

## Caracterização do composto de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ obtido pelo método da reação de combustão em solução

### Characterization of $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ composite obtained by solution combustion synthesis

Francisco de Assis Borges Lima Martins<sup>1</sup>, Meirinalva Batista Miranda Coelho<sup>1</sup>  
Raimundo Nonato Ribeiro da Silva<sup>2</sup>, Jomar Sales Vasconcelos<sup>3</sup>  
José Hilton Gonçalves Rangel<sup>3</sup>, Elson Longo<sup>4</sup>  
Marcelo Moizinho Oliveira<sup>1</sup>, Josenilma da Silva<sup>2</sup>,  
José Manuel Rivas Mercury<sup>1</sup>

<sup>1</sup> PPGEM, IFMA Av. Getúlio Vargas 04, 65025-001, São Luís, Maranhão, Brasil.

<sup>2</sup> IFTO Av. Bernado Sayão s/n, Chácara Raio de Sol, 77760-000, Colinas do Tocantins, Tocantins, Brasil.

<sup>3</sup> DAQ/ PPGQ/ IFMA, Av. Getúlio Vargas 04, 65025-001, São Luís, Maranhão, Brazil.

<sup>4</sup> CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C. P. 355, 14801-907, Araraquara, São Paulo, Brasil.

e-mail: francisco.martins@acad.ifma.edu.br, meirinalva@ifma.edu.br, raimundo.silva@ifto.edu.br, jomar@ifma.edu.br, hiltonangel@ifma.edu.br, elson.liec@gmail.com, marcelo@ifma.edu.br.

#### RESUMO

O material  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  foi sintetizado pela reação de combustão em solução e tratado termicamente na faixa de 600 à 1100°C, afim de verificar a evolução das fases. O composto foi caracterizado estrutural e morfologicamente por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), refinamentos pelo método de Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier. O comportamento da sinterização do material foi analisado por meio da dilatométrica. Por meio dos padrões da difração de raios X (DRX) observou-se a formação da fase pura da Cromita de Cobre na faixa de 700-1000°C, a qual é corroborada pelo Refinamento Rietveld. Quanto a morfologia, as fases puras da cromita de cobre apresentaram formas de poliedros regulares. Por meio da dilatométrica observou-se que o material apresentou uma expansão seguida de retração associada a mudança estrutural do material.

**Palavras-chave:** Cromita de cobre, método da reação de combustão em solução.

#### ABSTRACT

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$  material was subjected to solution combustion synthesis and heat-treated in the range of 600 to 1100°C in order to analyze its phase evolution. The structure and morphology of the composite were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), while its sintering behavior was analyzed by dilatometry. The XRD patterns revealed the formation of pure phase copper chromite in the range of 700-1000°C, which was confirmed by Rietveld refinement. This pure phase copper chromite exhibited a regular polyhedral shaped morphology. The dilatometric analysis indicated that the composite underwent thermal expansion followed by shrinkage, which were attributed to structural changes in the material.

**Keywords:** Copper chromite, method of solution combustion synthesis.

#### 1. INTRODUÇÃO

A Cromita de Cobre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) com estruturas do tipo espinélio com distorção tetragonal tem ampla utilização comercial devido as propriedades, tais como: - catalisadores, - abrasivos, - propulsores sólidos, - componentes de sensores, - redução de poluição, - fotocatalise, - eletrodos, - sensores, - semicondutores e - pigmentos [1–6].

Os métodos mais comuns de síntese da cromita de cobre são reação em estado sólido, coprecipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, Pechini e nanocasting [4, 7–10]. A utilização de uma técnica simples para síntese da cromita de cobre, é determinante na investigação potencial de aplicações práticas que dependem da sua composição de fase, defeitos na estrutura cristalina, tamanho de partícula, área superficial e morfologia [8, 11, 12]. Portanto, explorar métodos adequados para preparar materiais a base de cromita de cobre puro e controlar alguns parâmetros, é de suma importância para sua aplicação.

A reação de combustão baseada nas reações químicas redox altamente exotérmica entre oxidante e um combustível, é bastante promissora, pois utiliza-se reagentes de baixo custo para obtenção dos materiais. Além disso, proporciona um produto uniforme, de alta pureza, com possibilidades de controle do tamanho e morfologia das partículas, associada a baixa temperatura de processamento, comparado aos métodos de síntese para reações no estado sólido. O método destaca-se por ser simples, não necessitando de grandes aparatos experimentais, múltiplas etapas e ainda e o mais importante, baixa geração de resíduos [13–15].

Este trabalho teve como objetivo sintetizar a cromita de cobre por meio da reação de combustão em solução utilizando ureia como combustível e nitratos como fonte dos metais Cu e Cr, respectivamente.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Síntese

Para a síntese do material foi utilizado nitrato de cobre trihidratado [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – Sigma-Aldrich], nitrato de cromo nonahidratado [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – Synth] e ureia [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  – Synth] (combustível) os quais foram misturados em relações molares Cr:Cu:Ureia (1:2:4) em água deionizada (aproximadamente 100 mL). Após esta etapa de dissolução dos reagentes houve a formação de uma emulsão. O sistema então foi colocado em forno mufla, pré-aquecido a 500°C, durante 20 minutos, a fim de provocar a autoignição e garantir que a reação ocorresse completamente.

Os pós resultantes da autoignição foram desaglomerados em almofariz de ágata, separados em partes iguais e posteriormente, tratados termicamente a temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100°C, por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera ambiente em forno mufla.

### 2.2 Caracterização

O estudo da evolução das fases do material, em função do tratamento térmico e identificação de estruturas cristalinas, foi realizado por meio da difratometria de raios X, utilizando um difratômetro X'Pert PRO (Mpd pw 3040/60) da PANalytical, radiação K $\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). Os registros foram coletados no intervalo angular 10-70° (2 $\theta$ ) com um passo de 0,0131° (2 $\theta$ ) e um tempo de contagem de 7,564 s. Os resultados foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS.

No cálculo dos parâmetros de rede e quantificação das fases cristalinas foi utilizado o método de refinamento de Rietveld a partir dos difratogramas de raios X com taxa de varredura de 0,01 °/min e passo de 0,02°, com o auxílio do programa GSAS (General Structure Analysis System) com interface gráfica EXPGUI [16, 17]. Os fatores de refinamento foram acompanhados pelos seguintes índices de confiabilidade:  $R_{wp}$ ,  $\chi^2$ ,  $R_p$ ,  $R_{Bragg}$ . O índice  $R_{wp}$  é utilizado para verificar se o refinamento está convergindo, o  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , o  $\chi^2$  é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1 e o  $R_{Bragg}$  para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, e que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, cujo valor também deve estar próximo de 1 [18].

Nos cálculos do tamanho dos cristalitos, foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 1) [19, 20], em que considerou-se as intensidades do pico principal de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e o cálculo foi realizado considerando partículas esféricas. O padrão utilizado foi o óxido de Cério ( $\text{CeO}_2$ ), com as especificações: posição  $2\theta = 28,561$  (pico 100 %) com FWHM (°) = 0,086.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que D é o diâmetro médio das partículas, K representa a constante dependente da forma das partículas (K = 0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado nos raios X,  $\beta$  é a largura total à meia-altura do pico mais intenso e  $\theta$  o ângulo de difração.

A morfologia dos pós foi observada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), operado com um feixe de elétrons incidentes de 5 kV. As amostras dispersas por ultrassom em acetona, foram depositada

em lâmina de silício e colocada no porta amostra para análise. O tamanho de partículas foi medido com auxílio do software ImageJ.

As análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em amostras (pó e pastilha) à temperatura ambiente em um espectrofotômetro modelo MB-102 (Bomem-Michelson FT). A análise foi realizada na faixa espectral entre 200-2000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

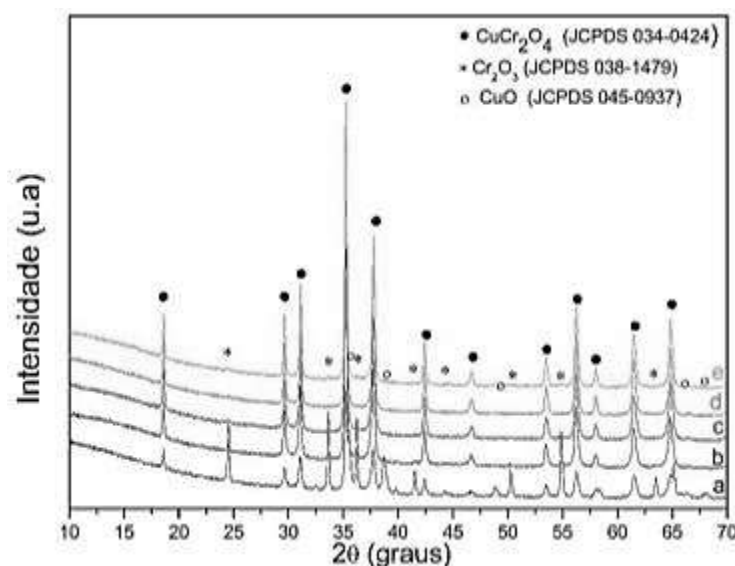
Utilizou-se um dilatômetro Netzsch DIL 402PC/2, com taxa de aquecimento 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$  para a análise dilatométrica. Para essa análise corpos de prova foram compactados em formato de paralelepípedo (6 x 6 x 10 mm) por meio da prensagem uniaxial.

Para a sinterização do material, pastilhas na forma de disco foram conformadas com 9 mm de diâmetro e 1mm de espessura por prensagem uniaxial, utilizando-se como material aglutinante o polivinil Butiral (PVB). As amostras foram sinterizada a 900 $^{\circ}\text{C}$ , temperatura na qual a fase cromita estava presente, em forno mufla com taxa de aquecimento de 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  por 2 horas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difração de raios X (DRX)

A composição e estrutura cristalina de pós de compostos de Cu-Cr-O após calcinação a diferentes temperaturas entre 600 – 1100  $^{\circ}\text{C}$  foram caracterizados por difração de raios X (DRX). A Figura 1(a) mostra o padrão de DRX da amostra cuja temperatura de calcinação foi de 600 $^{\circ}\text{C}$ . É possível observar a formação da cromita de cobre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  - PDF 034-0424), além de fases secundárias de óxidos como o  $\text{CuO}$  (PDF 041-0254) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PDF 038-1479). Tal efeito deve-se ao fato de que nesta temperatura, componentes orgânicos nos precursores começam a decompor e a fase inorgânica de Cu-Cr-O inicia sua formação [21]. Em relação as calcinações de 700 $^{\circ}\text{C}$  - 1000 $^{\circ}\text{C}$  (Figuras 1(b) à 1(e)), os padrões de difração de raios X mostram a obtenção da fase  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (PDF 034-0424), demonstrando que o material é termicamente estável nessa faixa de temperatura, e sugerindo que o  $\text{CuO}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reagiram para formar a fase pura da cromita.



**Figura 1:** Difratoograma de raios X de compostos Cu-Cr-O, após calcinação a diferentes temperaturas: (a) 600; (b) 700; (c) 800; (d) 900 e (e) 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se na Figura 2 o difratograma da amostra Cu-Cr-O calcinação a 1100 $^{\circ}\text{C}$  por 2h, que a fase do  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  é decomposta dando origem as fases  $\text{CuCrO}_2$  (delafossita) (PDF 039-0247) e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estudos associam a decomposição das fases  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a menor estabilidade do material a altas temperaturas [12, 22, 23].

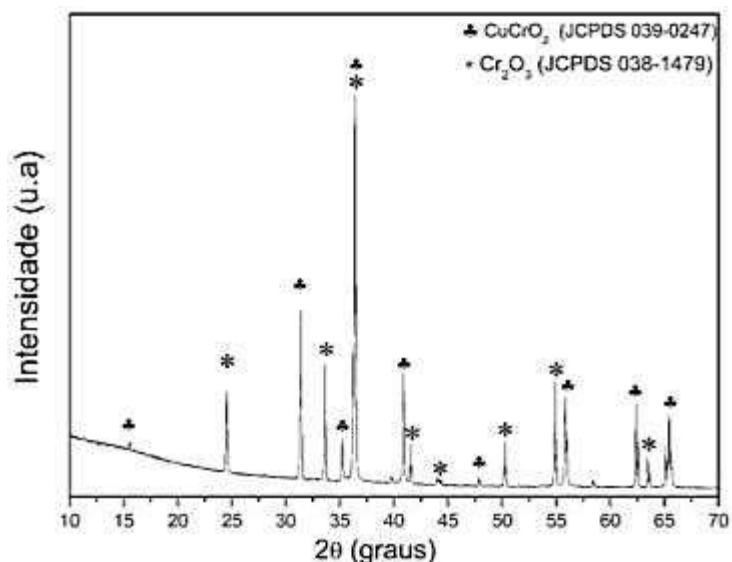
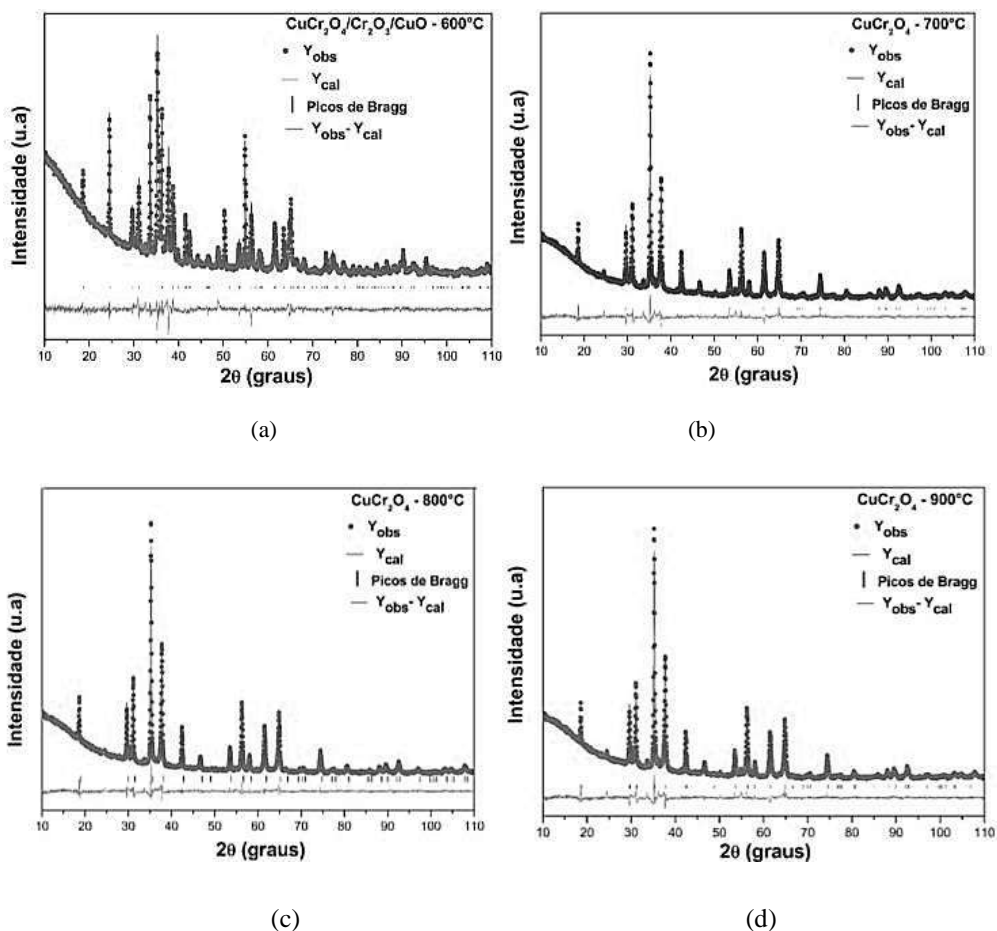
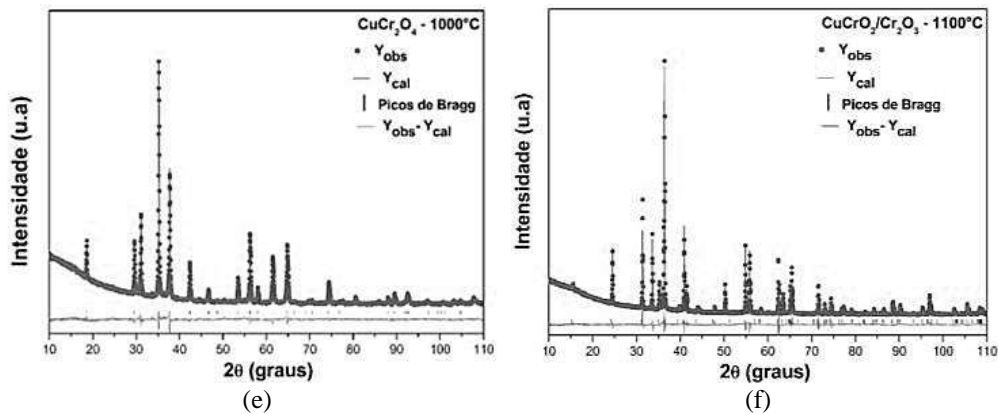


Figura 2: Difratograma de raios X do compostos Cu-Cr-O tratado termicamente a 1100 °C por 2h.

### 3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld para cálculo dos parâmetros de rede e as porcentagens das fases cristalinas presentes no material sintetizado foram obtidos a partir do ajuste aos padrões: ICSD N° 16708 ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), ICSD N° 163253 ( $\text{CuCrO}_2$ ), ICSD N° 163253, ICSD N° 167268 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e ICSD N° 16025 ( $\text{CuO}$ ). Pode observar que a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ( $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ ) nas Figura 3, o que indica boa correlação dos dados no refinamento.





**Figura 3:** Refinamento de Rietveld de pó calcinado a: (a) 600, (b) 700, (c) 800, (d) 900, (e) 1000 e (f) 1100 °C.

Os índices de qualidade dos refinamentos estão descritos na Tabela 1, indicando que os modelos estruturais adotados foram adequados às análises material obtidos.

**Tabela 1:** Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de Cu-Cr.

Temperatura de calcinação (°C)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	χ <sup>2</sup> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)
600	2,25	3,19	1,78	6,88
700	2,59	3,65	2,27	8,38
800	2,42	3,30	1,92	5,53
900	1,91	2,50	1,12	4,89
1000	2,27	3,09	1,69	7,57
1100	2,84	4,95	4,34	11,38

Na Tabela 2 são mostradas as porcentagens das fases cristalinas para cada amostra com sua respectiva calcinação a diferentes temperaturas. É importante destacar as transformações de fases ocorridas durante o tratamento térmico principalmente a 1100 °C na qual a cromita de cobre se decompõe em delafossita (CuCrO<sub>2</sub>) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 2:** Porcentagem das fases cristalográficas dos pós de Cu-Cr obtidos.

Temperatura de calcinação (°C)	Fases presentes (%)			
	CuCrO <sub>2</sub>	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
600	-	16,52	38,97	44,50
700	-	-	-	100
800	-	-	-	100
900	-	-	-	100
1000	-	-	-	100
1100	60,42	-	39,57	-

A Tabela 3, mostra os valores dos parâmetros de rede para os pós de Cu-Cr obtidos a partir da calcinação a 600-1100°C. Uma variação significativa nos parâmetros de rede é identificado na estrutura calcinada a 1100°C, em que aparece a fase delafossita.

**Tabela 3:** Parâmetros de rede obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós de Cu-Cr.

Temperatura de calcinação (°C)	Fase	Parâmetros de rede (Å)	
		a = b	c
600	CuO	a=4,6900; b=3,4255(2)	5,1345(3)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9590(3)	13,5927(8)
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,0293(6)	7,7940(8)
700	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,0297(0)	7,7926(9)
800	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,0304(0)	7,7922(0)
900	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,0301(9)	7,7871(2)
1000	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,0303(8)	7,7862(1)
1100	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9587(9)	13,5926(9)
	CuCrO <sub>2</sub>	2,9752(6)	17,1035(5)

Os valores do tamanho médio dos cristalitos são apresentados na Tabela 4, no qual é possível observar um aumento do tamanho de cristalito com o aumento na temperatura.

**Tabela 4:** Tamanho médio dos cristalitos dos pós de Cu-Cr obtidos.

Temperatura de calcinação (°C)	T <sub>k</sub> (nm)		
600	26,03 <sup>a</sup>	71,99 <sup>b</sup>	39,48 <sup>c</sup>
700	37,79 <sup>c</sup>		
800	39,85 <sup>c</sup>		
900	45,79 <sup>c</sup>		
1000	47,95 <sup>c</sup>		
1100	118,95 <sup>d</sup>		155,18 <sup>e</sup>

a - T<sub>k</sub> – Tamanho de cristalitos – reflexão (002), (-113)

b - T<sub>k</sub> – Tamanho de cristalitos – reflexão (012), (-114), (-120)

c - T<sub>k</sub> – Tamanho de cristalitos – reflexão (112), (121), (022)

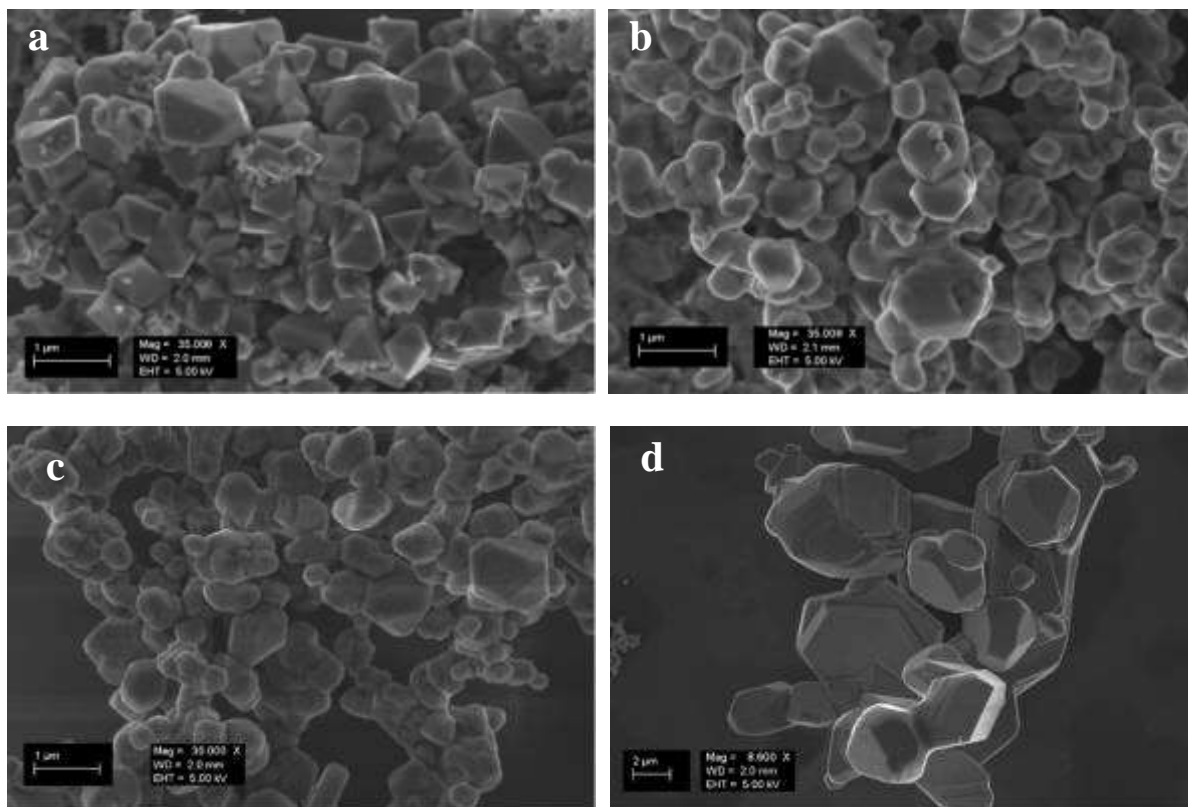
d - T<sub>k</sub> – Tamanho de cristalitos – reflexão (012), (-114)

e - T<sub>k</sub> – Tamanho de cristalitos – reflexão (006), (-116)

### 3.3 Análise da morfologia das partículas por MEV-FEG

A Figura 4 mostra a morfologia das partículas calcinadas as temperaturas de 600, 700, 1000 e 1100°C. Na micrografia a 600°C (Fig. 4a), observa-se aglomerados de partículas no formato de poliedros irregulares. Na faixa de temperatura de 700 até 1000°C (Figura 4b – 4c), revelam-se aglomerados de partículas esféricas de forma irregular. O tamanho das partículas menores está na faixa de 200-400 nm e as partículas maiores entre 900 nm – 1,1 µm. A coalescência das partículas menores com as maiores formam partículas com morfologias nos formatos de poliedros octaédricos e romboédricos cúbicos [24, 25].

No material calcinado a 1100°C (Fig. 4d) há a formação da fase de CuCrO<sub>2</sub>, de acordo com os padrões de DRX (Fig. 2), e essas partículas apresentam morfologia hexagonal na forma de placas. Outras formas de poliedros irregulares evidenciam fases secundárias de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4:** Micrografias das amostras obtidas após calcinação: (a) 600, (b) 700, (c) 1000 e (d) 1100°C.

### 3.4 Dilatometria

Para essa caracterização foi utilizado amostras de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  obtida na temperatura de 700°C (esta foi a menor temperatura na qual o material apresentou a fase pura da cromita de cobre). A Figura 5 mostra o comportamento térmico da Cromita de Cobre com sua respectiva derivada. Uma expansão gradual próximo a temperatura de 250°C pode estar associada a decomposição do aglutinante (polivinil butiral, PVB). Na temperatura de 612°C, observa-se uma expansão acentuada do material, possivelmente, relacionado a transição de fase tetragonal para cúbica em  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [24]. A uma temperatura mais elevada, a cromita de cobre sofre uma transição estrutural passando de uma estrutura espinélio tetragonal distorcida com grupo espacial  $(I4_1/amd)$  para espinélio cúbica em  $Fd\bar{3}m$  [26]. A mudança estrutural ocorre devido a uma transição de um estado orbitalmente ordenada para um desordenado associado a uma distorção do tipo Jahn-Teller do tetraedro  $\text{CuO}_4$  [24, 26]. Nesta temperatura, de acordo com os padrões de raios X, os cristais de cromita de cobre começam a se organizar.

A partir da temperatura de 877°C, ocorre o início de uma retração linear. Na temperatura de 1110°C, a contração do material é interrompida, devido a mudança de fase do material, como pode ser observada no difratograma de raios X (Figura 3) na qual a fase  $\text{CuCrO}_2$  passa a ser predominante nesta temperatura.

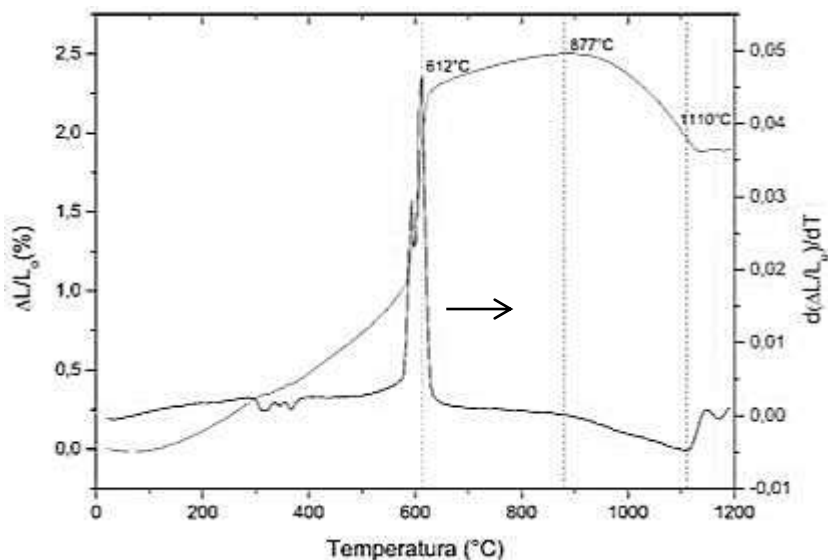


Figura 5: Curva dilatométrica da  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , tratada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros infravermelhos da  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  são apresentados na Figura 6, na qual a análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada para a amostra de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  calcinada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (na forma de pó) e pastilha do mesmo material sinterizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de observar o efeito da temperatura na estrutura da amostra. A razão da comparação com a amostra sinterizada é que a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , na curva dilatométrica (Figura 5), está ocorrendo a retração linear do material, associando esta temperatura a ordenação estrutural do material, com parâmetros (identificados nas análises feitas com DRX) bem destacados para a fase pura de Cromita de Cobre.

Na Figura 6a as bandas a  $610\text{ cm}^{-1}$  e  $526\text{ cm}^{-1}$  são características da vibração da ligação  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  de cromitas em estrutura octaédrica. A banda a  $559\text{ cm}^{-1}$  está relacionada as ligações  $\text{Cu-O}$  em estrutura tetraédrica. Todas as bandas estão associadas com  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e indicam a formação da estrutura espinélio de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [8], [24].

Na amostra de cromita de cobre na forma de pastilha sinterizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig 6b), as bandas de vibração referentes à cromita de cobre são mais definidas pelo aumento da cristalinidade da fase  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , devido a uma organização a curto alcance dos materiais à medida que energia na forma de calor é fornecida ao sistema [27].

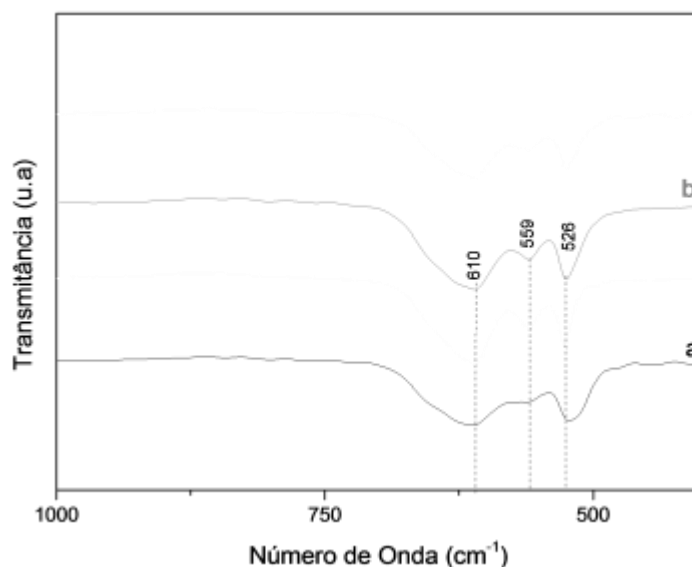


Figura 6: Espectros de Transmitância na região do infravermelho da  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (a) e sinterizadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (b).



#### 4. CONCLUSÃO

O estudo da Cromita de Cobre revelou por meio da análise de difração de raios X, picos identificando fase pura de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nas amostras calcinadas na faixa 700-1000°C, sendo que na temperatura de 600°C os óxidos metálicos ainda não tinham sido totalmente decompostos. A 1100°C uma nova fase (Delafossita) foi formada. O Refinamento por meio da técnica de Rietveld está em concordância com as estruturas obtidas. As micrografias para as fases pura de Cromita de Cobre revelaram partículas com forma de poliedros regulares e para a fase a 1100°C partículas em forma de placas hexagonais. A curva do dilatometria da Cromita de Cobre apresentou inicialmente uma expansão do material, devido a reorganização estrutural das ligações Cu-O. Contudo quando essas ligações se estabilizaram, ocorreu uma contração até a transição de fase. A espectroscopia na região do infravermelho para pó, comparado a amostra sinterizada a 900°C, mostrou que a amostra sinterizada tem bandas mais definidas em razão do aumento da cristalinidade do material.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e FAPEMA (Processo PRONEM-02652/12) pelo financiamento do projeto e ao IFMA/PPGEM e LIEC (UFSCar) por disponibilizarem a infraestrutura necessárias para a síntese e caracterização do material.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] XU, H.-B., ZHANG, Y., LI, Z.-H., *et al.*, “Development of a new cleaner production process for producing chromic oxide from chromite ore”, *Journal of Cleaner Production*, v. 14, n. 2, pp. 211–219, Jan. 2006.
- [2] GRAZENAITE, E., PINKAS, J., BEGANSKIENE, A., *et al.*, “Sol-gel and sonochemically derived transition metal (Co, Ni, Cu, and Zn) chromites as pigments: A comparative study”, *Ceramics International*, v. 42, n. 8, pp. 9402–9412, Jun. 2016.
- [3] COSTA, G., DELLA, V.P., RIBEIRO, M.J., *et al.*, “Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials”, *Dyes and Pigments*, v. 77, n. 1, pp. 137–144, 2008.
- [4] ZHANG, P., SHI, Y., CHI, M., *et al.*, “Mesoporous delafossite  $\text{CuCrO}_2$  and spinel  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ : synthesis and catalysis”, *Nanotechnology*, v. 24, n. 34, p. 345704, 2013.
- [5] ACHARYYA, S.S., GHOSH, S., TIWARI, R., *et al.*, “Preparation of the  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel nanoparticles catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde”, *Green Chemistry*, v. 16, n. 5, p. 2500, 2014.
- [6] KUGEL', K.I., KHOMSKIĬ, D.I., “The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds”, *Soviet Physics Uspekhi*, v. 25, n. 4, pp. 231–256, Apr. 1982.
- [7] PRASAD, R., SINGH, P., “Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 6, n. 2, pp. 63–114, Nov. 2011.
- [8] BESHKAR, F., ZINATLOO-AJABSHIR, S., SALAVATI-NIASARI, M., “Preparation and characterization of the  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nanostructures via a new simple route”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, n. 7, pp. 5043–5051, Aug. 2015.
- [9] BOLLOJU, S., SRINIVASAN, R., “Synthesis of Single Crystalline Delafossite  $\text{CuCrO}_2$  by sol-gel growths”, *International Journal of ChemTech Research*, v. 6, n. 6, pp. 3265–3267, 2014.
- [10] GENG, Q., ZHAO, X., GAO, X., *et al.*, “Low-temperature combustion synthesis of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel powder for spectrally selective paints”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 61, n. 1, pp. 281–288, Jan. 2012.
- [11] CUI, H., ZAYAT, M., LEVY, D., “Sol-Gel Synthesis of Nanoscaled Spinel Using Propylene Oxide as a Gelation Agent”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 35, n. 3, pp. 175–181, Sep. 2005.
- [12] LI, W., CHENG, H., “Cu–Cr–O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants”, *Solid State Sciences*, v. 9, n. 8, pp. 750–755, Aug. 2007.
- [13] SATHISKUMAR, P.S., THOMAS, C.R., MADRAS, G., “Solution Combustion Synthesis of Nanosized Copper Chromite and Its Use as a Burn Rate Modifier in Solid Propellants”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 30, pp. 10108–10116, Aug. 2012.
- [14] KIMINAMI, R. H. G. A., “Combustion Synthesis of Nanopowder Ceramic Powders”, *KONA Powder and Particle Journal*, v. 19, n. 19, pp. 156–165, 2001.
- [15] FUMO, D. A., MORELLI, M. R., SEGADÃES, A. M., “Combustion synthesis of calcium aluminates”, *Materials Research Bulletin*, v. 31, n. 10, pp. 1243–1255, Oct. 1996.

- [16] LARSON, A. C., VON DREELE, R. B., “General Structure Analysis System (GSAS)”, *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, pp. 86–748, 2000.
- [17] TOBY, B. H., “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, n. 2, pp. 210–213, Apr. 2001.
- [18] TOBY, B. H., “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?”, *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, pp. 67–70, Mar. 2006.
- [19] SMILGIES, D.-M., “Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors”, *Journal of Applied Crystallography*, v. 42, n. 6, pp. 1030–1034, Dec. 2009.
- [20] SCHERRER, P., “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, v. 2, pp. 98–100, 1918.
- [21] LI, W., CHENG, H., “Synthesis and characterization of Cu-Cr-O nanocomposites”, *Journal of Central South University of Technology*, v. 14, n. 3, pp. 291–295, Jun. 2007.
- [22] JACOB, K. T., KALE, G. M. IYENGAR, G. N. K., “Oxygen potentials, Gibbs’ energies and phase relations in the Cu-Cr-O system”, *Journal of Materials Science*, v. 21, n. 8, pp. 2753–2758, Aug. 1986.
- [23] STROUPE, J. D. , “An X-Ray Diffraction Study of the Copper Chromites and of the ‘Copper-Chromium Oxide’ Catalyst”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 71, n. 2, pp. 569–572, Feb. 1949.
- [24] NAZ, S. DURRANI, S. K., MEHMOOD, M., *et al.*, “Study of thermal, structural and impedance characteristics of nanocrystalline copper chromite synthesized via hydrothermal process”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 126, n. 2, pp. 381–389, Nov. 2016.
- [25] MA, P., GENG, Q., GAO, X., *et al.*, “CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ceramic Pigments Synthesized by Sol-Gel Self-Combustion Method for Solar Absorber Coatings”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 25, n. 7, pp. 2814–2823, Jul. 2016.
- [26] KENNEDY, B. J., ZHOU, Q., “The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 9, pp. 2227–2230, Sep. 2008.
- [27] ELIZIÁRIO, S. A., *Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente*, Dissertação de M. Sc, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2007.

## ORCID

Jomar Sales Vasconcelos	<a href="http://orcid.org/0000-0002-0155-2080">http://orcid.org/0000-0002-0155-2080</a>
Marcelo Moizinho Oliveira	<a href="http://orcid.org/0000-0003-4991-8157">http://orcid.org/0000-0003-4991-8157</a>
José Hilton Gomes Rangel	<a href="http://orcid.org/0000-0001-7372-6281">http://orcid.org/0000-0001-7372-6281</a>
Raimundo Nonato Ribeiro da Silva	<a href="http://orcid.org/0000-0002-3027-5879">http://orcid.org/0000-0002-3027-5879</a>
José Manuel Rivas Mercury	<a href="http://orcid.org/0000-0002-4716-3603">http://orcid.org/0000-0002-4716-3603</a>
Elson Longo	<a href="http://orcid.org/0000-0001-8062-7791">http://orcid.org/0000-0001-8062-7791</a>
Francisco de Assis Borges Lima Martins	<a href="http://orcid.org/0000-0002-8837-5792">http://orcid.org/0000-0002-8837-5792</a>
Meirinalva Batista Miranda Coelho	<a href="http://orcid.org/0000-0003-2754-4297">http://orcid.org/0000-0003-2754-4297</a>
Josenilma da Silva	<a href="http://orcid.org/0000-0003-4182-0243">http://orcid.org/0000-0003-4182-0243</a>