros 30 minutos as amostras tendem a aumentar seu poder catalítico, alcançando um valor ótimo de conversão no tempo de moagem de 30 minutos. Com a elevação do tempo de moagem além dos 30 minutos a amostra apresenta uma queda na conversão em 45 minutos, e um aumento em 60 minutos. Esse comportamento pode ser atribuído à aglomeração das partículas. Com elevação do tempo de moagem as partículas tendem a ficar menores e mais reativas aglomerando-se e inibindo a liberdade individual de cada partícula no processo catalítico.

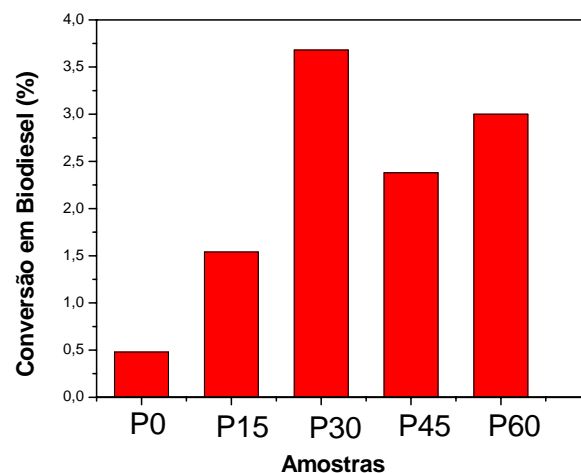


Figura 5. Conversões obtidas com o emprego das amostras no processo de transesterificação do óleo de soja por rota metílica.

4. Conclusões

A reação de combustão mostrou-se eficiente na obtenção do espinélio $ZnAl_2O_4$ como fase majoritária e traços da fase ZnO . O aumento do tempo de moagem favoreceu um aumento da intensidade dos picos da fase cristalina, porém não promoveu mudanças drásticas na morfologia das amostras do $ZnAl_2O_4$. Porém verificou-se uma redução de 62; 39,1 e 33,3% no tamanho médio de aglomerados, na área superficial e no volume de poros, respectivamente. Porém, o raio de poros das amostras manteve-se praticamente constante. A amostra apresentou conversão ótima no tempo de 30 minutos, após esse tempo de moagem as partículas ficaram mais reativas e, portanto, aglomeraram-se inibindo a participação individual de cada partícula no processo catalítico e consequentemente diminuindo a conversão alcançada. Vale ressaltar que os processos de transesterificação foram realizados sob condições brandas de reação.

Agradecimentos

A CAPES e ao laboratório de caracterização do IQB da UFAL, ao PROCAD/NF-CAPES, INAMI/CNPq e ao CNPq pelo apoio financeiro

Referências

- [1] Wrzyszczyk, J., Zawadzki, M., Trzeciak, A. M. M. J. Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalyst for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.189, p.203-210, 2002.
- [2] Farhadi, S., Panahandehjoo, S. Spinel-type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable

- heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General*, v. 382, p.293-302, 2010.
- [3] Solórzano, R. Q., Valentea, J. S., Hernández-Beltránaand, F.J., Castillo-Araizaa, C. O. Zinc-aluminates for an in situ sulfur reduction in cracked gasoline. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 81, p.1-13, 2008.
- [4] Zawadzki, M., Staszak, W., López-Suárez, F.E., Illán-Gómez, M.J., Bueno-López, A. Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper containing $ZnAl_2O_4$ spinels. *Applied Catalysis A: General*, v. 371, p. 92- 98, 2009.
- [5] Van Der Laag, N. J., Snel, M. D., Magusin, P. C. M. M., De Uit, G. Structural,elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$). *Journal of European Ceramic Society*, v. 24, p. 2417-2424, 2004.
- [6] Gama, L., Ribeiro, M. A., Barros, B. S., Kiminami, R. H. A.,Weber, I. T., Costa, A. C. F. M. Synthesis and characterization of the $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ spinels by the polymeric precursors method. *Journal Alloys and Compounds*, v.483, p.453-455, 2009.
- [7] Wei, X., Chen, D. Synthesis and characterization of nanosized zincaluminate spinel by sol-gel technique. *Materials Letters*, v.60, p.823-827, 2006.
- [8] Costa, A. C. F. M., Vieira, D. A., Lula, R. P. T., Kiminami, R. H. G. A., Gama, L. Influência da ureia e glicina na síntese por reação de combustão do suporte catalítico $ZnAl_2O_4$. *Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, p. 2339-2348, 2006.
- [9] Figueiredo, I. L. E, Ribeiro, F. *Catálise Heterogênea*, Fundação CalousteGulbenkian, 1987.
- [10] Nam, K., Lim, S., Kim, S.K., Peck, D. H., Jung, D. H. Mechanical milling of catalyst support for enhancing the performance in fuel cells. *Powder Technology*, v. 214, p. 423-430, 2011.
- [11] Liu, F., Zhang, X., Cheng, J., Tu J., Kong, F., Huang, W., Chen, C. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior. *Carbon*, v.41, p.2527-2532, 2003.
- [12] Jain, S. R., Adiga, K. C., Pai Verneker, V.A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *CombustionFlame*,v.40, p. 71-79, 1981.
- [13] Azároff, L. V. *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [14] IUPAC. *International Union of Pure and Applied Chemistry.Handbook*, v.2, n. 2, p.57, 1976.