

## Síntese de compostos à base de delafossita $\text{CuCrO}_2$ dopados com níquel por reação em combustão e sua aplicação em catálise heterogênea

(Synthesis of  $\text{CuCrO}_2$  delafossite-based compounds doped with nickel by solution combustion synthesis and its application in heterogeneous catalysis)

M. C. Viegas<sup>1</sup>; M. M. Oliveira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Av. Getúlio Vargas - Monte Castelo, São Luís - MA, 65030-005

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão  
Av. Getúlio Vargas - Monte Castelo, São Luís - MA, 65030-005  
marlysonviegas@gmail.com

### Resumo

*Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais e ópticas de pós cerâmicos à base de  $\text{CuCrO}_2$  dopados com níquel, obtidos pelo método da combustão em solução (SCS), e sua aplicação como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleos vegetais. Na obtenção dos compostos foram misturadas quantidades estequiométricas dos reagentes nitrato de cobre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ , nitrato de cromo  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$ , nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ , e ureia  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  como combustível. Após a síntese em forno mufla a  $400^\circ\text{C}$ , os compostos foram tratados termicamente na temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , e caracterizados por difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que após a calcinação, foi obtida a fase cristalina da delafossita  $\text{CuCrO}_2$ , e que o aumento na concentração de níquel (0; 0,5 e 1,0% mol) não provocou mudanças significativas nos difratogramas das amostras calcinadas, evidenciando que o metal pode estar incorporado à estrutura do composto  $\text{CuCrO}_2$ .*

*Palavras chave: Catalisadores heterogêneos, reação de transesterificação, dopagem, método da combustão em solução.*

### Abstract

*This work aims to investigate the structural and optical properties of nickel doped  $\text{CuCrO}_2$  based ceramic powders obtained by the method of solution combustion synthesis (SCS) and its application as a heterogeneous catalyst in the transesterification reaction of vegetable oils. In order to obtain the compounds, stoichiometric quantities of the reagents were mixed copper nitrate  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ , chromium nitrate  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$ , nickel nitrate  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ , and urea  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  as fuel. After the synthesis at  $400^\circ\text{C}$ , the compounds were heat treated at  $1100^\circ\text{C}$  and characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM). The results showed that after the calcination, the crystalline phase of the  $\text{CuCrO}_2$  delafossite was obtained, and that the increase in nickel concentration (0, 0.5 and 1.0 mol%) did not cause significant changes in the diffractograms of the calcined samples, evidencing that the metal may be incorporated into the delafossite structure.*

*Keywords: Heterogeneous catalysts, transesterification reaction, doping, solution combustion synthesis*

## INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética tem motivado várias pesquisas pela busca de fontes de energias renováveis, que possam ser uma importante alternativa em relação aos combustíveis fósseis [1]. Dentre elas, o Biodiesel tem atraído cada vez mais atenção.

O Biodiesel é um biocombustível obtido de fontes naturais, como óleos vegetais e gorduras animais [2]. É um homólogo natural do óleo diesel de petróleo, e apresenta inúmeras vantagens em relação a este, pelo fato de ser um combustível biodegradável, renovável, gerar menos poluentes durante a queima e apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel [3]. A obtenção de biodiesel ocorre a partir da reação de transesterificação, na qual um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo ésteres de ácido graxos (biodiesel) e glicerina [4].

A escolha do catalisador é um dos pontos mais importantes na produção de biodiesel. A reação pode ser catalisada por catalisadores homogêneos ou heterogêneos, de natureza ácida ou básica. Os catalisadores homogêneos exibem boa cinética reacional e maior atividade, no entanto podem contaminar o produto final, sendo necessária uma etapa posterior de refino do produto [3]. Os catalisadores heterogêneos, por sua vez, possuem menor custo, não apresentam essa dificuldade de refino, além de poderem ser reciclados e reutilizados para novas operações [4].

As delafossitas são uma classe de minerais formadas por óxidos ternários que apresentam fórmula  $ABO_2$ , onde A e B representam cátions metálicos [5]. A delafossita  $CuCrO_2$  possui excelentes propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, sendo bastante utilizada para a produção de eletrodos, sensores, em catálise e fotocatalise, dentre outras aplicações [6]. A sua atuação como catalisador pode ser sensivelmente melhorada quando dopado com metais nobres à sua estrutura, pelo fato destes apresentarem alta atividade, estabilidade e seletividade. Apesar dessas vantagens, esses metais apresentam um elevado custo, o que praticamente inviabiliza sua utilização para maiores demandas. Uma importante alternativa frente aos metais nobres é o níquel, por apresentar menor custo e ser um dos mais ativos [7].

Outro fator que favorece a atividade catalítica desses materiais é a obtenção de partículas em escala nanométrica. Os materiais nanoestruturados possuem uma grande variedade de aplicações pelo fato de apresentarem destacadas propriedades devido às suas pequenas dimensões, que levam essas partículas a exibirem efeitos quânticos e uma grande área superficial, sendo esta característica de fundamental interesse para processos catalíticos [8].

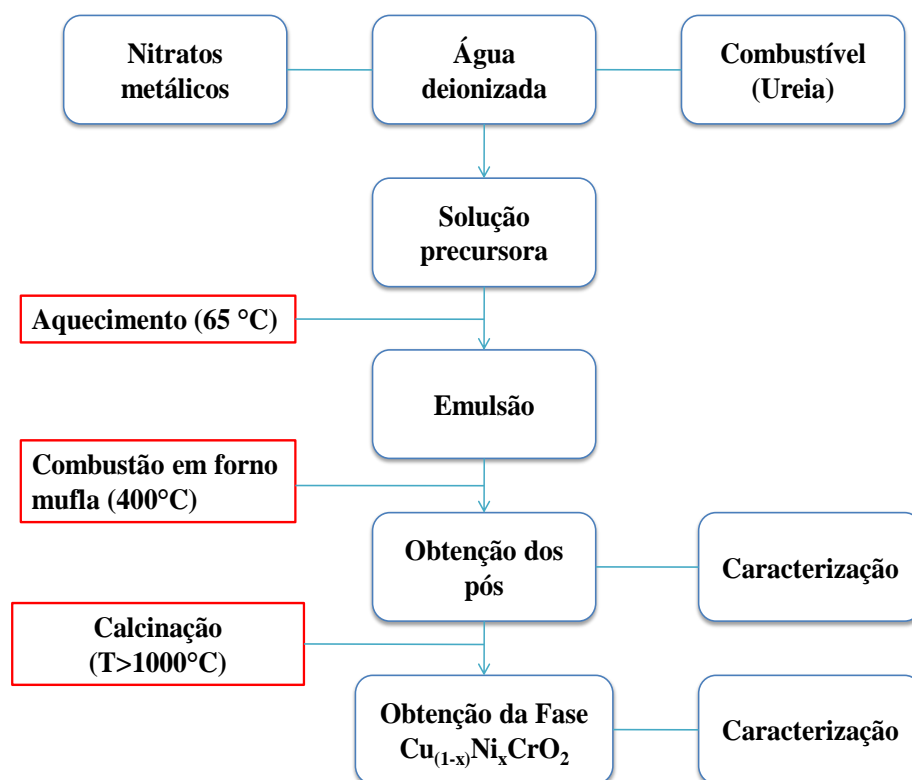
Para tanto, se faz necessário um método capaz de produzir um material com essa característica. Dentre os vários métodos empregados para a síntese de óxidos metálicos e pós-cerâmicos, o método da combustão em solução (SCS) é um dos mais aplicados devido a possibilidade de controle do tamanho e morfologia das partículas [9].

Neste trabalho pretende-se obter pós cerâmicos de  $CuCrO_2$  dopados com níquel pelo método de combustão em solução a fim de verificar o seu comportamento como catalisador heterogêneo para a reação de transesterificação de óleos vegetais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Obtenção dos Pós Cerâmicos

As sínteses dos pós cerâmicos  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{CrO}_2$ , onde  $x = 0,001$  (0,1%); 0,005 (0,5%); 0,0075 (0,75%) e 0,01 (1,0 mol %), foram realizadas pelo método da combustão em solução, de acordo com o proposto pela literatura [10]. Na obtenção dos compostos, foram misturados as seguintes quantidades estequiométricas dos reagentes: 0,034-X mol de nitrato de cobre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ , 0,034 mol de nitrato de cromo  $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]$ , X mol de nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ , e 0,198 mol de ureia  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  como combustível, como mostra o fluxograma abaixo.



**Figura 1:** Fluxograma da obtenção dos pós cerâmicos

A mistura dos reagentes foi previamente aquecida e agitada numa manta aquecedora ( $T \sim 65^\circ\text{C}$ ), até a formação de uma emulsão. Em seguida, a mistura foi levada ao forno mufla, e aquecida a  $400^\circ\text{C}$ , a qual permaneceu por 10 minutos, a fim de que a reação completa pudesse ocorrer.

Após a obtenção dos pós, estes foram desaglomerados em almofariz de ágata, e separados em partes iguais. Os pós obtidos foram tratados termicamente nas temperaturas de  $1100^\circ\text{C}$  por 2 horas em forno mufla, com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a fim de se obter a fase delafossita. Posteriormente os compostos foram caracterizados e utilizados como catalisador para a reação de transesterificação de óleo de babaçu.

## TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### Difração de Raio X – (DRX)

A técnica de difração de raios X foi empregada para a determinação da estrutura e das fases cristalinas presentes no catalisador  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{CrO}_2$ .

A caracterização das amostras pela técnica de difração de raios X (DRX) foi realizada utilizando-se um difratômetro de raios X da Shimadzu (modelo XRD-6100), com radiação  $K\alpha\text{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ , passo de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , com ângulo de  $2\theta$ , de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . O tamanho dos cristalitos foram calculados a partir da equação de Scherrer:

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

em que  $D$  representa o tamanho das partículas (nm);  $K$  é uma constante adimensional que depende da forma das partículas; O valor de  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda (nm) dos raios X incidentes ( $K\alpha$  do cobre);  $\beta$  corresponde à largura a meia altura do pico de difração (rad) e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg (rad) do pico correspondente.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar as características morfológicas da superfície da amostra. As análises foram realizadas utilizando-se um Microscópio eletrônico de varredura da TESCA (modelo Vega3 LMU) em modo de elétron secundário. A análise química foi realizada usando Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (OXFORD, modelo AZtec Energy X-Act) acoplado ao MEV.

### Teste Catalítico

As reações de transesterificação serão realizadas sob condições padrões baseadas na literatura [11], em um reator Parr (modelo 4848), com 300 mL de volume total, equipado com um sistema automático de controle de temperatura, pressão e agitação mecânica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela I apresenta as amostras preparadas às temperaturas de 400°C e 1100°C com diferentes teores de níquel.

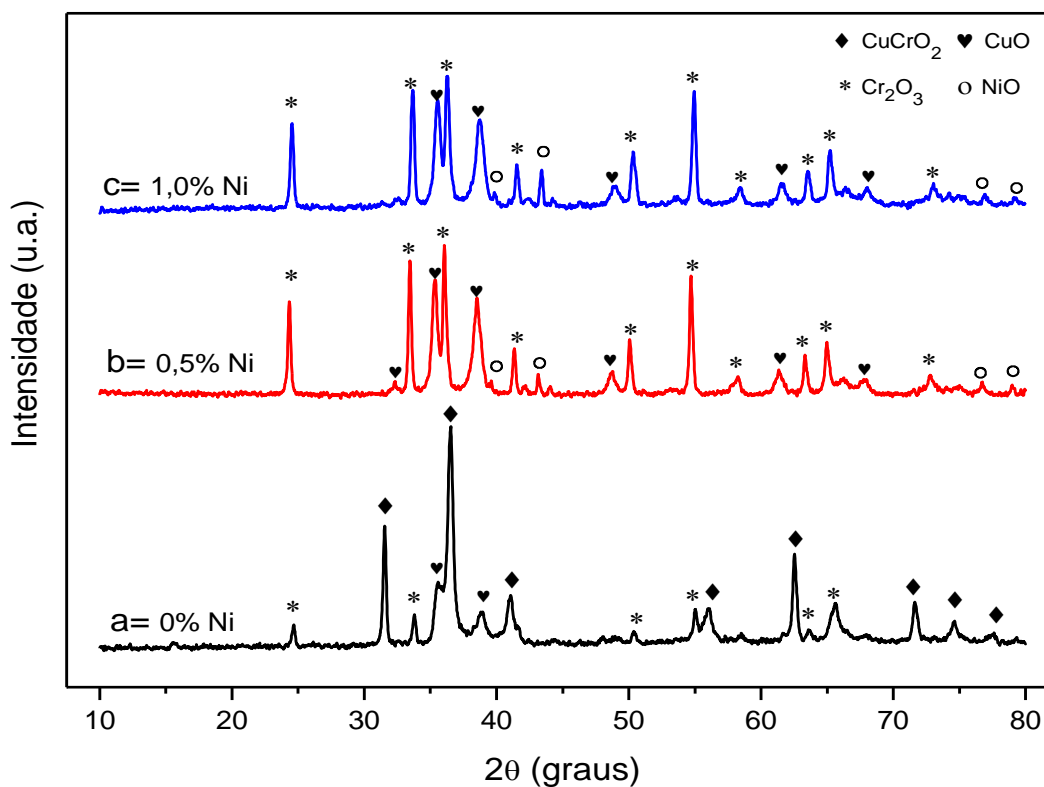
**Tabela I:** Relação das amostras

Amostras	Temperatura (°C)	Porcentagem de Ni (mol %)
01	400	0,0
02	400	0,5
03	400	1,0
04	1100	0,0
05	1100	0,5
06	1100	1,0

**Fonte:** próprio autor

### Difração de raios X

Na figura 2 são apresentados os difratogramas das amostras dopadas com níquel em diferentes porcentagens (mol%) obtidas a 400°C.

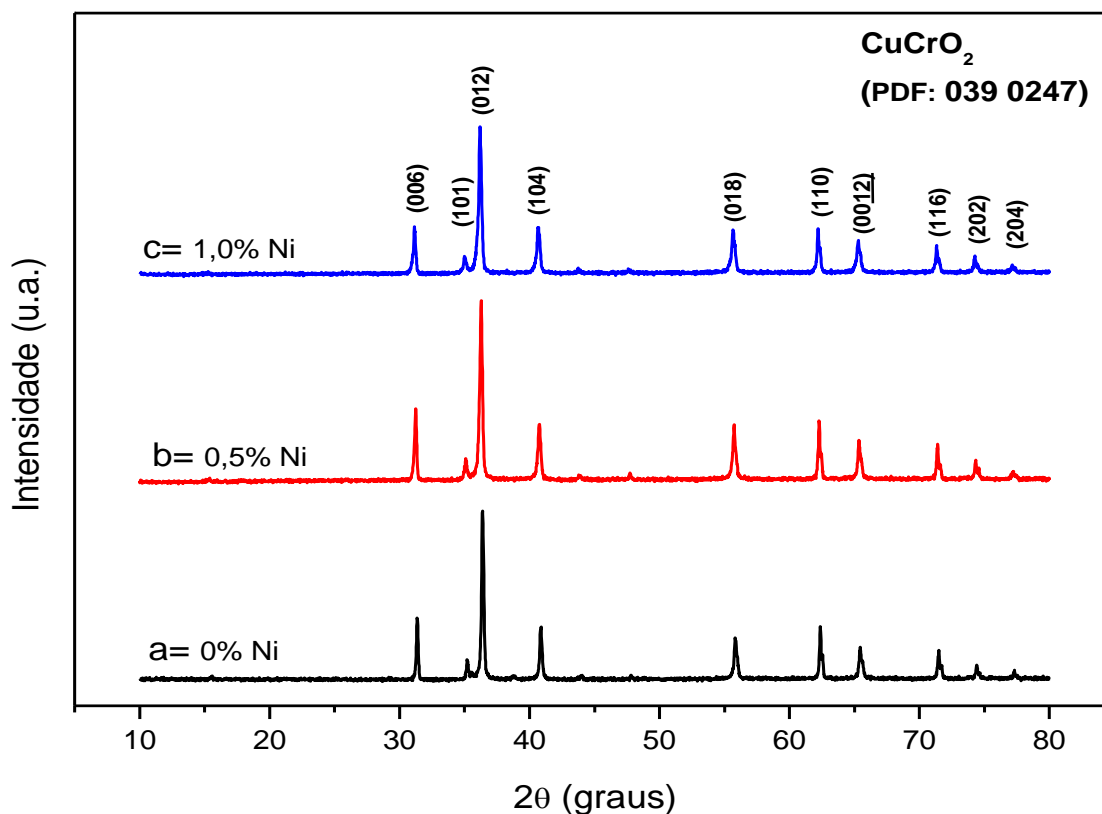


**Figura 2:** Difratograma das amostras sintetizadas a 400°C em diferentes quantidades de Ni (amostras 01= a, 02= b e 03= c).

Dentre as amostras obtidas a 400°C, apenas na amostra 01 foi observada a presença da fase  $\text{CuCrO}_2$  (pdf # 01-089-6744), com baixa cristalinidade, além das fases secundárias  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (pdf # 01-084-0313) e  $\text{CuO}$  (pdf # 00-041-0254).

Os difratogramas das amostras dopadas com níquel (02 e 03) exibiram perfis diferentes, não sendo verificada a fase  $\text{CuCrO}_2$ , e com uma maior presença das fases  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ , respectivamente. Também foi verificado a presença da fase  $\text{NiO}$  nestas amostras.

A figura 3 apresenta os difratogramas das amostras  $\text{Cu}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{CrO}_2$  dopadas com níquel em diferentes porcentagens (0; 0,5; e 1,0 %), calcinadas a 1100°C.



**Figura 3:** Difratograma das amostras calcinadas a 1100°C em diferentes quantidades de Ni (amostras 04= a, 05= b e 06= c)

Os difratogramas apresentaram picos mais definidos e de maior intensidade do que as amostras sintetizadas a 400 °C. Em todas as fases foram observadas a presença da fase cristalina  $\text{CuCrO}_2$  (pdf # 00-039-0247), de estrutura romboédrica.

O aumento da cristalinidade nas amostras calcinadas está associado ao aumento da temperatura. Segundo Nie et al. [12], o aumento da temperatura favorece a transição das fases intermediárias para o surgimento da fase principal  $\text{CuCrO}_2$ .

Nas amostras 05 e 06, o aumento da concentração de níquel não revelou a presença da fase  $\text{NiO}$  ou de outras fases secundárias contendo níquel, podendo ser este um indicativo de que o metal possa estar incorporado à estrutura da delafossita [13]. Outros autores relataram comportamento semelhante. Através das análises dos difratogramas da estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$  dopados com níquel, Rangel et al. [14] observou que o aumento da concentração do metal até 5% não provocou deslocamento dos picos, indicando que não houve a formação de fases secundárias no material.

A partir da equação de Scherrer foi possível calcular o tamanho dos cristalitas das amostras calcinadas a 1100 °C, que estão apresentados na tabela 2. Para a realização dos cálculos foi considerado a intensidade do pico principal (012) e os valores de  $K = 0,9$  e  $\lambda = 0,154$  nm.

**Tabela II:** Tamanho dos cristalitas

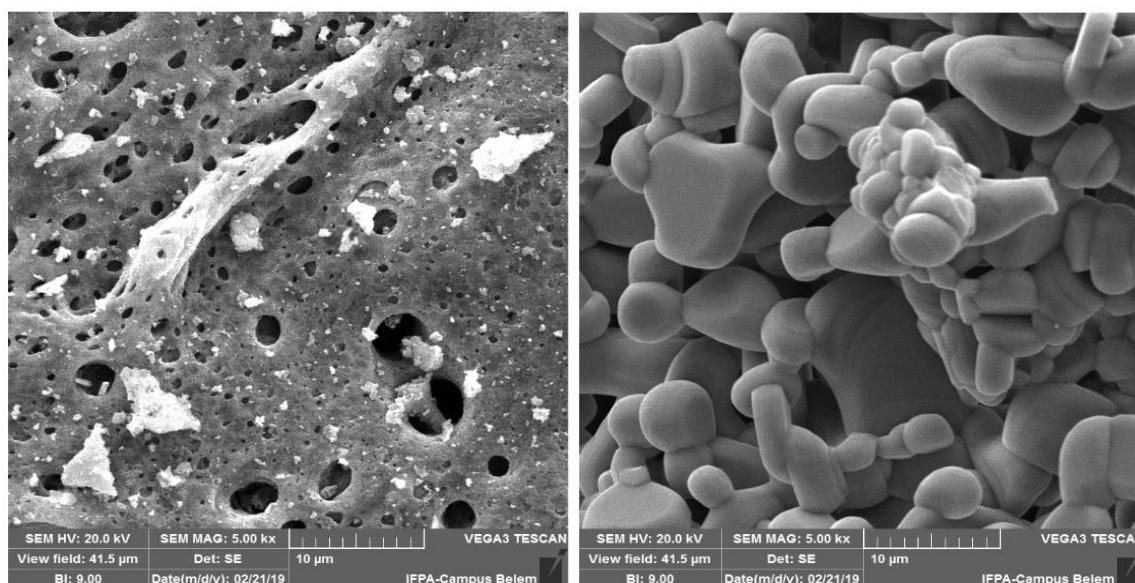
Amostras	Porcentagem de Ni (mol %)	Tamanho dos cristalitas (nm)
04	0,0	128,60
05	0,5	72,70
06	1,0	71,40

**Fonte:** próprio autor

Com base nos dados da tabela II, é possível verificar que ocorre uma diminuição no tamanho dos cristalitas nas amostras dopadas com níquel (05 e 06) em relação à amostra não dopada (04). Santilli et al. [15] atribui essa diminuição ao fato do dopante provocar um desarranjo na estrutura do composto. Para Zheng et al. [16], esse desarranjo pode ser causado devido a diferença de raio iônico entre o  $Ni^{2+}$  (0,069 nm) e o  $Cr^{3+}$  (0,063 nm).

#### Microscopia eletrônica de varredura - (MEV)

Para analisar a morfologia dos pós cerâmicos, foi utilizada a técnica de Microscopia eletrônica de varredura. Na figura 4 são apresentadas as micrografias das amostras 01 e 04 (sem níquel), antes e após a calcinação a 1100 °C.



**Figura 4:** micrografias das amostras 01 e 04 antes e após a calcinação.

Os resultados mostraram que as amostras apresentaram grandes diferenças na morfologia e no tamanho das partículas. A amostra não calcinada apresentou um aspecto mais poroso, com morfologia das partículas pouco definidas, e a presença de fases distintas.

Por outro lado, a amostra calcinada exibiu um aspecto morfológico mais homogêneo, na forma de poliedros irregulares, que apresentam maior tamanho devido a formação de aglomerados.

Essa diferença na morfologia se deve principalmente pelo fato de que nas amostras calcinadas, as elevadas temperaturas favoreceram o crescimento dos cristais, ao passo que nas amostras sintetizadas a 400° C, o calor da combustão não foi suficiente para a formação da fase cristalina da delafossita  $\text{CuCrO}_2$ , contendo a presença de outras fases.



## CONCLUSÕES

Com base nos difratogramas, as amostras que sofreram o tratamento térmico exibiram maior cristalinidade, com picos mais intensos e definidos, nas quais foram obtidas predominantemente a fase cristalina da delafossita  $\text{CuCrO}_2$ , ao passo que nas amostras não calcinadas, ocorreu maior presença das fases secundárias de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{NiO}$ , respectivamente. A temperatura da reação de combustão não foi suficiente para formação do material monofásico desejado.

As análises de DRX também mostraram que o aumento da quantidade de níquel nas amostras calcinadas não provocou grandes alterações na rede cristalina da delafossita, assim como não levou à formação de fases secundárias, evidenciando que houve a formação de uma solução sólida ou não foi possível detectar sua concentração devido ao limite de detecção do equipamento. Outras técnicas serão utilizadas para as análises quantitativas desses elementos presentes na amostra.

A partir da equação de Scherrer foram encontrados o tamanho dos cristalitos das amostras calcinadas, que mostraram uma diminuição no tamanho dos cristalitos com o aumento da concentração de níquel como dopante. Tal fato implica que essa tendência é resultante de um leve desarranjo provocado pela presença do metal na estrutura da delafossita.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal do Maranhão (campus Monte Castelo), a Capes/CNPq e à FAPEMA.

## REFERÊNCIAS

- [1] J.R.O. Lima., R.B. Silva., E.M. Moura., C.C.M. Silva., L.S.S. Santos., J.R. Santos Júnior., C.V.R. Moura. *Química Nova*, 30 (2007), pp. 600-603.
- [2] S. Yusup., M.A. Khan. *Biomass and Bioenergy*, 34 (2010), pp. 1500-1504.
- [3] L.P. Ramos., F.R. Silva ., A.S. Mangrich., C.S. Cordeiro. *Revista Virtual de Química*, 3 (2013), pp. 385-405.
- [4] C.S. Cordeiro., F.R. Silva., F. Wypych., L.P. Ramos. *Q. Nova*, v.34 (2011), pp. 477-486.
- [5] S. Kumar., S. Marinell., M. Miclau., C. Martin. *Material Letters*, 70 (2012) pp. 40-43.
- [6] A.P. Amrute., Z. Lodziana., C. Mondelli., F. Krumeich., J.P. Ramírez. *Chemistry of Materials*, 25 (2013), pp. 4423-4435.
- [7] B.A. Trindade., J.D.A. Bellido., F.L. Naves., A.B. França., E.P. Baston. *Matéria*, 22 (2017), pp. 1-10.
- [8] C. Mayrinck., E. Raphael., J.L. Ferrari., M.A. Chiavon. *Revista Virtual de Química*, 6 (2014), pp. 1185-1204.
- [9] S. da Dalt. 94 f (2008). *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)*, UFRS.
- [10] M.B.M. Coelho., D.G. de Sousa., M.M. Oliveira., J.H.G. Rangel., J.S. Vasconcelos., E. Longo, E. Azevedo., A.P. Maciel. *Cerâmica*, 64 (2018), pp. 49-56.
- [11] D.G. de Sousa., M.M. Oliveira., J.H.G. Rangel., J.S. Vasconcelos., E. Longo. *Holos*, 5 (2017), pp. 55-66.
- [12] S. Nie., A. Liu., Y. Meng., B. Shin., G. Liu., F. Shan. *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018), pp. 1393-1398.
- [13] D.H. Ursu., M. Miclau., R. Banica., I. Grozescu. *Physica Scripta*, 157 (2013), pp.014053.
- [14] J.H.G. Rangel., H.C.C. Santos., M.M. Oliveira. *Holos*, 4 (2011), pp. 112-127.
- [15] C.V. Santilli., S.H. Pulcinelli., G.E.S. Brito., V. Briois. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999), pp. 2660-2667.
- [16] S.Y. Zheng., G.S. Jiang., J.R. Su., C.F. Zhu. *Materials Letters*, 60 (2006) pp. 3871-3873.