

AVALIAÇÃO DO TEOR DE URÉIA NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO CATALISADOR NiAl_2O_4

E. Leal¹, J.-P.L. M. L. Sousa¹, F. Argolo², J. M. Sasaki³, A. C. F. M. Costa¹, L. Gama¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UFCG, Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB; Fone: 558333101182 R-35; Fax: 558333101178. E-mail: elvialeal@gmail.com.

²Instituto de Química - UFBA, Ondina, 40170-290, Salvador - BA .

³Departamento de Física - UFC, Campos do Pici, 60455-760, Fortaleza - CE.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do teor de uréia na estrutura e morfologia do NiAl_2O_4 preparado por reação de combustão. Os pós foram preparados de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos utilizando teor de uréia na estequiometria, com excesso e deficiência de 10%. Os pós resultantes foram caracterizados por DRX, FTIR, distribuição granulométrica e análise textural por adsorção de N_2 (BET/BJH). Os resultados de DRX mostraram a presença da fase cristalina majoritária NiAl_2O_4 com traços de NiO para todas as amostras e tamanho de cristalito entre 13 e 21 nm. Todas as amostras apresentaram uma distribuição larga do tamanho de aglomerados, com tamanho $D_{50\%}$ entre 18,6 e 20,4 μm e morfologia na forma de placas irregulares. O aumento da quantidade de uréia causou um aumento no tamanho de partícula, o que levou a uma redução da área superficial, passando de 270 para 52 m^2/g .

Palavras-chave: aluminato de níquel, uréia, reação de combustão.

INTRODUÇÃO

O aluminato de níquel (NiAl_2O_4) é um óxido com estrutura típica de um espinélio parcialmente invertido, com fórmula geral $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)[\text{A}_x\text{B}_{2-x}]\text{O}_4$, onde $0,8 \leq x \leq 0,9$, e com dois sítios cristalograficamente não equivalentes, os sítios tetraédricos representados pelos parênteses “()” e os sítios octaédricos representados pelos colchetes “[]”, com A e B representando 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 a altas temperaturas⁽²⁾, catalisadores, suportes catalíticos, ópticos, e também, como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos⁽³⁻⁵⁾.

Recentemente, este material vem sendo objeto de grande pesquisa, dando relevância ao seu modo de preparo e as suas propriedades. O método convencional de preparação (reação de estado sólido entre óxidos metálicos), por exemplo, precisa de alta temperatura de calcinação e longos períodos de reação⁽⁶⁾, o que resulta no espinélio NiAl_2O_4 com baixa área superficial. Entretanto, os métodos de co-precipitação⁽⁷⁾, precipitação homogênea⁽⁸⁾ e sol-gel⁽⁹⁾ têm sido usados para sintetizar o NiAl_2O_4 com pequeno tamanho de partícula e alta área superficial. O maior problema destes três métodos é a segregação de fases devido a diferente reatividade dos precursores individuais⁽¹⁰⁾. Além destes, outros métodos também vem sendo utilizado, em especial, o método da síntese por reação de combustão, que recentemente vem se mostrando eficaz na obtenção de nanopartículas do óxidos metálicos⁽¹¹⁻¹³⁾.

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⁽¹⁴⁾. É um método fácil, seguro, rápido, de baixo consumo de energia e que possibilita a reprodução de pós cerâmicos em escala semi-piloto^(11,15).

Neste contexto, este trabalho propõe a preparação de catalisadores tipo espinélio NiAl_2O_4 por reação de combustão, utilizando uréia como combustível. O efeito da deficiência e do excesso do combustível sobre a estrutura e morfologia do pós produzidos foi investigado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para obtenção dos pós de 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⁽¹⁶⁾. Foram calculadas composições com as proporções com 10% em deficiência de uréia ($\Phi_e > 1$) e com 10% em excesso de uréia ($\Phi_e < 1$). A mistura referente a cada composição foi colocada em um cadinho

de sílica vítrea e, submetida a 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 (45µm). 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 ± 2°C) e o tempo de chama com um cronômetro digital de marca StopWatch (Vitese).

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° 2θ, radiação CuKα (λ=1,5418Å). 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⁽¹⁷⁾. Os espectros de FTIR foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400cm⁻¹, com resolução de 4cm⁻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 nitrogênio 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o comportamento da temperatura em função do tempo de reação medido durante a síntese das amostras de NiAl₂O₄ usando uréia como combustível na quantidade estequiométrica, em deficiência e em excesso de 10%. Observa-se que todas as amostras de NiAl₂O₄ obtidas via reação de combustão, utilizando a uréia como combustível, apresentaram pequenas oscilações de temperatura durante todo o tempo da reação. Graficamente, observa-se que a amostra com 10% em deficiência de uréia (10UD) apresenta uma temperatura mais baixa ao longo de toda a reação. Como esperado, a temperatura da chama de

combustão aumenta substancialmente com o aumento da quantidade de combustível (uréia) presente na reação. Logo, os valores de temperatura máxima alcançados durante as sínteses das amostras 10UD, UES e 10UE foram de 775, 929 e 1061°C, respectivamente.

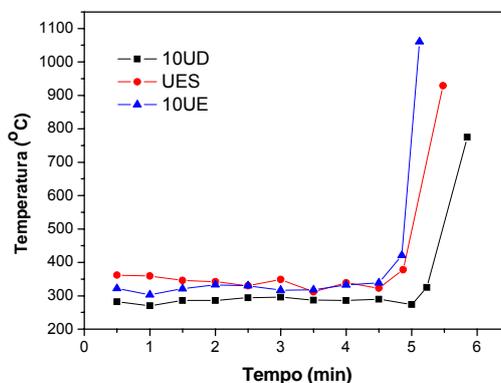


Figura 1: Comportamento da temperatura em função do tempo de reação para os pós de NiAl_2O_4 . 10UD – 10% em deficiência de uréia, UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia.

Também foi possível visualizar, que quanto maior o teor de uréia empregado na síntese do NiAl_2O_4 , menor foi o tempo da reação, cujos valores foram de 5,8; 5,5 e 5,2 minutos para as amostras 10UD, UES e 10UE, respectivamente. Além disso, também se observou uma queda no tempo de duração da chama (do momento da ignição até cessar a chama), cujos valores foram de 37, 36 e 17 segundos para as amostras 10UD, UES e 10UE, respectivamente.

Freitas et al.⁽¹⁸⁾ quando sintetizaram pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ via reação de combustão utilizando o combustível uréia em deficiência de 10% ($\Phi_e > 1$) e na quantidade estequiométrica ($\Phi_e = 1$), obtiveram temperaturas máximas de combustão de 488°C e 525°C, respectivamente. Ou seja, o mesmo comportamento apresentado pelas amostras 10UD e UES em estudo, pois ao aumentar o teor de uréia, aumenta também a capacidade pirolítica da reação.

A Figura 2 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão. De acordo com os espectros pode-se observar que todos eles apresentam duas bandas principais de absorção abaixo de 1000 cm^{-1} , as quais são características dos aluminatos⁽¹⁹⁾. De acordo com Preudhomme et al.⁽²⁰⁾, para a maioria dos compostos já estudados, as duas bandas de alta frequência ν_1 e ν_2 podem se apresentar de forma assimétrica ou então apresentar ombros distintos, como observado nos espectros abaixo. A banda de

absorção ν_1 localizada na faixa de 722 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento do grupo Al–O de coordenação tetraédrica, e a banda ν_2 localizada na faixa de 523 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo Al–O de coordenação octaédrica^(8,19). Observa-se um pequeno ombro centrado a 600 cm^{-1} que é característico da estrutura do espinélio NiAl_2O_4 ⁽¹⁹⁾. E a estrutura invertida do espinélio foi observada devido à presença do pequeno ombro a um comprimento de onda abaixo da banda de absorção ν_2 ⁽²¹⁾.

As bandas próximas a 1440 cm^{-1} a 1070 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de carbonato (CO_3^{2-})^(8,22). 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} ⁽⁸⁾. De acordo com Freitas et al.⁽¹⁸⁾, quando estudaram a síntese do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por reação de combustão, estas bandas podem ser atribuídas à hidratação da composição 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⁽²³⁾.

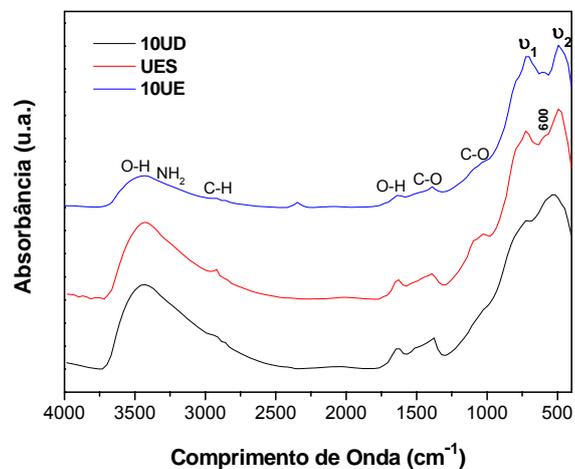


Figura 2: Espectros na região do infravermelho das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão utilizando uréia como combustível. 10UD – 10% em deficiência de uréia, UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 obtidas por reação de combustão usando uréia como combustível nas diferentes proporções. Observa-se que as amostras obtidas com o combustível uréia na quantidade estequiométrica (UES) e em excesso de 10% (10UE) apresentaram a

formação da fase cristalina majoritária cúbica do espinélio NiAl_2O_4 (ficha JCPDF 10-0339), e traços da segunda fase romboédrica NiO (ficha JCPDF 22-1189). A amostra obtida com 10% em deficiência de uréia (10UD) apresentou apenas o início da formação dos picos principais do NiAl_2O_4 e do NiO , indicando assim, a baixa cristalinidade da amostra. Embora esta amostra (10UD) tenha apresentado um tempo médio de duração da chama de 37 segundos, a temperatura de chama parece não ter sido suficiente para promover o crescimento dos cristais. Han et al.⁽²⁴⁾ 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 . Nogueira et al.⁽²⁵⁾ 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.⁽⁸⁾ 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 .

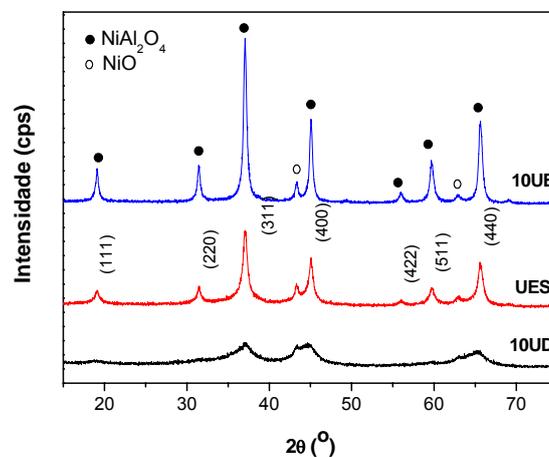


Figura 3: Difratogramas de raios-X das amostras de NiAl_2O_4 . 10UD – 10% em deficiência de uréia, UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia.

A partir dos dados de DRX também se observou que quanto maior o teor de uréia empregado na síntese do NiAl_2O_4 , maior a cristalinidade apresentada por estas, sendo de 21%, 35% e 53% para as amostras 10UD, UES e 10UE, respectivamente. A determinação do tamanho médio de cristalito da fase majoritária do NiAl_2O_4 apenas foi possível para as amostras UES e 10UE, cujos valores foram

de 13 nm e 21 nm, respectivamente. Como a amostra 10UD apresentou uma cristalinidade abaixo de 30% (tendendo a uma característica amorfa), não permitiu o cálculo do seu tamanho de cristalito. Percebe-se, no entanto, que quanto maior o teor de uréia, maior a temperatura máxima alcançada durante a síntese, e conseqüentemente, maior a energia térmica promovida para favorecer a formação de uma estrutura mais cristalina e com tamanho de cristalito maior⁽²⁶⁾. Jeevanandam et al.⁽⁸⁾ 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.⁽²⁵⁾ 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.

A Figura 4 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de NiAl_2O_4 em estudo.

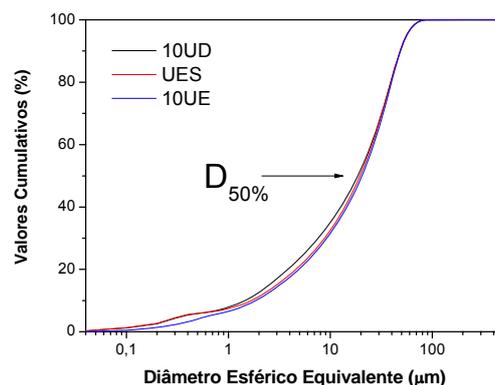


Figura 4: Distribuição granulométrica das amostras de NiAl_2O_4 . 10UD – 10% em deficiência de uréia, UES – composição estequiométrica, 10UE - 10% em excesso de uréia.

As curvas sugerem um comportamento semelhante da formação de aglomerados de partículas para todas as amostras. Ou melhor, todas apresentaram uma larga distribuição de tamanho mediano, com valores de tamanho mediano do diâmetro de aglomerados ($D_{50\%}$) de 18,6; 19,6 e 20,4 μm para as amostras 10UD, UES e 10UE, respectivamente. Santos et al.⁽²⁷⁾ 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 amostras com uréia e glicina, respectivamente.

Na Figura 5 estão representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores de NiAl_2O_4 . Observa-se que todas as amostras, 10UD, UES e 10UE, apresentaram perfis de isotermas do tipo IV, que segundo a classificação da IUPAC⁽²⁶⁾, são características de materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 2 e 50 nm) como pode ser confirmado com os valores apresentados na Tabela 1. Além disso, observa-se a presença de inflexão nas curvas, que normalmente está associada à presença de microporos (dimensão de poros menor que 2 nm). As amostras 10UD e UES apresentaram “loop” de histerese do tipo H2, que está associado aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Enquanto que a amostra 10UE apresentou “loop” de histerese do tipo H4, caracterizado por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa, que está associado a poros estreitos em forma de fenda⁽²⁸⁾.

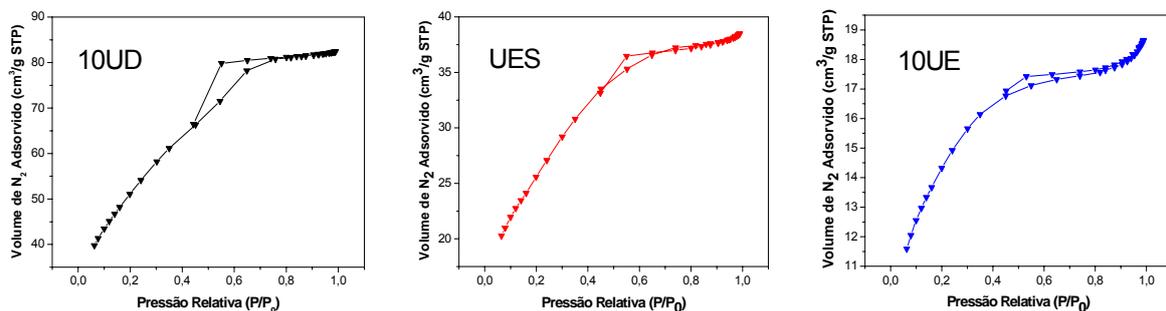


Figura 5: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de NiAl_2O_4 . 10UD – 10% em deficiência de uréia; UES – composição estequiométrica; e, 10UE – 10% em excesso de uréia.

A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial e tamanho de partícula obtidos pelo método BET, e o volume de poro e diâmetro de poro pelo método BJH, referentes às amostras de NiAl_2O_4 em estudo. Observa-se que o aumento de uréia empregado na síntese do NiAl_2O_4 levou a uma aumento significativo do tamanho de partícula, que conseqüentemente, refletiu na redução da área superficial. Isto já era esperado, visto que à medida que aumentamos a quantidade de uréia empregada na síntese do NiAl_2O_4 , maior a temperatura de combustão alcançada, e, portanto, maior a força motriz fornecida para o crescimento das partículas e/ou aglomerados. Logo, a amostra que apresentou os melhores valores de área superficial e de

diâmetro de partícula, foi a amostra com deficiência de uréia (10UD), cujos valores foram de 270 m²/g e 9,7 nm, respectivamente. Observou-se também, que quanto menor a quantidade de uréia empregada na síntese das amostras de NiAl₂O₄, maior diâmetro e volume de poro apresentado por estas.

Tabela 1 - Resultados da área superficial, tamanho de partícula, volume de poro e diâmetro de poro referentes das amostras de NiAl₂O₄.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Tamanho de Partícula (nm)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Diâmetro de Poro (nm)
10UD	270	9,7	0,176	2,5
UES	171	15,8	0,103	2,3
10UE	52	38,1	0,030	2,2

Cui et al. ⁽¹⁰⁾ quando estudaram o efeito da temperatura de sinterização de amostras de NiAl₂O₄ obtidas pelo método sol-gel usando óxido de propileno e uma razão molar dos nitratos Ni/Al igual 0.11, observaram a área superficial (BET) das amostras, aumentando de 192 m²/g a 700 °C para 262 m²/g a 800 °C, e então, diminuindo para 102 m²/g a 900 °C, ou seja, áreas superficiais relativamente próximas comparadas às obtidas para a amostra em estudo. Otero Aréan et al. ⁽⁹⁾ também reportaram a obtenção de elevadas áreas superficiais para o espinélio de NiAl₂O₄ sintetizado pelo método sol-gel a partir de uma mistura de óxidos metálicos. Os autores observaram através da análise de BET/BJH, uma área superficial de 234 m²/g equivalente a obtida no presente estudo, e, um volume de poro de 0.35 cm³/g e um diâmetro de poro de 6.4 nm, os quais são relativamente superiores aos apresentados neste estudo.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, temos as seguintes conclusões: o aumento no teor de uréia utilizado na síntese do NiAl₂O₄ por reação de combustão, levou a uma 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 aluminato de níquel e traços da fase secundária NiO para as amostras UES e 10UE; e, apenas o início da formação destas fases para a amostra com deficiência de uréia (10UD). Os espectros de infravermelho confirmaram a presença do espinélio NiAl₂O₄ parcialmente invertido para todas as amostras, mesmo

utilizando deficiência de combustível. O uso de uréia em deficiência contribuiu para a obtenção de pós com menores tamanhos de partículas e elevada área superficial. Todas as amostras apresentaram perfis de isoterma do tipo IV, caracterizando materiais mesoporosos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) PORTA, P.; ANICHINI, A.; BUCCIARELLI, U. Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$ spinel solid solutions. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions I, v. 75, p. 1876-1887, 1978.
- (2) 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.
- (3) TOLEDO, J. A.; VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P.; ARMENDÁRIZ, H.; MONTOYA, A. Effect of Al^{3+} introduction into hydrothermally prepared $ZnFe_2O_4$. **Applied Catalysis A: General**, v.198, p. 235-245, 2000.
- (4) CHEN, Z.; SHI, E.; ZHENG, Y.; LI, W.; WU, N.; ZHONG, W. Synthesis of mono dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions. **Materials Letters**, v. 56, p.601-605, 2002.
- (5) FUMO, D. A.; MORELLI, M.R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v.31, p. 1243-1255, 1996.
- (6) FERNÁNDEZ COLINAS, J. M., OTERO AREÁN, C. Kinetics of solid-state spinel formation: effect of cation coordination preference. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 109, 1, p. 43-46, 1994.
- (7) CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Preparation and characterization of several high-area $NiAl_2O_4$ spinels. Study of their reducibility. **Chemistry of materials**, v. 12, 2, p. 331-335, 2000.
- (8) JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y. U.; GEDANKEN, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. **Materials Science and Engineering**, v. B90, p. 125–132, 2002.
- (9) OTERO AREÁN, C.; MENTRUIT, M. P.; 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, p. 253-258, 2001.

- (10) CUI, H.; ZAYAT, M.; LEVY, D. A sol-gel route using propylene oxide as a gelation agent to synthesize spherical NiAl₂O₄ nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, 2102–2106, 2005.
- (11) 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.
- (12) ZHANG, Y.; STANGLE, Y. G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, **Journal Materials**, Vol. 9, 1997- 2004, 1994.
- (13) 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.
- (14) 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.
- (15) GU, L.; MENG, G. Powder synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂ via the combustion process. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1323-1331, 2007.
- (16) 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.
- (17) KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures**, Wiley, New York, EUA, p.491, 1962.
- (18) 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.
- (19) JITIANU, M.; JITIANU, A.; ZAHARESCU, M.; CRISAN, D.; MARCHIDAN. R. IR structural evidence of hydrotalcites derived oxidic forms. **Vibrational Spectroscopy**, v. 22, p. 75–86, 2000.
- (20) PREUDHOMME, J.; TARTE, P. Infrared studies of spinels 111, The normal 11-1x1 spinels. **Spectrochimica Acta**, 27A, p. 1817, 1971.
- (21) ALLEN, G. C.; PAUL, M. Chemical characterization of transition metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 49, p. 451-458, 1995.
- (22) MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, 158f, Curitiba-PR, 2006.

- (23) 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.
- (24) 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.
- (25) 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.
- (26) 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.
- (27) 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.
- (28) GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface and Porosity*, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.

EVALUATION OF THE UREA CONTENT IN THE SYNTHESIS BY COMBUSTION REACTION OF THE NiAl₂O₄ CATALYSTS

ABSTRACT

The aim of this work is to evaluate the influence of the urea fuel in the structure and morphology of the NiAl₂O₄ prepared by combustion reaction. The powders were prepared according to the propellants and explosives theory, using urea in the stoichiometric composition, with 10% of excess and deficiency of this fuel. The samples were characterized by XRD, FTIR, particle size distribution and textural analysis by nitrogen adsorption (BET/BJH). The DRX results showed the presence of NiAl₂O₄ as major phase and traces of NiO for all the samples. Also show crystallites size between 13 and 21 nm. All the samples showed large agglomerates size distribution, with D_{50%} between 18.6 and 20.4 μm, and morphology with irregular plates shape. The increase of the urea content caused an increase in the particle size and a reduction in the surface area, from 270 to 52 m²/g.

Key-words: nickel aluminate, urea, combustion reaction.