

# Síntesis y caracterización de pigmentos tipo espinela $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ a través del método autocombustión en solución\*

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda\*\*, Natalia Betancur Granados\*\*\*,  
Juan Fernando Montoya\*\*\*\*, Oscar Jaime Restrepo Baena\*\*\*\*\*

## Resumen

**Introducción.** En la producción industrial de pigmentos tradicionalmente se ha empleado la reacción estado sólido como método de obtención de óxidos complejos, tales como las espinelas de aplicaciones pigmentantes (con fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), los cuales se sintetizan a través de rutas alternas, buscando con ello reducir costos y disminución del gasto energético en el proceso de producción. En este trabajo se sintetizó el pigmento tipo espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  por el método de autocombustión en solución por las rutas citrato-nitrato, urea-nitrato y glicina-nitrato.

**Objetivo.** Obtener estructuras tipo espinela por los métodos de autocombustión citrato-nitrato, urea-nitrato y glicina-nitrato. **Materiales y métodos.** Para la síntesis de los pigmentos a través de las distintas rutas se emplearon los compuestos ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y finalmente (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Los pigmentos obtenidos se caracterizaron usando diferentes técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), y espectrofotometría UV-VIS. **Resultados y discusión.** Con los métodos de síntesis propuestos se pudo obtener un control del tamaño y de la morfología de las partículas y la pureza de las fases. **Conclusión.** Los pigmentos obtenidos a través de las diferentes rutas presentan características y respuestas de caracterización similares, lo cual lleva a considerar que se llegó a un mismo pigmento y que es posible reducir costos en la síntesis.

**Palabras clave:** pigmento cerámico, método de autocombustión, espinelas, caracterización de materiales cerámicos.

## Synthesis and characterization of $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ spinel type pigments, by the use of the in solution auto combustion method

### Abstract

**Introduction.** In the industrial production of pigments, the solid state reaction has been traditionally applied as a method to obtain complex oxides, such as pigmentation application spinels (formula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), which are synthesized through alternative routes, aiming to reduce costs and energy consumption in the production process. In this research work, the spinel type pigment  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  was synthesized by the use of the in solution auto combustion method, through the citrate-nitrate, urea-nitrate and glycine-nitrate routes. **Objective.** To obtain spinel type structures by the use of the citrate-nitrate, urea-nitrate and glycine-nitrate auto combustion methods. **Materials and methods.** For the synthesis of the pigments in the different routes, the compounds ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) and finally (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), were used. The pigments obtained were characterized by the use of several techniques such as X ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and UV-VIS spectrophotometry. **Results and discussion.**

\* Artículo derivado del proyecto de investigación "Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos alternativos" desarrollado por el grupo de Pigmentos Cerámicos en el laboratorio de Investigación Cerámicos y Vítreos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

\*\* Ingeniero Químico, Ingeniero Físico, Estudiante de Maestría en Materiales y Procesos. Grupo del color, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín. E- mail: eachavar@unal.edu.co

\*\*\* Ingeniera Química. Grupo del color, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín. E-mail: nbetancurg@unal.edu.co

\*\*\*\* Ingeniero Físico, magíster en Materiales y Procesos. Docente Corporación Universitaria Lasallista. E-mail: jumontoya@lasallistadocentes.edu.co

\*\*\*\*\* Ingeniero de Minas y Metalurgia. Postdoctorado en Investigación básica en pigmentos inorgánicos. Grupo del color, Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín. E-mail: ojrestre@unal.edu.co

Correspondencia: Oscar Jaime Restrepo Baena, email: ojrestre@unal.edu.co

Artículo recibido: 21/01/2012, Artículo aprobado: 01/08/2012

With the synthesis methods proposed, a control of size and morphology of the particles and of the purity of the phases, was achieved. **Conclusion.** The pigments obtained by the different routes have similar characteristics and characterization responses and, therefore, the pigment achieved is the same. This means that reducing costs in the synthesis is possible.

**Key words:** ceramic pigment, auto combustion method, spinels, characterization of ceramic materials.

### Síntese e caracterização de pigmentos tipo espinélio $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ através do método autocombustão em solução

#### Resumo

**Introdução.** Na produção industrial de pigmentos tradicionalmente se empregou a reação estado sólido como método de obtenção de óxidos complexos, tais como as espinélios de aplicações pigmentantes (com fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), os quais se sintetizam através de rotas alternas, procurando com isso reduzir custos e diminuição do gasto energético no processo de produção. Neste trabalho

se sintetizou o pigmento tipo espinélio  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pelo método de autocombustão em solução pelas rotas citrato-nitrato, ureia-nitrato e glicina-nitrato. Objetivo. Obter estruturas tipo espinélio pelos métodos de autocombustão citrato-nitrato, ureia-nitrato e glicina-nitrato. Materiais e métodos. Para a síntese dos pigmentos através das diferentes rotas se empregaram os compostos  $(\text{Cu}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{O}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{Cr}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{O}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H})$ ,  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ ,  $(\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)$  e finalmente  $(\text{III})$   $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ . Os pigmentos obtidos se caracterizaram usando diferentes técnicas tais como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varrido (MEB), e espectrofotometria UV-VIS. Resultados e discussão. Com os métodos de sínteses propostos se pôde obter um controle do tamanho e da morfologia das partículas e a pureza das fases. Conclusão. Os pigmentos obtidos através das diferentes rotas apresentam características e respostas de caracterização similares, o qual leva a considerar que se chegou a um mesmo pigmento e que é possível reduzir custos na síntese.

**Palavras importantes:** pigmento cerâmico, método de autocombustão, espinélios, caracterização de materiais cerâmicos.

## Introducción

Las espinelas  $\text{AB}_2\text{O}_4$  son óxidos ternarios, que exhiben interesantes propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas<sup>1, 2</sup>. El método más utilizado para la síntesis de espinelas ha sido a través de reacción de estado sólido, también conocido como método tradicional<sup>3, 4</sup>. En los últimos años se ha tenido una fuerte tendencia para usar rutas químicas para la síntesis de partículas cerámicas cristalinas a bajas temperaturas<sup>5</sup>. Los métodos no convencionales frecuentemente utilizados para la síntesis de óxidos complejos son método gel citrato, pechini, autocombustión, microemulsión y coprecipitación.

El método de autocombustión se basa en la preparación de una solución equimolar de nitratos de las sales de metales, a la cual se le adiciona un agente promotor de la ignición formando así una solución con una relación  $\text{NO}_3^- / \text{NH}_2$  igual a la unidad, en la cual el agua se evapora lentamente hasta la formación de un gel o resina<sup>6</sup>.

El mecanismo de formación de este gel no ha sido esclarecido satisfactoriamente, pero se conoce que dependiendo del tipo de metal utilizado en la síntesis, el compuesto orgánico se acomplejará de manera diferente con el metal. Para el caso de la glicina, esta se enlaza a través del grupo carboxilo si el metal es alcalino o alcalinotérreo, pero se enlaza a través del grupo amino si el metal es de transición. Esto genera características diferentes del gel.

El gel formado se lleva a la temperatura de autocombustión (aproximadamente 300°C). En esta etapa del proceso el compuesto orgánico se desempeña como combustible de la reacción entre el grupo nitrato y el amonio para la formación de nitrógeno gaseoso. Esta reacción es exotérmica y es la responsable de la combustión del material carbonoso. Al inicio de la reacción se presentan gradientes de temperatura locales elevados, los cuales hacen que parte de los compuestos orgánicos se oxiden formando  $\text{CO}_2$ , ya que todo el proceso se realiza en una atmósfera de aire. El material restante de compuestos orgánicos permanece como coque, mezclado con el óxido metálico formado por la reacción de descomposición del nitrato.

Posteriormente se realiza una etapa de calcinación en atmósfera oxidante con el objetivo de remover el carbono presente en el sólido y formar así la fase cristalina inorgánica<sup>6</sup>.

Generalmente este método propicia áreas superficiales mayores y densidades notablemente menores que las obtenidas por otros métodos de preparación.

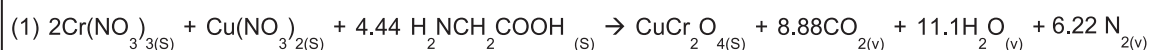
La elección del combustible para la preparación de polvos cerámicos por el método de autocombustión es un factor muy importante. La urea y la glicina son los combustibles más utilizados para producir este tipo de polvos con una estequiometría exacta y con alta uniformidad. Asimismo, compuestos como alanina<sup>7</sup>,<sup>8</sup>, asparagina, serina<sup>9</sup> y metilcelulosa<sup>5</sup>, acetato de amonio, citrato de amonio y tártrato de amonio<sup>10</sup> han sido estudiados como combustibles. También se han utilizado mezclas de combustibles<sup>11</sup>, tales como ácido cítrico y ácido succínico<sup>12</sup>; ácido cítrico y glicina<sup>13</sup>, urea, monoetanolamina y alanina<sup>7</sup>.

## Materiales y métodos

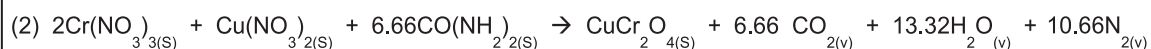
La síntesis de la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  se realiza por los métodos de autocombustión y reacción en estado sólido.

*Método de autocombustión:* Se realizaron tres reacciones a partir de cantidades estequiométricas de los correspondientes nitratos metálicos, óxidos y combustibles utilizados. En las reacciones de autocombustión el nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) marca R. A. Chemicals al 99% de pureza y el nitrato de cromo nona hidratado ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) marca R. A. Chemicals al 98% de pureza, se utilizaron como agentes oxidantes y la glicina ( $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) marca Panreac al 99% de pureza, urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) marca Carlo Erba al 99% de pureza y ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) marca Panreac y pureza del 99% como combustibles. A continuación se describen las reacciones químicas ocurridas asumiendo combustión completa para el sistema nitratos-combustible:

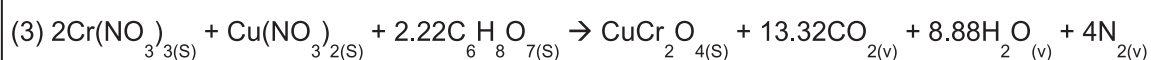
### Autocombustión, Glicina-Nitrato



### Urea-Nitrato



### Citrato-Nitrato



Se usó la relación de equivalencia,  $\varnothing_e$  (oxidantes/reductores) para hallar la cantidad de combustible requerido, usando el total de valencias de agentes oxidantes y reductores de los oxidantes y del combustible, que sirven como coeficientes numéricos tal que  $\varnothing_e$  sea igual a la unidad y el calor liberado en la reacción sea máximo<sup>14</sup>.

Usando los conceptos de química de propelen-tes, los elementos Cu, Cr, C y H se consideran elementos reductores con las valencias +2, +3, +4 y +1, respectivamente. El oxígeno se considera un elemento oxidante con valencia -2 y la valencia considerada para el nitrógeno

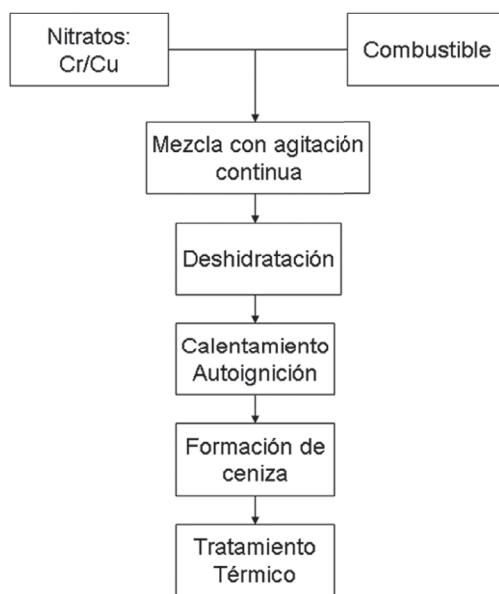
es 0 por ser inerte. Para la síntesis de 10g de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  en cada reacción de autocombustión requieren,

- Para urea, una relación molar de 4.4 (urea: nitrato de cobre), y una masa de 14.4 g
- Para  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  una relación molar de 6.6 y 17.3 g
- Para  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  una relación molar de 2.2 y 20.15 g

En un beaker se disuelven cada una de las materias en medio acuoso en forma indepen-

diente durante 10 minutos bajo agitación magnética. Luego se mezclan todos los reactivos y se dejan en agitación continua por 20 minutos. La mezcla preparada se somete a calentamiento lento (4 horas) con el fin de lograr la evaporación del agua y la formación de un gel, propiciando la combustión a la temperatura de autoignición y conduciendo a la aparición de

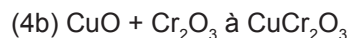
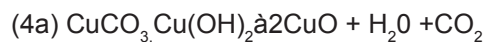
un polvo voluminoso. El polvo seco se reduce de tamaño de partícula en un mortero y se lleva a un tratamiento térmico posterior a 800°C durante 6h, para culminar el proceso de síntesis. El diagrama de flujo para la preparación de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  por el método de autocombustión se muestra en la figura 1.



**Figura 1. Esquema del proceso de síntesis de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  por el método de autocombustión**

*Método de reacción en estado sólido:* En la síntesis del pigmento, mediante la reacción en estado sólido se utiliza carbonato básico de cobre ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) y óxido de cromo (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Reacciones método tradicional



Para realizar la síntesis del pigmento por reacción en estado sólido, se mezclan los óxidos correspondientes y se llevan a un tratamiento térmico a una velocidad de calentamiento de 8,13°C/min por 2h hasta alcanzar una temperatura de 1000°C sostenida por 12h.

Los polvos obtenidos por ambos métodos, autocombustión y reacción en estado sólido,

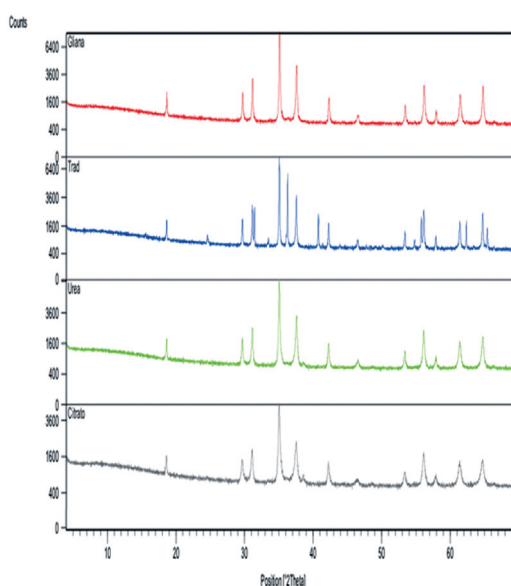
se caracterizaron por DRX, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia UV-visible fue desarrollada entre un rango de 200-1025 nm para la determinación de la reflectancia difusa. Los parámetros de color  $L^*a^*b^*$  de los polvos con tratamiento térmico fueron medidos por colorimetría, donde  $L^*$  es la luminosidad (negro=0, blanco=100),  $a^*$  es verde (-) o rojo (+) y  $b^*$  es azul (-) o amarillo (+) [2]. La composición de las fases presentes fue determinada por fluorescencia de rayos X (FRX).

La difracción de rayos X (DRX) se realiza para determinar las fases presentes en cada una de las muestras. Se utilizó un difractómetro marca PANalytical, modelo XPert-Pro, que funciona con radiación Cu Ka de 1.54060 Å, ángulo de barrido desde 4 a 75°, para una velocidad de 0.02°/min y 400 cps.

Para observar la morfología de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo 5410 para electrones retrodispersos. El espectro de reflectancia difusa y las coordenadas colorimétricas se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro UV VIS IR Glacier TM X con arreglo lineal CCD, que detecta en el rango de 200 nm a 1025 nm, usando un iluminante CIE D65 y el observador estándar CIE 1964 y geometría de medida 0°:0°. Los parámetros de color fueron medidos por colorimetría  $L^*a^*b^*$  donde  $L^*$  es la luminosidad (negro=0, blanco=100),  $a^*$  es verde (-) o rojo (+) y  $b^*$  es azul (-) o amarillo (+).

## Resultados

En la figura 2 se observan los difractogramas para la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sintetizada a través de los métodos glicina-nitrato, tradicional, urea-nitrato y citrato-nitrato, los patrones de difracción corresponden, respectivamente, al orden dado arriba. Los pigmentos obtenidos por los métodos alternativos revelan la cromita de cobre como la única fase presente; en el caso del patrón de difracción del método tradicional, se encuentran dos fases adicionales, las cuales corresponden al óxido cúprico y al óxido de cromo que no reaccionaron en la etapa de reacción química en estado sólido.



**Figura 2. Difractograma de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , para métodos glicina, tradicional, urea y citrato (ordenado de arriba hacia abajo, respectivamente)**

En la figura 3 se observa el espectro de reflectancia difusa en la región visible para los pigmentos obtenidos, de la cual se observa que los pigmentos obtenidos tienen un porcentaje bajo de reflectancia (entre 11 y 18%). Adicionalmente, no se observan regiones de longitud dominante, lo cual corresponde a que no hay una tonalidad predominante (propio de pigmentos oscuros), ya que al no existir un color característico, la emisión de la luz dispersada por la muestra no ofrece un patrón definido en el espectro visible, es decir, que la reflectancia es casi constante en el espectro visible, lo cual se observa en la figura 3.

La tabla 1 muestra las coordenadas colorimétricas obtenidas para los pigmentos sintetizados; se observan valores de  $a^*$  y  $b^*$  cercanos a cero, así como valores de luminancia del orden de 40, lo cual indica una baja tonalidad y baja saturación, para una luminiscencia por debajo de 45, lo cual es característico de pigmentos negros.

En la figura 4, se muestran las imágenes SEM de las muestras obtenidas a partir del método de autocombustión. En la figura 4(a) se observa la imagen de microscopía electrónica de ba-

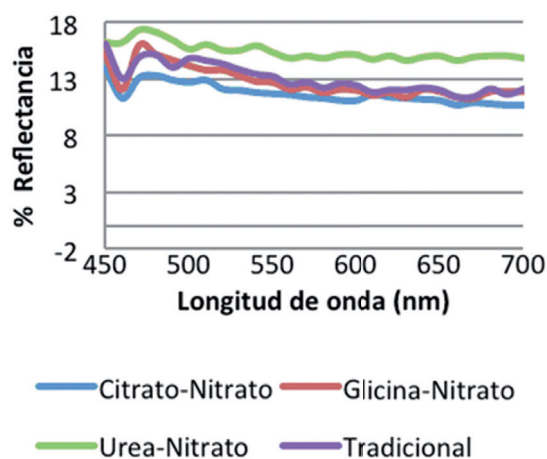
ruido para la estructura espinela obtenida por el método de autocombustión urea-nitrato, la cual muestra una morfología con tendencia esférica y con tamaños de partícula del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

En la figura 4(b), se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido para la estructura espinela obtenida por el método de autocombustión citrato-nitrato, que presenta, al igual que en la imagen 4(a), morfología con tendencia esférica y con similar tamaño de partícula (del orden de 1  $\mu\text{m}$ ), pero se muestra una diferencia al presentar mayor cantidad de aglomeración entre las partículas.

En la figura 4(c), se observa la imagen SEM para la muestra obtenida por el método de au-

tocombustión glicina-nitrato, con características similares a las muestras obtenidas por el método de autocombustión urea-nitrato y citrato-nitrato, pero la aglomeración es menor a las anteriores muestras, debido a las diferencias térmicas en los procesos.

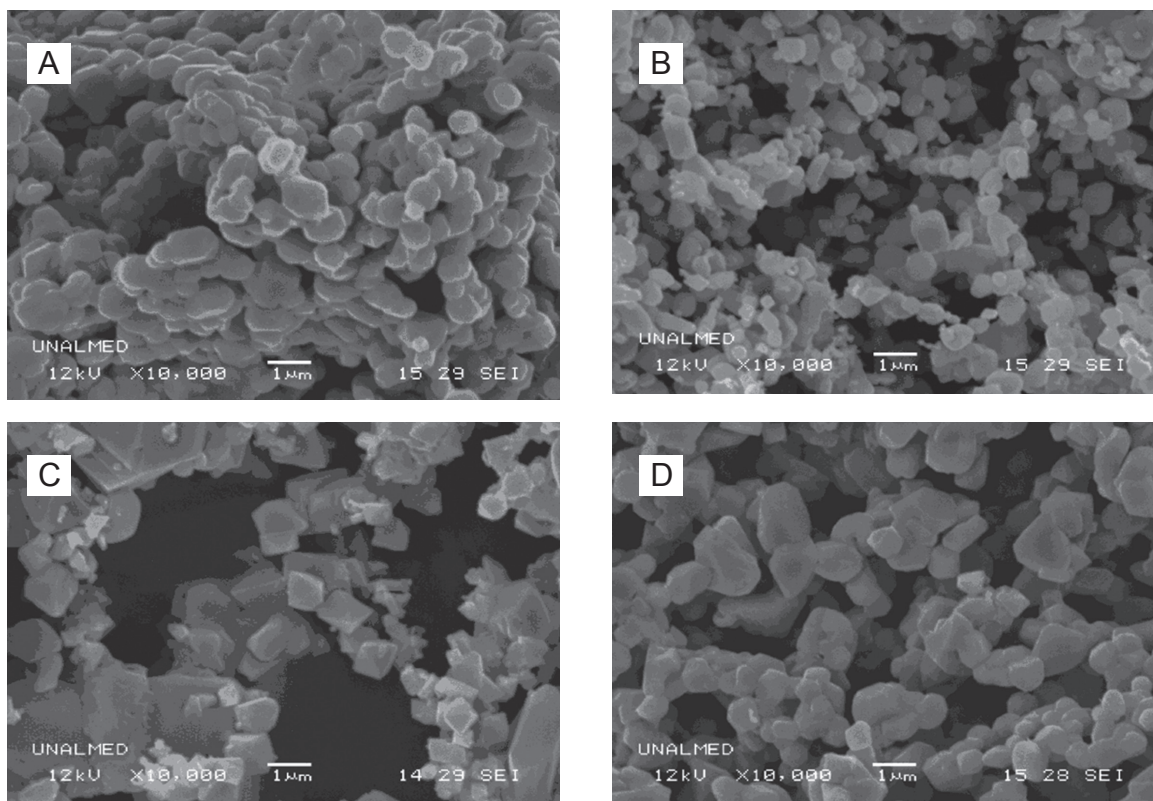
En la figura 4(d) se observa la imagen de microscopía electrónica de barrido para la estructura espinela obtenida por el método tradicional, la cual muestra una morfología con tendencia tetraedral y con tamaños de partícula, mayores a 1  $\mu\text{m}$ . Se observa gran aglomeración para el método tradicional, que corresponde a diferencias térmicas respecto a los métodos de autocombustión, es decir, que la morfología del método tradicional es una consecuencia de las diferencias térmicas en el proceso de síntesis.



**Figura 3. Espectros de reflectancia de las muestras obtenidas**

**Tabla 1. Coordenadas colorimétricas CuCr2O4**

Método	L	a*	b*
Citrato- Nitrato	39,659	0,249	-2,635
Glicina- Nitrato	40,318	-0,709	-5,4
Urea – Nitrato	43,053	0,186	-3,145
Traditional	42,94	1,028	-2,719



**Figura 4. Imágenes SEM de muestras de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , obtenida por los métodos: a) urea-nitrato, b) citrato-nitrato y d) morfología glicina nitrato**

## Discusión

Los resultados obtenidos corresponden a un pigmento de características estructurales, morfológicas y físicas similares, es decir, que se obtuvieron productos de características equivalentes, lo cual puede ser corroborado a partir de los espectros DRX, en donde se presenta una fase predominante de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . En las figuras SEM se observa morfología similar para las muestras obtenidas por el método de auto-combustión a través de las diferentes rutas, al presentar diferencias de aglomeración, lo cual corresponde a la cinética de la reacción de síntesis, ya que si se presenta mayor densidad de granos, entonces en la muestra el tiempo de reacción aumenta, al igual que el nivel de exothermicidad para la formación estructural.

## Conclusiones

Se obtuvieron pigmentos cerámicos con estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a una temperatura

de  $800^\circ\text{C}$  y en un tiempo de reacción de 6 horas, lo cual demuestra su ventaja respecto al método tradicional cuyos resultados muestran que a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  y en un tiempo de 16 horas no se obtiene la fase pura, ya que la cinética de reacción en estado sólido es muy lenta.

La morfología casi esférica y el tamaño de partícula del orden de  $1\mu\text{m}$  obtenidos por los métodos alternativos muestran el control que se puede hacer de estos dos parámetros de importancia en la aplicación final en el esmalte. El espectro de reflectancia difusa y las coordenadas colorimétricas muestran la importancia de la caracterización óptica en los pigmentos cerámicos. Las curvas de reflectancia difieren entre los pigmentos obtenidos por los diferentes métodos, es decir, que la tonalidad y, por ende, los pigmentos poseen características de aplicación similares.

El resultado colorimétrico muestra similitud en niveles de opacidad, pero los componentes di-

fieren algo en las coordenadas de color, lo cual corresponde a las diferentes rutas de síntesis, de manera que las características microscópicas entre los pigmentos divergen y las características macroscópicas convergen, lo cual indica que respecto a los pigmentos obtenidos industrialmente se podría decir que es posible obtener pigmentos de calidad similar o mejor, a partir de métodos alternos de menor costo de producción, tales como los presentados en este trabajo.

## Referencias bibliográficas

- VLASENKO, V. M. and CHEMOBRIVETS, V. L. Methane chlorination on spinel copperchromiumcatalyst in the presence of oxygen. En: Russian Journal of Applied Chemistry. Julio 1997. Vol. 71, N° 8, p. 1393-1396.
- LONGO, Eduardo; *et al.* Synthesis and characterization of Li<sub>2</sub>ZnTi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> spinel using the modified polymeric precursor method. En: Materials Chemistry and Physics. Febrero 2003. Vol. 82, N° 2, p. 68-72.
- PREUDHOMME, Jean Luc ; *et al.* Infrared studies of spinels-III. The normal II-III spinels. En: Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. Noviembre 2001. Vol. 27, N°9, p. 1817-1835.
- CHOKKARAM, Shivaraj; *et al.* Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Julio 1998. Vol. 121, N° 3, p. 157-169.
- LIU, Xingqin; *et al.* A facile combustion synthesis of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> powders by in situ assembly of polymer. En: Journal of Alloys Compounds. Mayo 2008. N° 1, p. 364-368.
- PEDERSON, L. R.; *et al.* Method of making metal oxide ceramic powders by using a combustible amino acid compound. Appl. No. 07/599,273. Fecha de solicitud: 16, October, 1990, US patent number: 5,114,702. October 1992.
- IANOS, Robert; *et al.* Application of new organic fuels in the direct MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> combustion synthesis. En: European Journal of Inorganic Chemistry. Febrero 2008. Vol. 2008, N° 6, p. 931-938.
- IANOS, Robert; *et al.* Peculiarities of CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation by using low-temperature combustion synthesis. En: European Journal of Inorganic Chemistry. Vol. 2008, N° 6, p. 925-30.
- EDRISSI, Mohammad and NOROUZBEIGI, Reza. Synthesis and characterization of alumina nanopowders by combustion of nitrate-amino acid gels. En: Materials Science-Poland, Marzo 2007. Vol. 25, N° 4, p. 1029-1040.
- VENKATESWARULU, Murrupati; *et al.* Ammonium carboxylates assisted combustion process for the synthesis of nanocrystalline LiCoO<sub>2</sub> powders. En: Materials Chemistry & Physics. Junio 2008. Vol. 109, p. 141-148.
- ARUNA, S. and RAJAM, K. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite. En: Materials research bulletin. Febrero 2004. N°2, p. 57-67.
- VIJAYARAGHAVAN, Gopal and SASICUMAR, S. Solution combustion synthesis of bioceramic calcium phosphates by single and mixed fuels—a comparative study. En: Ceramics International. Marzo 2007. Vol. 34, N° 6, p. 1373-1379.
- DEVI, Sujatha and BANERJEE, Susanta. Search for new oxide-ion conducting materials in the ceria family of oxides. En: Chemistry and Materials Science. Agosto 2007. Vol. 1, N° 1, p. 73-78.
- KAMBALE, Rahul; *et al.* Structural and magnetic properties of Co<sub>1-x</sub>MnxFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0≤x≤0.4) spinel ferrites synthesized by combustion route. En: Journal of Alloys and Compounds. Febrero 2010. Vol. 490, N° 2, p. 568-571.
- COSTA, Ana Cristina; *et al.* Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. En: Journal of the European Ceramic Society. Abril 2008. Vol. 28, N° 2, p. 2033-2037
- DEL PIERO, Gastone; *et al.* Structure and reactivity of Zn-Cr mixed oxides Role of non-stoichiometry in the catalytic synthesis of methanol. En: Catalysis Letter. Mayo 1989. Vol. 3, N° 1, p. 65-72.
- ASHFAQ, Ahmed; *et al.* Structural, transport and infrared studies of oxidic spinels Zn<sub>1-x</sub>NixFeCrO<sub>4</sub>. En: Journal of Materials Science. Julio 1990. Vol. 25, N° 6, p. 407-410.