

Síntese do catalisador NiAl_2O_4 por reação de combustão variando o teor do combustível uréia

E. Leal^{1*}; L. S. Neiva¹, L. Gama¹, A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

(Recebido em 14/10/2008; revisado em 05/11/2008; aceito em 13/12/2008)

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

Resumo:

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do combustível uréia quando utilizado na proporção estequiométrica e com excesso de 10% e 20% para a preparação dos catalisadores de NiAl_2O_4 por reação de combustão. A avaliação estrutural e morfológica foi investigada. Os pós foram caracterizados por DRX, análise textural por adsorção de nitrogênio por BET, distribuição granulométrica, FTIR e MEV. Os resultados mostram a presença da fase majoritária NiAl_2O_4 e traços de NiO para todos os pós avaliados. Os tamanhos de cristalito foram de 13 nm na composição estequiométrica e de 21 nm nas composições com excesso de uréia. Os pós de todas as composições apresentaram uma morfologia características de aglomerados na forma de placas irregulares. O aumento da quantidade de uréia resultou num aumento do tamanho de partícula, cujos valores foram 14, 26 e 46 nm para as composições estequiométricas, com 10% e 20% em excesso de uréia, respectivamente.

Palavras-chave: Aluminato de níquel; nanopartículas; reação de combustão; uréia

Abstract:

The aim of this work is to evaluate the influence of urea fuel used in a stoichiometric proportion and with 10% and 20% in excess of this fuel in the preparation of NiAl_2O_4 catalyst by combustion reaction. The structural and morphologic evaluation of the catalysts was investigated. The powders were characterized by XRD, textural analysis by the BET nitrogen adsorption method, particle size distribution, FTIR, and SEM. The results show the presence of NiAl_2O_4 as a major phase and traces of NiO and Ni in all the catalysts studied here. The crystallite sizes were 13 nm in the stoichiometric composition and 21 nm in the composition containing excess of urea. The powder obtained from all the compositions presented morphological characteristics with irregular plate-shaped agglomerates. The increase in excess of urea caused increase in the particle size, whose values were 14, 26 and 46 nm to the stoichiometric composition and 10% and 20% urea of excess, respectively.

Keywords: Nickel aluminate; nanosized particles; combustion reaction; urea

* E-mail: elvialeal@gmail.com (E. Leal)

1. Introdução

O aluminato de níquel (NiAl_2O_4) é um óxido 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 representam os íons bivalentes (Ni^{2+}) e trivalentes (Al^{3+}), respectivamente [1]. Este material é muito conhecido por sua grande estabilidade térmica e por sua inércia química, por isso sua importância como material resistente à altas temperaturas [1], catalisadores, suportes catalíticos, ópticos, e também, como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos [2-4].

Dentre os vários métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de pós com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza na maioria dos sistemas monofásicos estudados, e que normalmente gera produtos com estruturas e composições desejadas, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água [5]. É um método fácil, seguro, rápido, de baixo consumo de energia e que possibilita a reprodução de pós cerâmicos em escala semi-piloto [6-7]. Durante a reação de combustão, os parâmetros tempo e temperatura de chama de combustão são fundamentais para determinar as características finais dos pós. Um tempo de chama de combustão elevado indica que em uma dada temperatura existirá maior tempo para o crescimento dos cristais, favorecendo ao aumento das partículas e/ou aglomerados. Como a reação de combustão é exotérmica, a liberação de energia (força motriz) é utilizada para crescimento dos cristais e para a formação da fase desejada [8]. Então, podemos controlar as características finais dos pós por meio destes parâmetros, os quais podem

ser ajustados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo de combustível, tipo de precursor e forma de aquecimento externo utilizado para as reações de combustão [7-10].

Neste contexto, este trabalho propõe a preparação de catalisadores tipo espinélio NiAl_2O_4 por reação de combustão, utilizando o combustível uréia, além de avaliar o efeito da quantidade em excesso do combustível sobre a estrutura e morfologia do pós produzidos.

2. Materiais e métodos

Para obtenção dos catalisadores NiAl_2O_4 foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de alumínio, nitrato de níquel e uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) todos de pureza 98%. 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 estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$, onde Φ_e é o coeficiente estequiométrico elementar [11]. Foram calculadas composições com as proporções de 10% e 20% em excesso de uréia ($\Phi_e < 1$). A mistura referente a cada composição foi colocada em um cadinho de sílica vítrea e, submetida ao aquecimento em uma placa aquecedora Cole-Parmer (temperatura de 480°C) até atingir a auto-ignição, seguida da combustão. Os produtos resultantes foram desaglomerados em almofariz e passados em peneira de malha #325 ($45 \mu\text{m}$). Durante as sínteses foram medidos os parâmetros tempo e temperatura da chama de combustão. A temperatura da chama foi medida com um pirômetro infravermelho de marca Raytek (RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$) e o tempo de chama com um cronômetro digital de marca StopWatch (Vites).

As composições resultantes foram caracterizadas por: difração de raios-X em um

difratômetro da Shimadzu (modelo LAB 6000) com varredura na região de 10 a 80° 2 θ , radiação CuK α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu. A cristalinidade foi obtida pelo coeficiente de correção de Lorentz usando a razão entre a área integrada do pico da fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de difração (311), (400), (440), (511), (111) e (220) corrigido pelo alargamento instrumental obtido a partir de uma amostra de silício policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [12]. Os espectros de FTIR foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras. Para a determinação da área superficial utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) por meio da adsorção de gases em um equipamento modelo ASAP 2020, marca Micromeritics. A distribuição do tamanho de aglomerados foi determinada por meio de um Granulômetro de marca CILAS modelo 1064 LD. A análise da morfologia dos pós foi feita utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips.

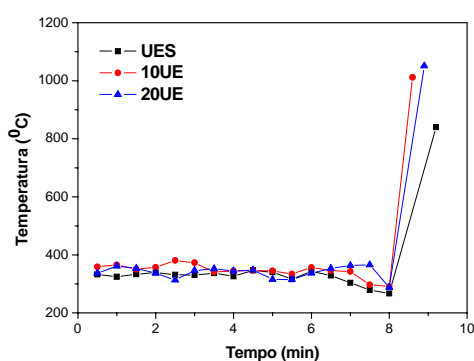


Figura 1- Comportamento da temperatura em função do tempo de reação para os catalisadores de NiAl₂O₄. UES – composição estequiométrica,

10UE - 10% em excesso de uréia e 20UE – 20% em excesso de uréia.

3. Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação medido durante a síntese dos catalisadores de NiAl₂O₄ usando uréia como combustível na quantidade estequiométrica ($\Phi_e=1$) e em excesso de 10 e 20% ($\Phi_e<1$).

Observamos que para todos os pós obtidos, a temperatura da reação sofre pequenas oscilações durante todo o tempo de reação. Graficamente, observamos que ocorre um leve decaimento da temperatura antes do aumento abrupto até alcançar a temperatura máxima de combustão. Isso provavelmente se deu devido a uma maior liberação de gases e a elevação acentuada da viscosidade na mistura. Observamos que a temperatura de reação permaneceu praticamente constante durante todo o intervalo que precede a ignição, até que em seguida, ocorreu um aumento brusco de temperatura, atingindo a temperatura máxima de combustão. Observamos que quanto maior a quantidade de uréia empregada na síntese, maior a temperatura máxima de combustão alcançada, cujos valores apresentados foram de 840°C, 1012°C e 1051°C para as composições UES, 10UE e 20UE, respectivamente. A composição UES, por sua vez, apresentou maior tempo de reação, seguida das composições 10UE e 20UE, respectivamente. Santos et al. [13] quando sintetizaram o NiAl₂O₄ via reação de combustão, utilizando os combustíveis uréia e glicina na quantidade estequiométrica, observaram uma temperatura máxima de combustão de 751°C e 1080°C, respectivamente. Valores estes bem próximos aos obtidos para os nossos catalisadores UES e 20UE. Ramalho et al. [14] quando sintetizaram o suporte catalítico Zr_{0,005}Al_{1,995}O₃ via reação de combustão, utilizando

para isto duas rotas, uma na composição estequiométrica e outra com excesso de 50% no teor de uréia, alcançaram uma temperatura máxima de combustão de 525°C e 1025°C, respectivamente, mostrando assim, que o excesso de combustível forneceu maior energia para o aumentar ainda mais a temperatura de combustão.

A Figura 2 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho das composições de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão.

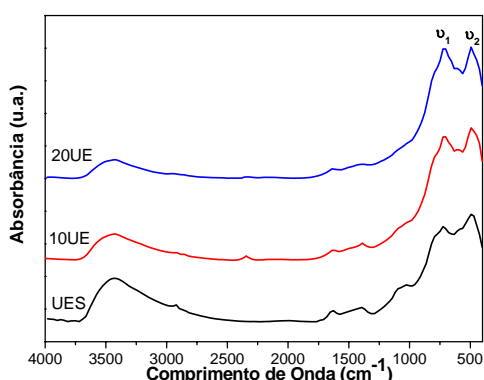


Figura 2: Espectros na região do infravermelho para catalisadores NiAl_2O_4 . UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia e 20UE – 20% em excesso de uréia.

De acordo com os espectros podemos observar duas bandas de absorção abaixo de 1000 cm^{-1} que são características do espinélio AB_2O_4 . Observamos uma banda de absorção ν_1 localizada na faixa de 722 cm^{-1} que é atribuída às vibrações de estiramento do grupo Al–O coordenado tetraedricamente, e uma banda ν_2 localizada na faixa de 523 cm^{-1} que corresponde às vibrações de estiramento do grupo Ni–O de coordenação octaédrica [15]. Também foi observada uma banda correspondente às vibrações de estiramento do grupo O–H devido à água fisicamente adsorvida e as hidroxilas superficiais próximo a 3420 cm^{-1} , e uma banda de vibração de deformação do grupo O–H próximo a 1630 cm^{-1} . De acordo com Freitas et

al. [16], quando estudaram a síntese do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por reação de combustão, estas bandas podem ser atribuídas à hidratação da amostra antes e/ou durante a análise. Há também a contribuição do grupo -NH_2 para uma banda próxima a 3300 cm^{-1} , a qual está sobreposta pela banda de vibração de estiramento do grupo O–H [17].

Na Figura 3 estão representados os difratogramas de raios-X dos catalisadores de NiAl_2O_4 obtidos por reação de combustão usando uréia como combustível nas diferentes proporções.

Observamos que, mesmo variando a quantidade de uréia na síntese, todas as composições apresentaram a formação da fase majoritária cúbica do espinélio normal NiAl_2O_4 (ficha JCPDF 10-0339) e traços de fase secundária de NiO (ficha JCPDF 22-1189). Han et al. [18] ao investigarem o difratograma de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 sintetizadas por reação do estado sólido, também observaram a presença da fase majoritária do NiAl_2O_4 e da fase secundária do NiO.

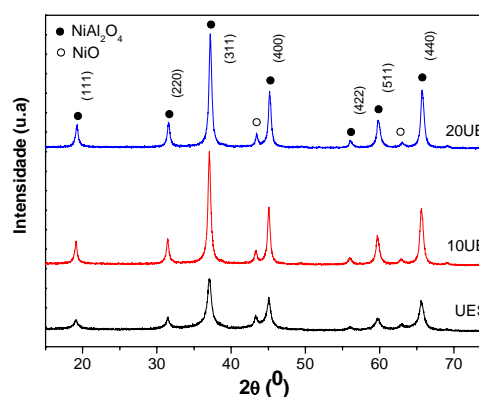


Figura 3: Difratogramas de raios-X dos catalisadores de NiAl_2O_4 . UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia e 20UE – 20% em excesso de uréia.

Nogueira et al. [19] também reportou a presença das fases NiAl_2O_4 e NiO ao investigar o difratograma de raios-X de nanopartículas de NiAl_2O_4 obtidas por meio do método alternativo usando uma solução aquosa de Ni-Al-sal e gelatina

como precursor orgânico. Jeevanandam et al. [20] quando sintetizaram nanopartículas de NiAl_2O_4 , utilizando o método sonoquímico, observaram através do DRX que a mistura de NiO e NiAl_2O_4 apenas estava presente quando utilizada uma temperatura de aquecimento inferior a 950°C .

A partir dos resultados de DRX também se observou que quanto maior o teor de uréia nas composições, maior a intensidade dos picos referentes a fase majoritária NiAl_2O_4 , e portanto maior a cristalinidade apresentada por estas, sendo 36%, 53% e 62% para as composições UES, 10UE e 20UE, respectivamente. O tamanho médio de cristalito da fase majoritária do NiAl_2O_4 foi de 13 nm para a composição UES, e 21 nm para as composições com uréia em excesso (10UE e 20UE). Vimos, entretanto, que quanto maior o teor de uréia, maior a temperatura máxima alcançada durante a síntese, e consequentemente, maior a energia térmica promovida para favorecer a formação de uma estrutura mais cristalina e com tamanho de cristalito maior [21]. Jeevanandam et al. [20] quando sintetizaram nanopartículas de NiAl_2O_4 utilizando o método sonoquímico a uma temperatura de 950°C , obtiveram também tamanho de partículas de 13 nm. Nogueira et al. [19] também verificaram que ao variar a temperatura de sinterização dos pós de NiAl_2O_4 obtidos, variava também o tamanho de cristalito, obtendo valores de 8.9 nm e 13.6 nm para as temperaturas de 900°C e 1000°C , respectivamente.

Na Figura 4 estão representadas as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa referentes às composições dos catalisadores de NiAl_2O_4 em estudo. As curvas sugerem a formação de aglomerados de partículas com uma larga distribuição de tamanho mediano. Entretanto, percebemos que a composição 10UE resultou em uma composição um pouco mais larga que as demais, e que o tamanho mediano do diâmetro de

aglomerados ($D_{50\%}$) de massa cumulativa para as composições UES, 10UE e 20UE, foram de 19.6, 8.5 e 19.5 μm , respectivamente.

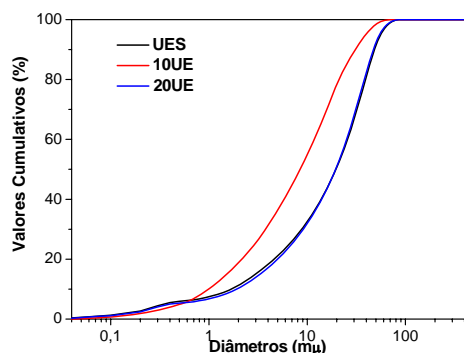


Figura 4: Distribuição granulométrica dos catalisadores de NiAl_2O_4 . UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia e 20UE – 20% em excesso de uréia.

Santos et al. [13] quando estudaram o NiAl_2O_4 obtido pela reação de combustão, utilizando os combustíveis uréia e glicina separadamente na quantidade estequiométrica, também observaram uma distribuição larga de tamanho de aglomerados, e diâmetro mediano ($D_{50\%}$) de 33.3 μm e 10.3 μm para as composições de uréia e glicina, respectivamente.

A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro para as composições de NiAl_2O_4 em estudo.

Tabela 1: Resultados da área superficial, diâmetro de partícula, volume de poro e diâmetro de poro referentes dos catalisadores NiAl_2O_4

Composição	S_{BET} (m^2/g)	T_p (nm)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
UES	92,0	14	0,0204	2,6
10UE	51,0	26	0,0182	2,2
20UE	28,8	46	0,0117	2,2

Observamos que quanto maior a quantidade de uréia empregado na síntese do NiAl_2O_4 , maior foi o

tamanho de partícula (T_p) alcançado, e consequentemente, menor a área superficial (S_{BET}). Isto, no entanto, foi consequência do crescente aumento observado na temperatura de combustão com o aumento do teor de uréia, o que refletiu no aumento da força motriz fornecida para crescimento das partículas. Observamos também, que quanto maior a quantidade de uréia empregada na síntese, menor diâmetro de poro (D_p) e volume de poro (V_p) apresentado por estas, como consequência do aumento no tamanho das partículas. De modo geral, comparando estes valores com os valores de distribuição de aglomerados podemos notar que as partículas por serem muito finas (nanométricas) tendem a reagirem entre si, diminuindo a alta energia superficial, formando aglomerados de nanopartículas de características moles (fácil desaglomeração). Otero Aréan et al. [22] ao sintetizarem o espinélio $NiAl_2O_4$ pelo método sol-gel a partir de uma mistura de óxidos metálicos, obtiveram uma área superficial bem mais elevada, no valor de $234 \text{ m}^2/\text{g}$, quando comparado com as obtidas neste estudo. Santos et al. [13] quando sintetizaram o $NiAl_2O_4$ via reação de combustão, utilizando o combustível uréia na quantidade estequiométrica, obtiveram uma área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro de $88 \text{ m}^2/\text{g}$, 15.1 nm , $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $2,5 \text{ nm}$, respectivamente. Valores estes bem próximos aos obtidos para o nosso catalisador UES.

Na Figura 5 estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores de $NiAl_2O_4$. Observamos que a composição UES apresentou isoterma do tipo IV com “loop” de histerese do tipo H2. À medida que excedemos o teor de uréia empregado na síntese, as isotermas

passam a ter perfil do tipo II com “loop” de histerese do tipo H3. Estes perfis de isoterma do tipo II e IV são característicos de materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2 e 50 nm) como pode ser confirmado com a Tabela 1, e a histerese do tipo H2 indica a possível presença de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa” [23]. Já o “loop” de histerese do tipo H3 geralmente está associado a poros estreitos em forma de fenda originários de agregados de partículas em forma de placas. Esta análise foi baseada na classificação da IUPAC [24]. Santos et al. [25] quando analisaram amostras de $NiAl_2O_4$ obtidas com o combustível glicina na quantidade estequiométrica por reação de combustão observaram que estas apresentavam isotermas do tipo III e “loop” de histerese H3.

Na Figura 6 encontram-se as micrografias dos catalisadores de $NiAl_2O_4$ em estudo, obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nelas percebemos a formação de aglomerados de formas irregulares com características densas (pouca porosidade, possivelmente pela pequena quantidade de gases gerado durante a síntese) e uma larga distribuição de tamanho (aglomerados maiores e menores que $2 \mu\text{m}$), formados por nanopartículas características da morfologia típica deste espinélio. Santos et al. [13] quando sintetizaram $NiAl_2O_4$ pela reação de combustão, usando a uréia como combustível na quantidade estequiométrica, observou uma morfologia semelhante a encontrada neste estudo, pois também revelou a presença de aglomerados em formas irregulares, com forte coesão entre as partículas e com aspecto rígido (denso).

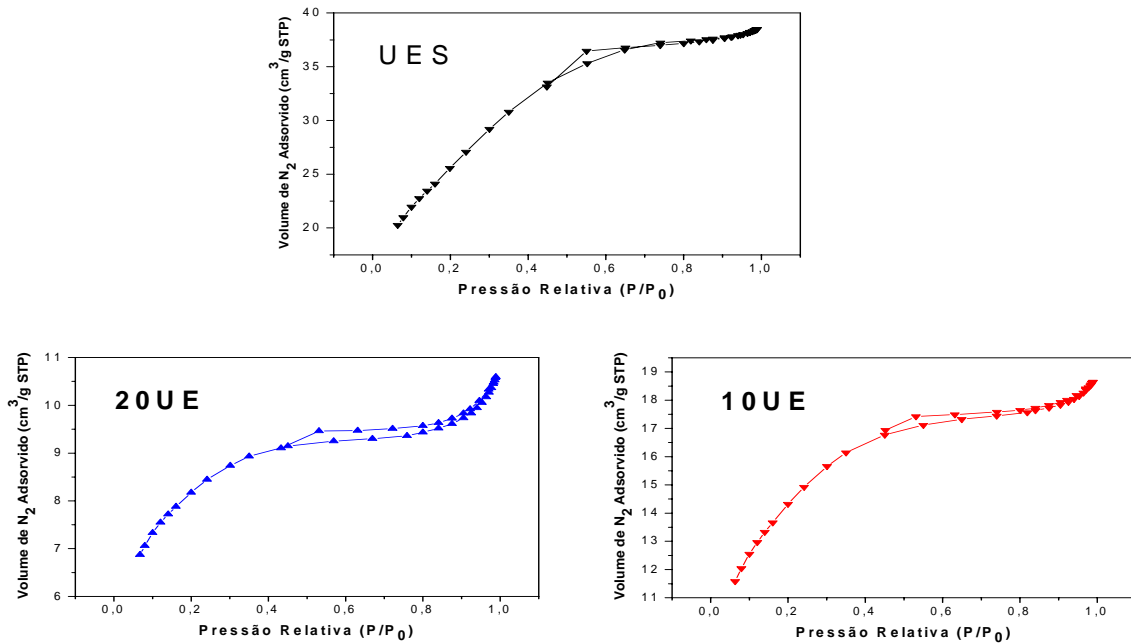


Figura 5: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores de NiAl_2O_4 . UES – composição estequiométrica; 10UE – 10% em excesso de uréia; 20UE – 20% em excesso de uréia.

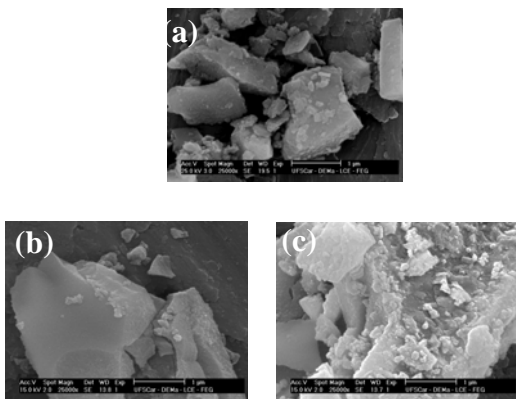


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores de NiAl_2O_4 em estudo: (a) UES – composição estequiométrica; (b) 10UE - 10% em excesso de uréia; e, (c) 20UE – 20% em excesso de uréia.

4. Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, temos as seguintes conclusões: A variação de 10% e 20% em excesso de uréia utilizado na síntese do NiAl_2O_4 por reação de combustão, levou

a um gradual aumento na temperatura de combustão, e conseqüentemente, a mudanças significativas nas suas características estruturais e morfológicas. Os difratogramas de raios-X revelaram a presença da fase majoritária cúbica do NiAl_2O_4 e traços da fase deletéria NiO para todas as composições. Os espectros de infravermelho confirmaram a presença do NiAl_2O_4 para todas as composições, mesmo utilizando excesso de combustível. A composição com uréia na quantidade estequiométrica apresentou perfil de isoterma do tipo IV, caracterizando materiais mesoporosos, e com histerese do tipo H2, que indica a possível presença de uma morfologia irregular. Enquanto que as composições com excesso de uréia apresentaram perfis de isoterma do tipo II, caracterizando também materiais mesoporosos, porém com histerese do tipo H3, que indica a possível presença poros em forma de fenda, originários de agregados de partículas em forma de placas como mostram as micrografias.

Agradecimentos

Os autores agradecem as instituições de pesquisa CNPq, RENAMI/CNPq e ANP pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Phani, A. R.; Passacantando, M.; Santucci, S. Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique. *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, p. 66-71, 2001.
- [2] Toledo, J. A.; Valenzuela, M. A.; Bosch, P.; Armendáriz, H.; Montoya, A. Effect of Al³⁺ introduction into hydrothermally prepared ZnFe₂O₄. *Applied Catalysis A: General*, v.198, p. 235-245, 2000.
- [3] Chen, Z.; Shi, E.; Zheng, Y.; Li, W.; Wu, N.; Zhong, W. Synthesis of mono dispersed ZnAl₂O₄ powders under hydrothermal conditions. *Materials Letters*, v. 56, p.601-605, 2002.
- [4] Fumo, D. A.; Morelli, M.R.; Segadães, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, v.31, p. 1243-1255, 1996.
- [5] Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R.; Folz, D. C.; Clark, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, v. 70, p. 63-67, 2000.
- [6] Gu, L.; Meng, G. Powder synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂ via the combustion process. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 1323-1331, 2007.
- [7] Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: *Handbook of nanoceramics and their based nanodevices*, Ed. American Scientific Publishers, 2007. No prelo.
- [8] Zhang, Y.; Stangle, Y. G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials*, v. 9, 1997- 2004, 1994.
- [9] Costa, A. C. F. M.; Diniz, A. P.; Gama, L.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A. Morphological aspects and magnetic properties of samarium-doped Ni-Zn nanopowders obtained by combustion synthesis. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 582, p. 20-21, 2004.
- [10] Toniolo, J. C.; Lima, M. D.; Takimi, A. S.; Bergmann, C. P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. *Materials Research Bulletin*, v. 40, p. 561-571, 2005.
- [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*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [12] Klung, H.; Alexander, L. X-ray diffraction procedures, Wiley, New York, EUA, p.491, 1962.
- [13] Santos, P. T. A.; Freitas, N. L.; Gama, L.; Jesus, A. A.; Andrade, H. M. C.; Costa, A. C. F. M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de NiAl₂O₄ para reação de deslocamento de vapor d'água. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 1, n° 2, p. 46-54, 2006.
- [14] Ramalho, M.A.F.; Costa, A.C.F.M.; Andrade, H.C.M.A.; Jesus, A.A.; Kiminami, R. H. G.; Gama, L. Catalisadores de Ni/Al₂O₃-ZrO₂ preparados por reação de combustão para reforma a vapor de metano, 4o PDPETRO, Campinas, SP, 2007.
- [15] Waldron, R. D. Infrared Spectra of Ferrites. *Physical Review*, v. 99, 6, p. 1-9, 1955.

- [16] Freitas, N. L.; Fagury-Neto, E.; Lira, H. L.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Combustion Synthesis of α -Al₂O₃ Powders. *Materials Science Forum*, v. 530-531, p. 631-636, 2006.
- [17] Phan, N. T. S.; Jones, C. W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 253, p. 123-131, 2006.
- [18] Han, Y. S.; Li, J. B.; Ning, X. S.; Yang, X. Z.; Chi, B. Study on NiO excess in preparing NiAl₂O₄. *Materials Science and Engineering A*, v. 369, p. 241-244, 2004.
- [19] Nogueira, N. A. S.; Da Silva, E. B.; Jardim, P. M.; Sasaki, J. M. Synthesis and characterization of NiAl₂O₄ nanoparticles obtained through gelatin. *Materials Letters*, v. 61, p. 4743-4746, 2007.
- [20] Jeevanandam, P.; Koltypin, Yu.; Gedanken, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. *Materials Science and Engineering*, v. B90, p. 125-132, 2002.
- [21] Zhang, Y.; Stangle, Y, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials*, v. 9, p. 1997-2004, 1994.
- [22] Otero Areán, C.; Peñarroya Mentrut M.; López López, A. J.; Parra, J. B. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 180, 253-258, 2001.
- [23] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface and Porosity, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- [24] IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, v.2, n° 2, p.57, 1976.
- [25] Santos, P. T. A.; Neiva, L. S.; Leal, E.; Costa, A. C. F. M.; Jesus, A. A.; Andrade, H. M. C. And Gama, L., NiAl_xFe_{2-x}O₄ catalysts to water gas shift reaction (WGSR) prepared by combustion reaction. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Ceramics, Verona, Italy, 2008. Accepted for publication.