



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

RODRIGO FERREIRA DA SILVA

Síntese, caracterização e comportamento térmico de precursores de Zirconatos de Terras Raras: $(\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$, obtidos por precipitação homogênea via hidrólise da Ureia

Guaratinguetá – SP

2023

Rodrigo Ferreira da Silva

Síntese, caracterização e comportamento térmico de precursores de Zirconatos de Terras Raras: ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), obtidos por precipitação homogênea via hidrólise da Ureia

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr. José Marques Luiz
Coorientador (a): Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

Guaratinguetá – SP

2023

S586s	Silva, Rodrigo Ferreira da Síntese, caracterização e comportamento térmico de precursores de zirconatos de terras raras: (Ln₂Zr₂O₇), obtidos por precipitação homogênea via hidrólise da uréia / Rodrigo Ferreira da Silva - Guaratinguetá, 2023. 38 f : il. Bibliografia: f. 34-38 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. José Marques Luiz Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes 1. Óxido de zircônio. 2. Elementos químicos. 3. Precipitação (Química). I. Título. CDU 620.1
-------	---

RODRIGO FERREIRA DA SILVA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE
CURSO DE GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO



Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
Coordenador

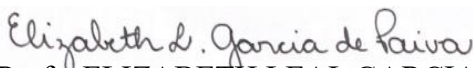
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. JOSÉ MARQUES LUIZ
UNESP-FEG



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
UNESP-FEG



Prof. Dr. ELIZABETH LEAL GARCIA DE PAIVA
UNESP-FEG

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus, minha família e professores por todo apoio e incentivo durante toda minha vida pessoal e acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, o dom da vida, por cada momento, por cada vitória e cada derrota, as quais foram de extrema importância para o meu crescimento e aprendizado. Agradeço por me proporcionar ser filho de pais que me incentivaram em todos os momentos, me permitindo viver este momento. Agradeço por todas as pessoas que foram colocadas em minha vida. Cada qual da sua maneira me ajudaram a seguir o caminho pelo qual decidi seguir.

Agradeço de todo meu coração aos meus pais Geraldo e Tania, por darem, sempre, tudo de si para propiciarem a mim e à minha irmã o melhor que pudessem, por sempre me incentivarem nas decisões corretas, por me ajudarem nas decisões erradas, pois às julgo tão ou mais importantes que as corretas para nosso aprendizado e crescimento enquanto pessoa. Agradeço por serem minha rocha de sustentação todos os dias e por estarem ao meu lado. Sem vocês, com toda certeza não seria a pessoa que sou hoje.

Agradeço à minha irmã Isabelle por estar sempre ao meu lado, me incentivando e apoiando. Saiba que sempre estarei aqui para você. Agradeço à minha namorada Isadora, por me incentivar a cada dia e me ensinar a ser uma pessoa melhor. Sua luta para alcançar seu sonho será, para mim, um exemplo a ser seguido durante toda minha vida.

Agradeço aos meus avós Geraldo, Firmino e Ivonete, que ao lado de Deus me mandam boas energias todos os dias e, enquanto em vida por todo amor e dedicação que sempre me proporcionaram e à minha avó Ondina que vibra por todas minhas vitórias, que me apoia e reza por mim. Agradeço à toda minha família.

Agradeço a todos os meus professores que tiveram um papel primordial em meu crescimento, de modo todo especial ao meu professor orientador Prof. Dr. José Marques Luiz por dedicar grande parte do seu tempo à minha pesquisa, por ter me ajudado em inúmeras situações, pelos puxões de orelha, mas acima de tudo por ter sido um grande amigo. Agradeço ao Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes, por ter aceitado ser meu coorientador e por todas as colocações que me ajudaram ao longo de minha jornada.

Por fim, agradeço a todos que participaram de alguma forma deste trabalho, especialmente, ao Anderson Zenken Nakazato pelos testes de DRX (Dep. de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá – UNESP) e ao Prof. Dr. Gilbert Bannach e à Dra. Caroline Gaglieri pelas análises de TG/DTA (Dep. de Química da Faculdade de Ciências de Bauru – UNESP) e ao Dep. de Física da Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá – UNESP. Agradeço à Instituição de Ensino Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá – UNESP e a todos seus colaboradores, em nome de

seu diretor Prof. Dr. José Alexandre Matelli, por todo acolhimento e ensinamento que recebi ao longo desses 5 anos.

Saibam que todos aqui citados tem um lugar extremamente especial em meu coração e serão levados em pensamentos e orações por toda minha vida.

“Combati o bom combate, finalizei a corrida
e guardei a fê.”

Timóteo

RESUMO

Estão descritos na literatura diversos métodos de preparação dos zirconatos de terras raras. Tal interesse está relacionado, diretamente, às variadas propriedades apresentadas por esses materiais (físicas, térmicas e espectroscópicas), além de suas várias aplicações. Este trabalho procura estudar a preparação de precursores de zirconatos de terras raras através da precipitação em meio homogêneo via hidrólise da ureia. Para tanto, os precursores foram obtidos a partir de reações entre soluções aquosas de cloretos de lantanídeos ($\text{LnCl}_3(\text{aq})$) e cloreto de zirconila ($\text{ZrOCl}_2(\text{aq})$), na presença de ureia (NH_2CONH_2), sob agitação e aquecimento constante até precipitação total. Os precursores obtidos foram isolados da fase aquosa e, após eliminação dos íons cloreto, foram colocados em dessecador à vácuo sob ação de cloreto de cálcio como agente secante, até massa constante. Os compostos foram, então, caracterizados por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IRFT) e Difratometria de Raios-X (DRX). O comportamento térmico até a obtenção dos respectivos zirconatos foi avaliado por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Os resultados indicam que os precursores foram obtidos como sendo hidróxidos ou oxi-hidróxidos de zircônio e de zircônio com terras raras. O processo de decomposição térmica dos precursores indica a obtenção dos respectivos zirconatos em uma única etapa de perda de massa em temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 450 °C), confirmando a viabilidade do método de precipitação homogênea via hidrólise da ureia para a obtenção dos respectivos zirconatos.

PALAVRAS-CHAVE: Zirconatos de Terras Raras; Análise térmica; Ureia; Precipitação em meio homogêneo.

ABSTRACT

Several methods for preparing rare earth zirconates are described in the literature. Such interest is directly related to the various properties presented by these materials (physical, thermal, and spectroscopic), in addition to their various applications. This work seeks to study the preparation of rare earth zirconate precursors through precipitation in homogeneous medium via urea hydrolysis. For this purpose, the precursors were obtained from reactions between aqueous solutions of lanthanide chlorides (LnCl_3 (aq)) and zirconyl chloride (ZrOCl_2 (aq)), in the presence of urea (NH_2CONH_2), under stirring and constant heating until precipitation total. The obtained precursors were isolated from the aqueous phase, and, after elimination of chloride ions, they were placed in a vacuum desiccator under the action of calcium chloride as a drying agent, until constant mass. The compounds were then characterized by Infrared Absorption Spectroscopy (IRFT) and X-Ray Diffraction (XRD). The thermal behavior until obtaining the respective zirconates was evaluated by Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA). The results indicate that the precursors were obtained as hydroxides or oxyhydroxides of zirconium and zirconium rare earths. The thermal decomposition process of the precursors indicates the obtaining of the respective zirconates in a single stage of mass loss at relatively low temperatures (approximately 450 °C), confirming the viability of the homogeneous precipitation method via urea hydrolysis to obtain the respective zirconates.

KEYWORDS: Rare Earth Zirconates; Thermal analysis; Urea; Precipitation in homogeneous medium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina cúbica, típica de Pirocloro	15
Figura 2 – Sistema coloidal formado no processo de precipitação	21
Figura 3 – Espectrofotômetro <i>Perkin-Elmer</i> Spectrum system 100 ATR FTIR.....	22
Figura 4 – Analisador Térmico simultâneo NETZSCH STA 449F3	23
Figura 5 – Difratorômetro de raio-x BRUKER D8 Advance	24
Figura 6 – Espectros vibracionais dos precursores obtidos	24
Figura 7 – Difratogramas de raio-x das amostras, como obtidas	25
Figura 8 – Difratogramas de raio-x das amostras, após calcinação a 1000 °C.....	26
Figura 9 – Curvas TG, DTG e DTA, amostra TCC 1	27
Figura 10 – Curvas TG, DTG e DTA, amostra TCC 2.....	27
Figura 11 – Curvas TG, DTG e DTA, amostra TCC 3	28
Figura 12 – Curvas TG, DTG e DTA, amostra TCC 4.....	28
Figura 13 – Curvas TG/DTA	29
Figura 14 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 1	30
Figura 15 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 2	30
Figura 16 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 3	31
Figura 17 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 4	31
Figura 18 – Emissão amostra TCC 1	32
Figura 19 – Emissão amostra TCC 2.....	32
Figura 20 – Emissão amostra TCC 3.....	32
Figura 21 – Emissão amostra TCC 4.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das amostras	22
Tabela 2 – Resultados extraídos das curvas TG/DTA	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância total atenuada
CAC	Combustão com ácido cítrico
DRX	Difratometria de raio-x
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
IR	Infra Vermelho
IRFT	Infravermelho com transformada de Fourier
PA	Pureza analítica
SAC	Combustão com ácido esteárico
TG	Termogravimetria
TBC	Thermal Barrier Coating

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS TERRAS RARAS	13
1.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE ZIRCONATOS	13
1.3	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	14
1.3.1	REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO.....	15
1.3.2	HIDROTHERMAL	15
1.3.3	COMBUSTÃO	16
1.3.4	CO-PRECIPITAÇÃO	16
1.3.5	SOL-GEL.....	17
1.4	CONSIDERAÇÕES SOBRE A HIDRÓLISE DA UREIA	17
1.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA	18
2	OBJETIVO.....	19
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1	MATERIAIS	19
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	20
3.2.1	PREPARAÇÃO DOS CLORETOS DE TERRAS RARAS.....	20
3.2.2	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO	20
3.2.3	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE UREIA.....	20
3.2.4	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS PRECURSORES.....	20
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	22
3.3.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (IRFT).....	22
3.3.2	TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIF. (TG/DTA).....	23
3.3.3	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DRX)	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (IRFT).....	24
4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X.....	25
4.3	ANÁLISE TÉRMICA	27
4.4	CARACTERÍSTICAS LUMINESCENTES	32
5	CONCLUSÕES.....	33
	REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS TERRAS RARAS

Os terras raras são um conjunto de 17 elementos químicos da tabela periódica, incluindo o Escândio ($_{21}\text{Sc}$), o Ítrio ($_{39}\text{Y}$) e Lantânio ($_{57}\text{La}$) e 14 lantanídeos: Cério ($_{58}\text{Ce}$), Praseodímio ($_{59}\text{Pr}$), Neodímio ($_{60}\text{Nd}$), Promécio ($_{61}\text{Pm}$), Samário ($_{62}\text{Sm}$), Európio ($_{63}\text{Eu}$), Gadolínio ($_{64}\text{Gd}$), Térbio ($_{65}\text{Tb}$), Disprósio ($_{66}\text{Dy}$), Hólmio ($_{67}\text{Ho}$), Érbio ($_{68}\text{Er}$), Túlio ($_{69}\text{Tm}$), Itérbio ($_{70}\text{Yb}$), Lutécio ($_{71}\text{Lu}$) (CONNELLY et al., 2005). Os únicos elementos radioativos são o Promécio ($_{61}^{145}\text{Pm}$) e o isótopo 176 do Lutécio ($_{71}^{176}\text{Lu}$). Os lantanídeos existem como íons trivalentes em solução aquosa e, em certos meios, alguns elementos podem existir em outros estados de oxidação: Ce(IV), Pr(IV), Tb(IV), Sm(II), Eu(II) e Yb(II).

Uma característica marcante dos elementos dessa série é a pequena variação no raio atômico, com o aumento do número atômico (Z). Este efeito é chamado contração lantanídica, que é responsável pelas pequenas variações nas propriedades físicas e químicas destes elementos, tornando os íons muito parecidos quimicamente, decorrendo daí a enorme dificuldade em separá-los e purificá-los (ABRÃO, 1994).

1.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ZIRCONATOS

Os zirconatos de terras raras ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) são compostos que apresentam propriedades bastante atrativas, por exemplo: Possuem alto ponto de fusão (acima de 2.200°C), nenhuma transformação de fase em temperaturas elevadas, baixa condutividade térmica, elevado coeficiente de expansão térmica, baixa difusão de íons de oxigênio, atividade catalítica, quimicamente inerte, alta estabilidade sob radiação e propriedades espectroscópicas (ZHANG et al., 2017; DUARTE; VARDELLE; ROSSIGNOL, 2016; PAKHARE et al., 2013; EWING; WEBER; LIAN, 2004).

Em função dessas propriedades o $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tem sido utilizado como revestimento, atuando como barreira térmica (TBC) em componentes de turbinas, mais especificamente, em suas lâminas, oferecendo isolamento e proteção contra gases quentes e corrosivos, já que os critérios utilizados para a seleção de um bom TBC incluem elevado coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão, boa estabilidade térmica e química e não transformação de fase (VASSEN *et al.*, 2000). Pelo fato de apresentarem alta estabilidade sob radiação, taxa extremamente baixa de absorção de nêutrons pelo zircônio e

estabilidade química e geológica, alguns $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ e Y) têm sido estudados como possíveis matrizes inertes contra nêutrons na estabilização de resíduos radioativos (SHIMAMURA *et al.*, 2007; BOLECH *et al.*, 1997). As propriedades espectroscópicas de alguns dos elementos das terras raras, também, têm sido investigadas usando-se o $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ como matriz hospedeira em materiais luminescentes (ZHANG *et al.*, 2006; KIDO; KOMARNENI; ROY, 1991).

Os zirconatos de terras raras ($\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) apresentam estrutura cristalina do pirocloro com grupo espacial $Fd3m$. Os compostos são estáveis à temperatura ambiente, sendo que uma transição ordem-desordem ocorre em temperaturas acima de 1500°C , mudando da estrutura de pirocloro para fluorita, sendo que a temperatura dessa transição de fase irá depender do raio iônico do íon Ln^{3+} (WANG; ZHU; ZHANG, 2010). Como se pode notar existe, hoje, muito interesse nos métodos de preparação, nas propriedades e nas aplicações dos zirconatos de terras raras.

O interesse nesse tema se justifica em função das propriedades (físicas, térmicas e espectroscópicas) e das várias aplicações destes materiais. Isto posto, este trabalho procura estudar a preparação de precursores dos zirconatos de terras raras através da precipitação em meio homogêneo, via hidrólise da ureia, bem como estudar seu comportamento térmico até obtenção dos respectivos zirconatos.

1.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Em função das propriedades e aplicações dos zirconatos de terras raras e o crescente interesse na obtenção de informações acerca dos métodos de preparação e das características desses materiais, diversos estudos vêm sendo realizados mostrando, inclusive, a possibilidade de obtenção de materiais com dimensões nanométricas.

As propriedades e campos de aplicação de cada material são determinadas por sua morfologia, composição e estrutura de fase. Tais características estão ligadas, diretamente, ao método de obtenção do material (SAHAR *et al.*, 2018). Os caminhos descritos na literatura para a obtenção dos zirconatos de terras raras serão relatados nessa seção.

Na literatura, são poucos os trabalhos que descrevem o comportamento térmico dos zirconatos de terras raras, fato que motivou nossos estudos. Vale ressaltar que em nosso levantamento bibliográfico, o método aqui estudado (hidrólise da ureia) não foi encontrado na literatura existente.

1.3.1. REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

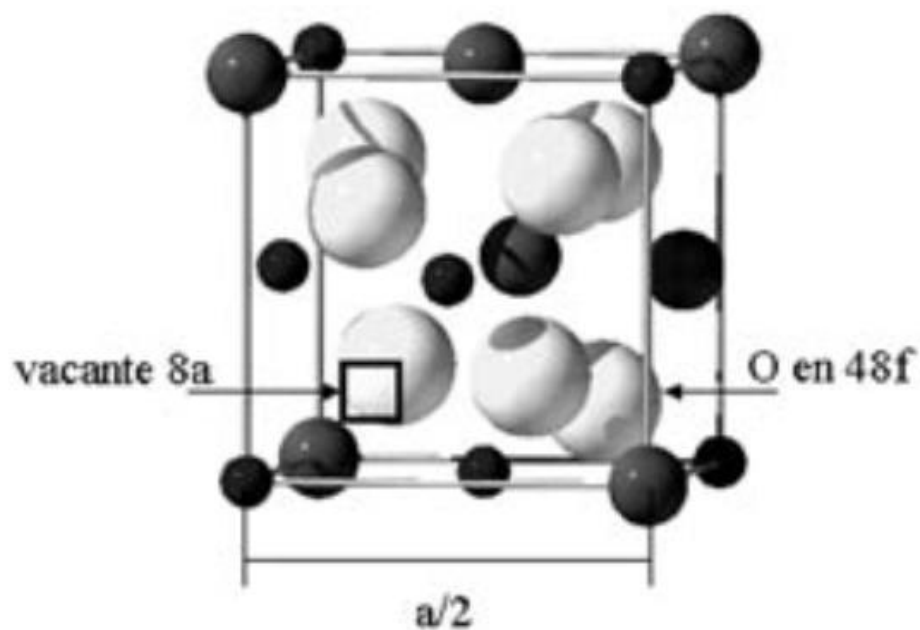
Nas reações de estado sólido os óxidos de terras raras e dióxidos de zircônio são misturados mecanicamente e os pós obtidos são levados à calcinação em altas temperaturas e elevados períodos de tempo (SAHAR *et al.*, 2018; DUARTE *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2014).

Qiang *et al.* (2005) prepararam cerâmica de $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ para aplicações em TBCs.

Os resultados indicaram que foram produzidas microestruturas de $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com estrutura de fluorita.

Em outro estudo, foi sintetizado $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. A síntese gerou pós com estrutura de pirocloro (Figura 1) e simetria cúbica (SAHAR *et al.*, 2018; QIANG *et al.*, 2005; TONG *et al.*, 2008).

Figura 1 – Estrutura cristalina cúbica, típica de Pirocloro.



Fonte: Moreno, *et al.* (2004).

1.3.2. HIDROTHERMAL

No método hidrotermal as soluções são misturadas em nível molecular, gerando pós com excelente homogeneidade composicional.

Os hidróxidos são precipitados em autoclave, a partir de soluções, sendo formados por meio de nucleação. Os estágios de crescimento são influenciados por condições de temperatura

e de pressão. Este método se mostra bastante simples e eficiente, sendo um procedimento sintético controlável (SAHAR *et al.*, 2018).

Gao *et al.* (2011) prepararam nanopartículas em forma de agulha de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ com estrutura fluorita e com, aproximadamente, 30 nm de diâmetro e de 150 a 300 nm de comprimento.

Wang *et al.* (2016) prepararam nanopartículas de $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com estrutura de pirocloro. Resultados de raio-x e de microscopia eletrônica de transmissão mostram que as nanopartículas podem ser formadas a 190 °C. Em outro estudo Wang *et al.* (2014) produziram nanopartículas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ com estrutura de pirocloro, o material preparado apresentava formato cúbico.

Processos de nucleação homogênea têm se mostrado vantajosos em rotas hidrotérmicas já que geram pós de partícula fina sem a necessidade de um estágio de calcinação (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007)

1.3.3. COMBUSTÃO

Reações de combustão entre metais precursores podem produzir pós de $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Foram sintetizados nanocristais de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ através da combustão de um sistema sol-gel. Os pós apresentaram estrutura de pirocloro e possuíam partículas entre 45 e 70 nm (ZHANG *et al.*, 2006).

Através da combustão sol-gel foram sintetizados $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+},\text{Li}^+$ $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_7$. As amostras formadas apresentaram simetria cúbica. Em outro estudo foi preparado LaYZr_2O_7 com estrutura de pirocloro via combustão, utilizando glicerina como combustível a 1.200 °C (DU *et al.*, 2013; TONG; WANG, 2009; KONG *et al.*, 2015, YI *et al.*, 2016).

Ma *et al.* (2015) sintetizaram $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ por meio das combustões de ácido cítrico (CAC) e ácido esteárico (SAC). Os diâmetros das nanopartículas foram de, aproximadamente, 50 nm (CAC) e 10 nm (SAC). Os resultados mostraram que a sinterização via SAC apresentou menores tamanhos de partículas e propriedades superiores àquelas apresentadas por (CAC).

1.3.4. CO-PRECIPITAÇÃO

No método de co-precipitação os hidróxidos são precipitados, a partir de soluções de precursores adicionando-se base. Liu *et al.* (2009) prepararam pós cerâmicos de $\text{Sm}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ através de co-precipitação e calcinação. Hu *et al.* (2012) prepararam $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2$ através da co-

precipitação e calcinação. A utilização da co-precipitação como rota de produção pode levar a compostos de alta pureza e com composição homogênea a temperaturas relativamente baixas.

1.3.5. SOL-GEL

No método sol-gel, primeiramente, géis são formados via hidrólise, bem como, por reações de poli-condensação de alkóxidos de metais, como materiais precursores. Logo após os géis obtidos são convertidos em partículas de zirconatos de terras raras através de um estágio de aquecimento. O método, aqui discutido, é de baixo custo, simples e ecológico (SAHAR *et al.*, 2018).

Sohn e colaboradores (2003) sintetizaram pós de $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ através da rota sol-gel. Os resultados obtidos apresentaram pós com estruturas de pirocloro. Saitzek e colaboradores (2014) prepararam filmes de zirconato de lantânio, com estrutura pirocloro, em substratos de SrTiO_3 via sol-gel. Pigmento a base de $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopados de Tb e Fe com estrutura de fluorita foi sintetizado por Jovaní e colaboradores (2016) via sol-gel a 1300 °C por um período 12 h.

Uno e colaboradores (2006) sintetizaram $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ via método Pechini. Nanopartículas de $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ com estrutura de pirocloro foram sintetizadas por Chen e Zhang (2013) via método Pechini a 900 °C.

Nanopartículas de zirconato de praseodímio foram sintetizadas por meio de uma rota simples com ácido tri carboxílico como novo agente estabilizador. Os resultados mostraram que o tamanho e formato do zirconato foram controlados alterando o tipo de agente estabilizador e agente alcalino. Os mesmos, também, prepararam nanocompósitos de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{O}_3$ por meio de um método Pechini facilitado, utilizando ácido salicílico como novo agente complexador (SALAVATI *et al.*, 2016; SALAVATI *et al.*, 2017).

Em outro estudo, Tong e colaboradores formaram nanoestruturas de $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ utilizando o método sol-gel com ácido esteárico (SAHAR *et al.*, 2018).

1.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE A HIDRÓLISE DA UREIA

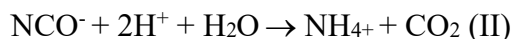
A ureia é um composto orgânico cristalino, incolor, de fórmula $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, com ponto de fusão em 133 °C. Apresenta massa molar de 60,06 g.mol⁻¹, densidade 1,32 g.cm⁻³ e é muito solúvel em água (em processo, tipicamente, endotérmico). A hidrólise da ureia ocorre com uma velocidade de decomposição lenta e dependente da temperatura de aquecimento, propiciando

um método onde é possível controlar a dimensão, uniformidade e geometria das partículas, incluindo aí, partículas esféricas.

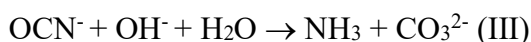
Em meio aquoso a ureia passa por um processo de hidrólise que ocorre segundo a seguinte reação (I):



Em meio ácido, o íon cianato pode sofrer o seguinte processo reacional (II):



Tal processo eleva o pH da solução e em meio neutro ou básico, a reação que ocorre pode ser descrita pela equação (III):



Em meio aquoso, na temperatura de 90 °C e concentrações de ureia da ordem de $6,0 \times 10^{-3}$ a $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, pelo período de uma hora, ocorre apenas cerca de 4% da reação de hidrólise da ureia. No entanto, a presença de íons metálicos acelera a reação, de modo que todo o processo deve estar completo no período de 90 minutos, em temperaturas de 85 °C, sob agitação. Nesse caso, o pH da solução pode atingir valores acima de 9.

Os íons lantanídeos são, facilmente, hidrolisados em água, processo que é favorecido pela elevação do pH. A hidrólise dos íons lantanídeos pode ser descrita pela equação (IV):



(D'ASSUNÇÃO *et al.*, 1993; D'ASSUNÇÃO; IONASHIRO; GIOLITO, 1989; LUIZ *et al.*, 1995; SHAW *et al.*, 1955).

1.5. CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA

Considerando-se que qualquer material pode sofrer alteração sob a ação do calor, admite-se que as técnicas de análise térmica são capazes de medir as alterações sofridas por esses materiais.

Análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas termoanalíticas, nas quais as propriedades físicas da substância e de seus produtos de reação são medidas controlando o tempo ou a temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Através destas técnicas é possível estudar a estabilidade térmica,

desidratação, termodecomposição, cinética de reação, entre outros estudos (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Dentre as várias técnicas termoanalíticas, destacamos: Termogravimetria (TG) – técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura; Análise Térmica Diferencial (DTA) – técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência (inerte) é medida e registrada em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – técnica precedente do DTA, na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto estas estão sendo submetidas a uma programação controlada de temperatura, de maneira que amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

Logo, por meio dessas técnicas, é possível acompanhar e quantificar as alterações físicas ou químicas da amostra, bem como por meio de cálculos determinar a composição (estequiometria) do composto final.

2. OBJETIVO

Preparar compostos binários de zircônio e lantanídeos como precursores, através da precipitação em meio homogêneo via hidrólise da ureia e estudar seu comportamento térmico até obtenção dos respectivos zirconatos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

- Óxido de Európio – Eu_2O_3 – (n° CAS: 1308-96-9) – (Sigma Aldrich);
- Óxido de Lantânio – La_2O_3 – (n° CAS: 1312-81-8) – (Sigma Aldrich);
- Oxicloreto de Zircônio – $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – (n° CAS: 13520-92-8) – (Neon);
- Ureia – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ – (n° CAS: 57-13-6) – (Fischer);
- Nitrato de Prata – AgNO_3 – (n° CAS: 7761-88-8) – (Sigma Aldrich);
- Ácido Clorídrico – HCl – (n° CAS 7647-01-0) – (Sigma Aldrich).

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos precursores foram obtidos a partir de reações entre soluções de cloretos de terras raras e oxicloreto de zircônio com solução aquosa de ureia. Os reagentes, todos de pureza analítica (p.a.), foram utilizados sem purificação prévia.

3.2.1 PREPARAÇÃO DOS CLORETOS DE TERRAS RARAS

Os óxidos de terras raras foram pesados separadamente e, totalmente dissolvidos em ácido clorídrico ($\text{HCl} - 1\text{M}$), sob aquecimento, até a formação do respectivo cloreto. Estas soluções foram evaporadas sucessivas vezes para eliminação do excesso de ácido clorídrico.

3.2.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE OXICLORETO DE ZIRCÔNIO

O oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) foi pesado e dissolvido completamente com água deionizada, em béquer de 80 mL.

3.2.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE UREIA

A ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) foi pesada e dissolvida completamente com água deionizada, em béquer de 80 mL.

3.2.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS PRECURSORES

Os precursores foram obtidos a partir da mistura das soluções aquosas acima descritas, conforme proporções indicadas na Tabela 1.

As misturas das soluções aquosas foram transferidas, quantitativamente, para balões de 500 mL e os volumes completados com água deionizada. Estas soluções foram transferidas para frascos Erlenmeyer de 1000 mL e, lentamente, aquecidas em chapa de aquecimento, com agitação magnética. Após o início do processo de turvação (temperatura aproximada de $90\text{ }^\circ\text{C}$) o sistema foi mantido nessas condições por um período de 90 minutos, período suficiente para a completa precipitação dos precursores. O pH das soluções foi avaliado periodicamente e notou-se que a turvação teve início com pH de, aproximadamente, 9,0. Durante todo o processo os volumes das soluções foram mantidos constantes em aproximadamente 500 mL, pela adição

de pequenas alíquotas de água deionizada. Finalizado os 90 minutos, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas em temperatura ambiente. Durante o processo de preparação das amostras, após o início do processo de precipitação, notou-se que os precipitados apresentavam uma característica coloidal (gel), típica de hidróxidos, portanto de difícil separação por filtração. A figura 2 mostra imagens de amostras, caracterizando a formação de um sistema coloidal.

Posteriormente, foram realizadas sucessivas lavagens, com sucção da fase líquida, para eliminação de cloreto (Cl^-) em solução, detectado por teste para cloreto com nitrato de prata. Por fim, o precipitado foi separado por decantação e estocado em dessecador à vácuo por, aproximadamente, quatro dias. As amostras foram, posteriormente, submetidas a secagem em estufa de circulação forçada, em temperatura de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por, aproximadamente, oito horas, onde adquiriram características de pós brancos que foram armazenados em frascos de vidro fechados.

Para este trabalho foram obtidas 4 amostras, aqui denominadas de TCC 1, TCC 2, TCC 3 e TCC 4, conforme Tabela 1, abaixo:

Figura 2 – Sistema coloidal formado no processo de precipitação.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 1 – Composição das amostras

AMOSTRA	Massa Reagente (g)	% mol de ions
TCC 1	2,00g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 32,0 g Ureia	100 Zr^{4+}
TCC 2	2,00g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 32,0 g Ureia 0,0505 g La_2O_3 0,011 g de Eu_2O_3	94,3 Zr^{4+} 4,70 La^{3+} 1,00 Eu^{3+}
TCC 3	2,00g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 32,0 g Ureia 0,0613 g La_2O_3	94,2 Zr^{4+} 5,80 La^{3+}
TCC 4	2,00g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 32,0 g Ureia 0,0618 g de Eu_2O_3	94,3 Zr^{4+} 5,70 Eu^{3+}

Fonte: Autor (2022).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IRFT)

Os espectros de refletância total atenuada (ATR) foram obtidos em um espectrofotômetro *Perkin-Elmer* Spectrum system 100 ATR FTIR (Figura 3), utilizando-se acessório ATR com janela de Germânio (Ge). Os espectros de FTIR foram registrados com 16 varreduras por espectro com resolução de 4 cm^{-1} . (Dep. de Física, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá – UNESP).

Figura 3 – Espectrofotômetro *Perkin-Elmer* Spectrum system 100 ATR FTIR



Fonte: Página *Perkin-Elmer*¹

¹Disponível em:

https://resources.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/bro_spectrum_100_and_400_series_french.pdf.
Acesso em: 10/01/2023.

3.3.2 TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTA)

As curvas TG/DTA foram obtidas utilizando-se amostras com massa da ordem de 10,00 mg, razão de aquecimento $\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, atmosfera de ar comprimido com fluxo de 100 mL.min⁻¹, cadinho de alumina, referência = α alumina previamente calcinada e faixa de temperatura de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Como instrumento de medição foi utilizado um analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449F3 (Figura 4) (Instituto de Ciências de Bauru – UNESP).

Figura 4 – Analisador Térmico simultâneo NETZSCH STA 449F3



Fonte: Página Tenessine.²

3.3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X (DRX)

Os difratogramas de raio-x foram obtidos pelo método de pó, utilizando-se difratômetro BRUKER D8 Advance (Figura 5). (Dep. de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá – UNESP).

Foi empregada radiação $\text{CuK}\alpha$, com $K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$, setting = 40 kV e 20 mA, varredura 2θ entre 10 e 70 $^{\circ}$, passo = 0,010 e tempo de contagem 0,5 s.passo⁻¹.

² Disponível em: <https://tennessine.com.br/analizador-termico-simultaneo-netzsch-sta-449-f3-jupiter>. Acesso em: 10/01/2023.

Figura 5 – Difratorômetro de raio-x BRUKER D8 Advance



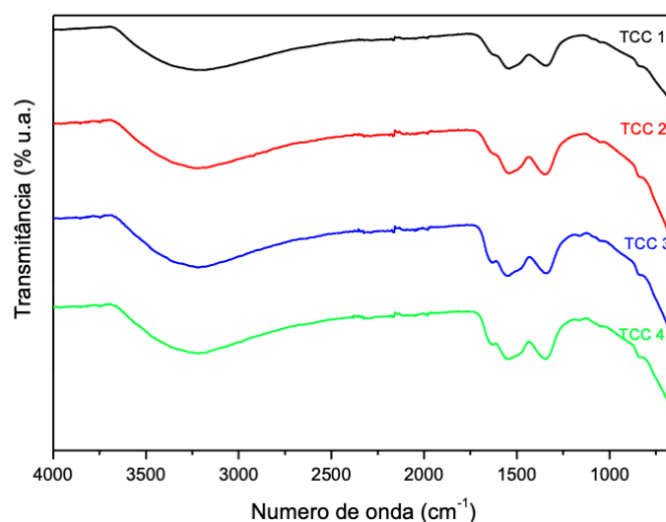
Fonte: Página Bruker.³

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de precipitação homogênea via hidrólise da ureia deu origem a amostras com características coloidais, formando uma espécie de gel de cor esbranquiçada. Após processo de secagem as amostras ficaram na forma de um pó branco.

4.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Figura 6 – Espectros vibracionais dos precursores obtidos.



Fonte: Autor (2022).

³ Disponível em: <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>. Acesso em: 10/01/2023.

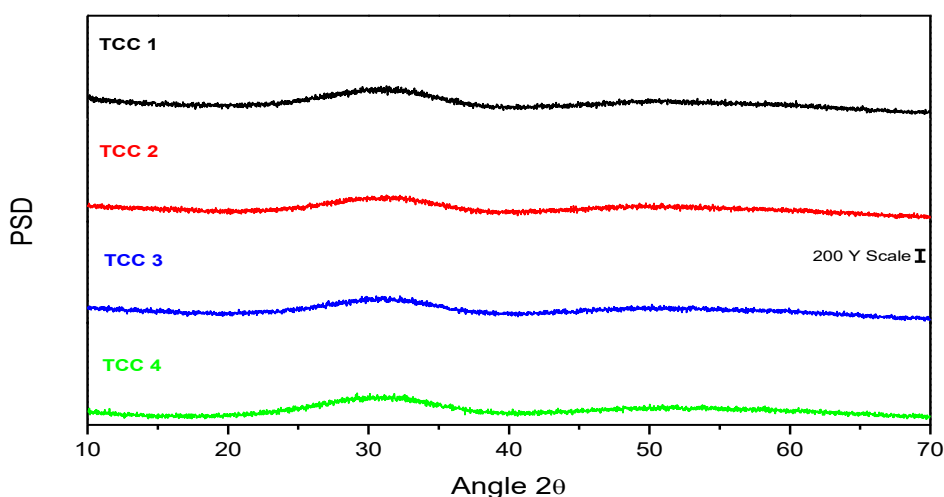
Os espectros IRFT dos precursores: ZrO_2 (TCC 1); $(\text{La:Eu})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (TCC 2); $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (TCC 3) e $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (TCC 4) são mostrados na figura 6. As principais bandas de absorção foram atribuídas aos modos vibracionais de estiramento da ligação O-H (água ou hidroxila). Modos vibracionais abaixo de 600 cm^{-1} não podem ser detectados pelo sistema usado.

Os espectros de IR das amostras exibem uma banda larga, com máximo em 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H. Entre 1700 e 1300 cm^{-1} são observadas bandas mais estreitas atribuídas a deformação angular da ligação OH, (1630 , 1560 e 1340 cm^{-1}), conforme citado por Sato (2002). Como observado, as principais bandas encontradas são descritas como sendo pertencentes aos vários modos vibracionais na ligação O-H nas moléculas de água. Essas bandas sugerem que os precursores formados podem ser hidróxidos ou oxi-hidróxidos metálicos. Esta suposição é concordante com os prováveis produtos de reação que podem ser originários da hidrólise da ureia, que podem levar a formação de precipitados. As bandas de absorção observadas próximo a 740 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico Zr-O-Zr, (GEORGE, SEENA 2011).

4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os difratogramas de raios-x dos precursores obtidos mostram que as amostras precursoras são amorfas, uma vez que não apresentam nenhum pico de difração característico. Tais observações estão de acordo com as características físicas das amostras que foram obtidas na forma de um gel, antes do processo de secagem. A figura 7 mostra os difratogramas de raios-x das amostras obtidas.

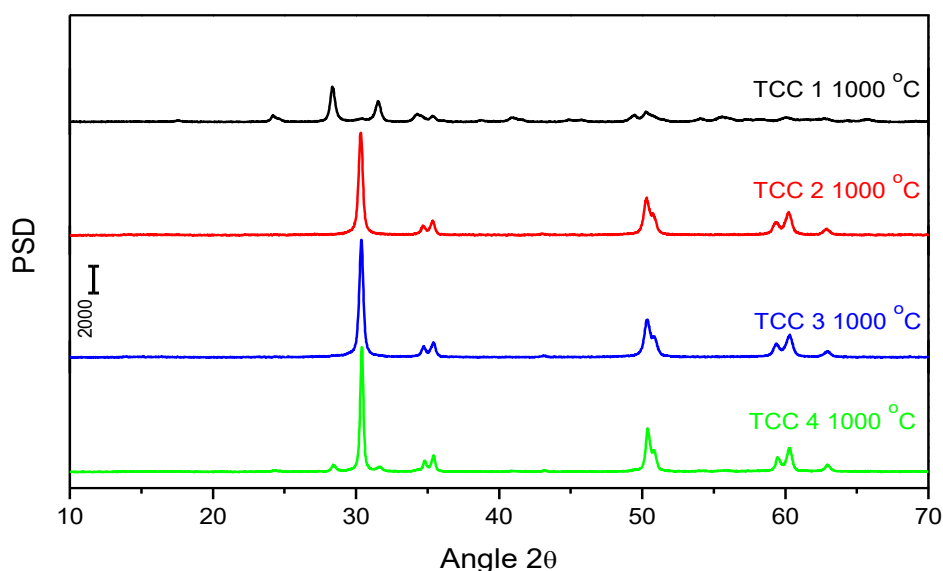
Figura 7 – Difratogramas de raios-x das amostras, como obtidas.



Fonte: Autor (2022).

As amostras foram calcinadas em forno mufla na temperatura de 1000 °C por um período de duas horas, e posteriormente, foram novamente submetidas a difração de raio-x. A figura 8 mostra os difratogramas de raio-x das amostras após calcinação a 1000 °C.

Figura 8 – Difratogramas de raio-x das amostras após calcinação a 1000 °C



Fonte: Autor (2022).

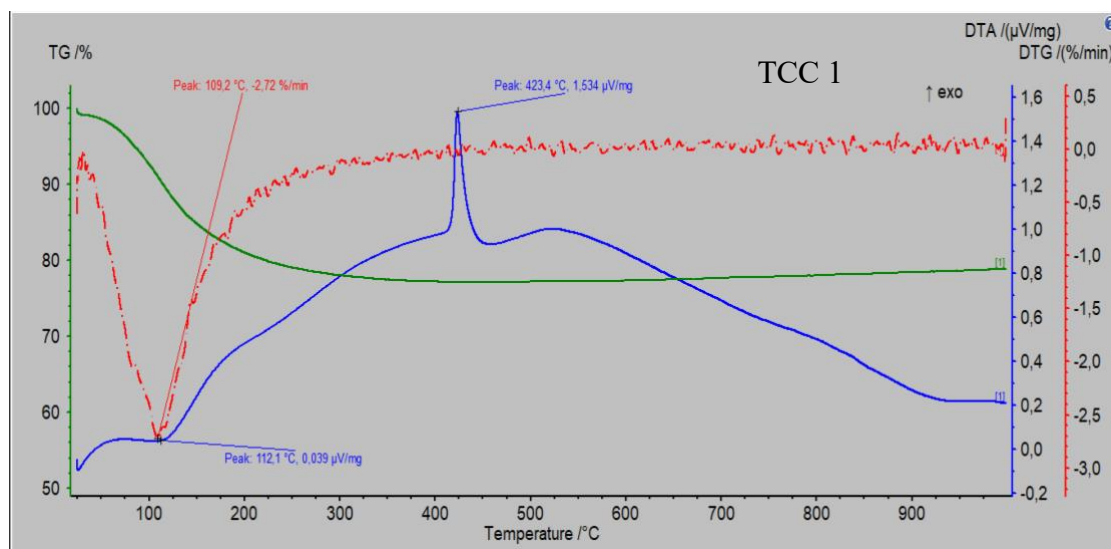
Segundo Manohara *et al.* (2015) o ZrO_2 puro apresenta três formas polimórficas, definidas como monoclinica, tetragonal e cúbica. Termodinamicamente, na temperatura ambiente, a fase monoclinica é estável. Em torno de 1170 °C a fase monoclinica se transforma reversivelmente em tetragonal e acima de 2370 °C é formada a fase cúbica. Na presença de alguns íons com diferentes estados de oxidação (espécies alovantes), uma fase cúbica metaestável e a fase tetragonal podem ser estabilizadas na temperatura ambiente. Nota-se que as amostras que contêm íons terras raras (La^{3+} e/ou Eu^{3+}) apresentam difração de raio-x diferente daquela do ZrO_2 . Segundo Villabona *et al.* (2014) o ZrO_2 apresenta uma estrutura monoclinica (JCPDS 65-2357), enquanto os ZrO_2 dopados com lantanídeos apresentam uma fase tetragonal (JCPDS 81-1544). Isto também está de acordo com Sato (2002), que mostrou que quando a concentração de íons terras raras está acima de 4 % a fase tetragonal é estabilizada em temperaturas próximas a 1000 °C. A fase tetragonal é cúbica de corpo centrado com grupo espacial P42/nmc . Os resultados mostram que os compostos obtidos, após calcinação a 1000 °C por uma hora são transformados nos respectivos zirconatos, sendo TCC 1 = monoclinica e TCC 2, TCC 3 e TCC 4 tetragonal. Os resultados sugerem que as amostras obtidos podem

apresentar a seguinte a composição descrita a seguir: $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}(\text{RE})\text{O}_{2-x}(\text{OH})_{2x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{RE} = \text{La}^{3+}$ e Eu^{3+} . Após calcinação são observados ZrO_2 e $\text{ZrO}_2\cdot\text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$.

4.3. ANÁLISE TÉRMICA

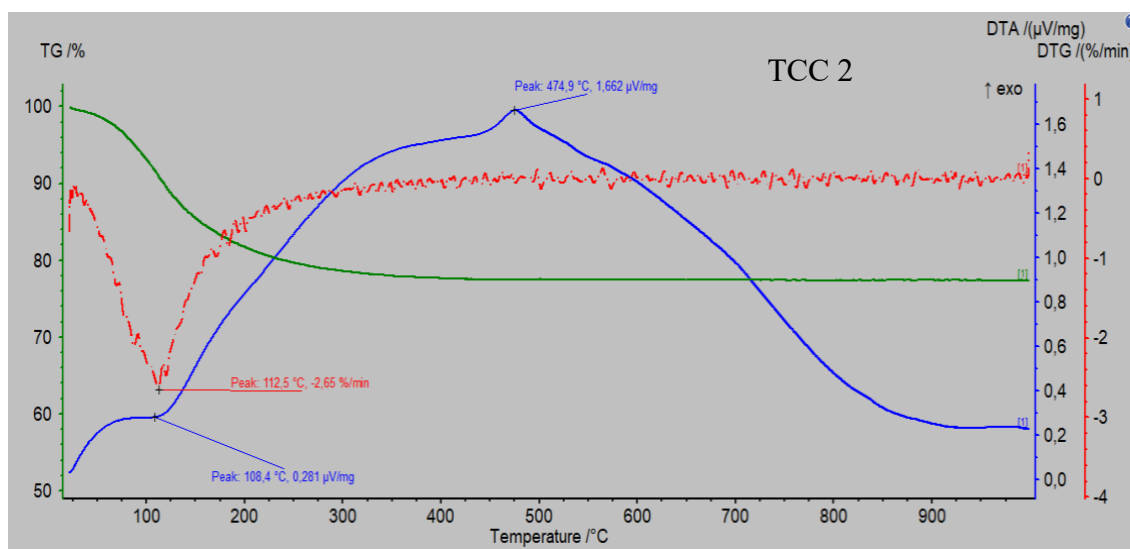
As figuras 9 a 12, mostram as curvas TG, DTG e DTA obtidas.

Figura 9 – Curvas TG, DTG e DTA da amostra TCC 1. Massa = 9,91 mg.



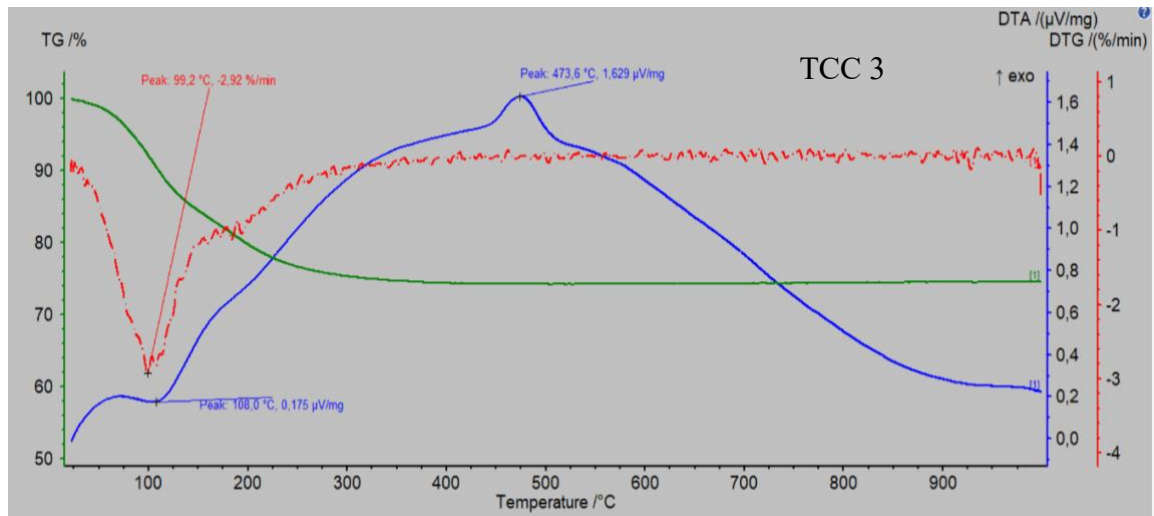
Fonte: Autor (2022).

Figura 10 – Curvas TG, DTG e DTA da amostra TCC 2. Massa = 9,90 mg.



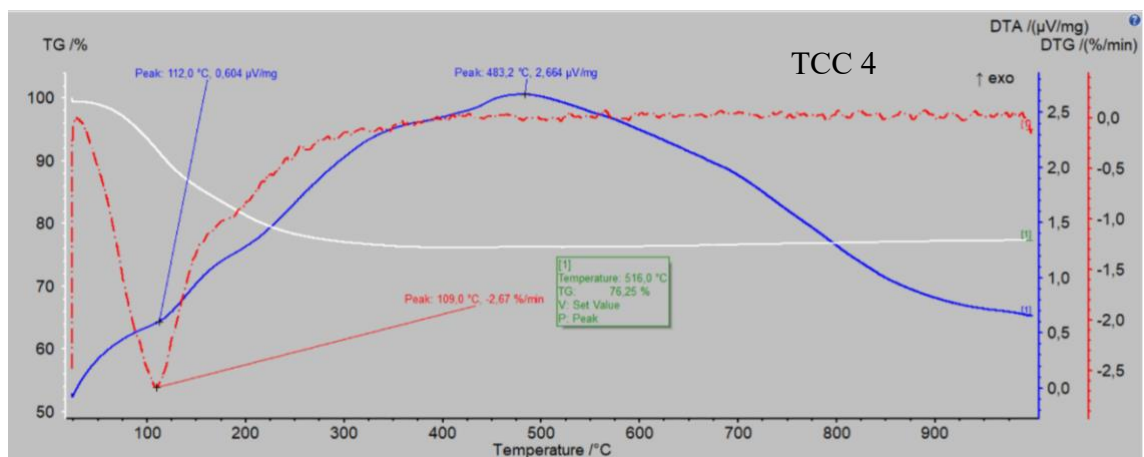
Fonte: Autor (2022).

Figura 11 – Curvas TG, DTG e DTA da amostra TCC 3. Massa = 10,03 mg.



Fonte: Autor (2022).

Figura 12 – Curvas TG, DTG e DTA da amostra TCC 4. Massa = 10,04 mg.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 2 – Resultados extraídos das curvas TG/DTA

AMOSTRA	INTERVALO Δt (°C)	% PERDA MASSA	PICO DTA (°C)
TCC1	25 → 441	22,1	112 (endo) 237 (endo) 424 (exo)
TCC2	25 → 450	22,0	112 (endo) 474 (exo)
TCC3	25 → 454	25,4	108 (endo) 208 (endo) 476 (exo)
TCC4	25 → 447	23,8	112 (endo) 206 (endo) 478 (exo)

Fonte: Autor (2022).

As técnicas termoanalíticas TG, DTG e DTA foram utilizadas com a intenção de verificar o processo de decomposição térmica do precursor até a formação dos respectivos zirconatos de terras raras. De modo geral as amostras, sob aquecimento passaram por um processo de perda de massa contínua, de forma rápida e em temperaturas relativamente baixas, que, tendo em vistas as características do material formado - após a precipitação - trata-se de um oxi-hidróxido com formulação $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, conforme proposto por Sato (2002). As curvas TG mostram perda de massa de forma contínua entre 25 °C e 390 °C da ordem de 22 %. Nessa etapa as curvas DTA mostram picos endotérmicos, característicos de processos de perda de água, seja ela de coordenação e/ou desidratação. Dependendo da composição das amostras, picos exotérmicos são observados entre 430 °C e 480 °C, nas curvas DTA, que são atribuídos à cristalização da amostra amorfa para fase monoclinica para ZrO_2 ou para tetragonal no caso dos compostos binários $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

As curvas TG/DTA sugerem que o processo de decomposição térmica dos precursores ocorre segundo o esquema abaixo:

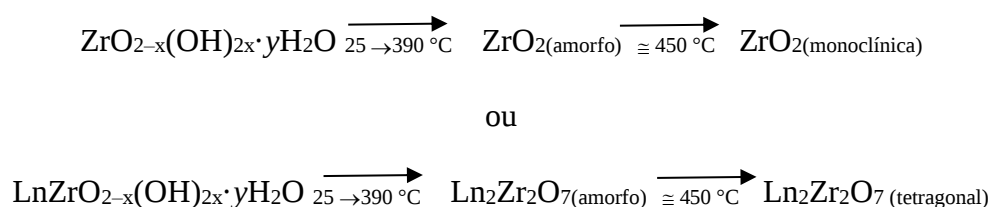
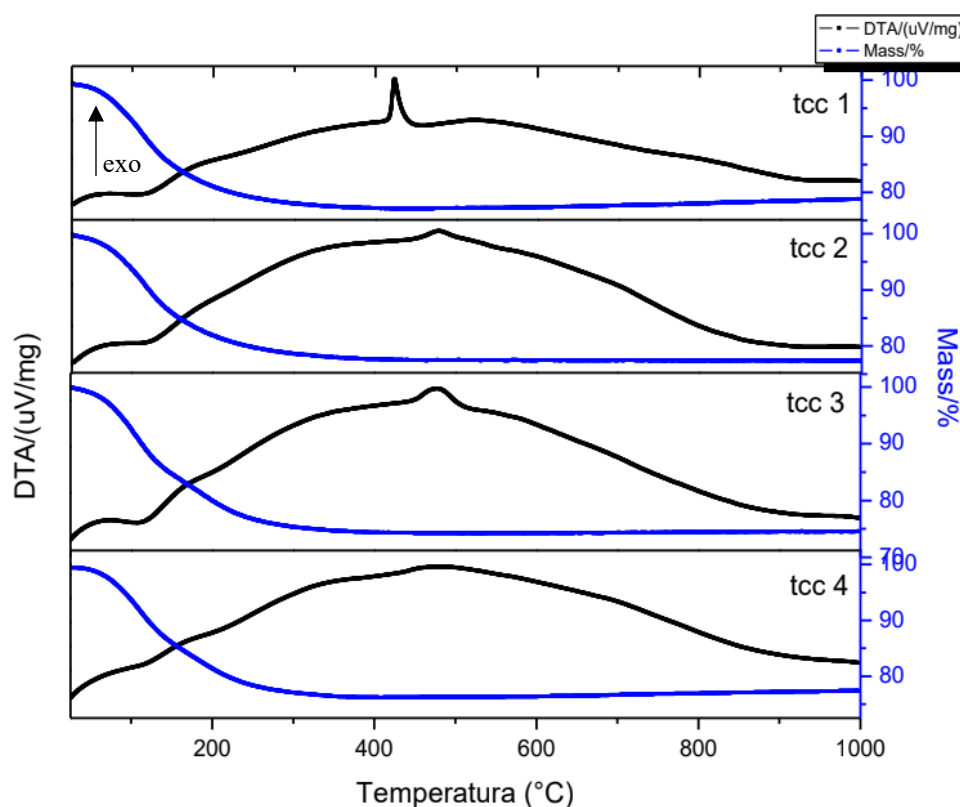


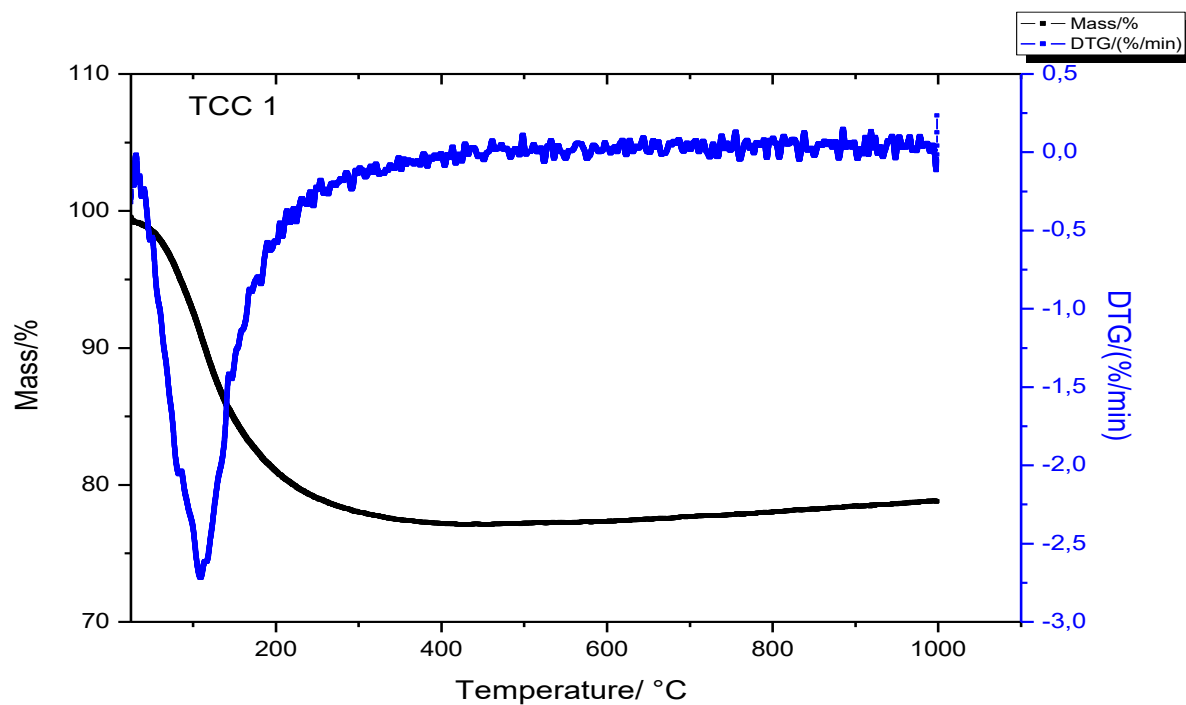
Figura 13 – Curvas TG/DTA.



Fonte: Autor (2022).

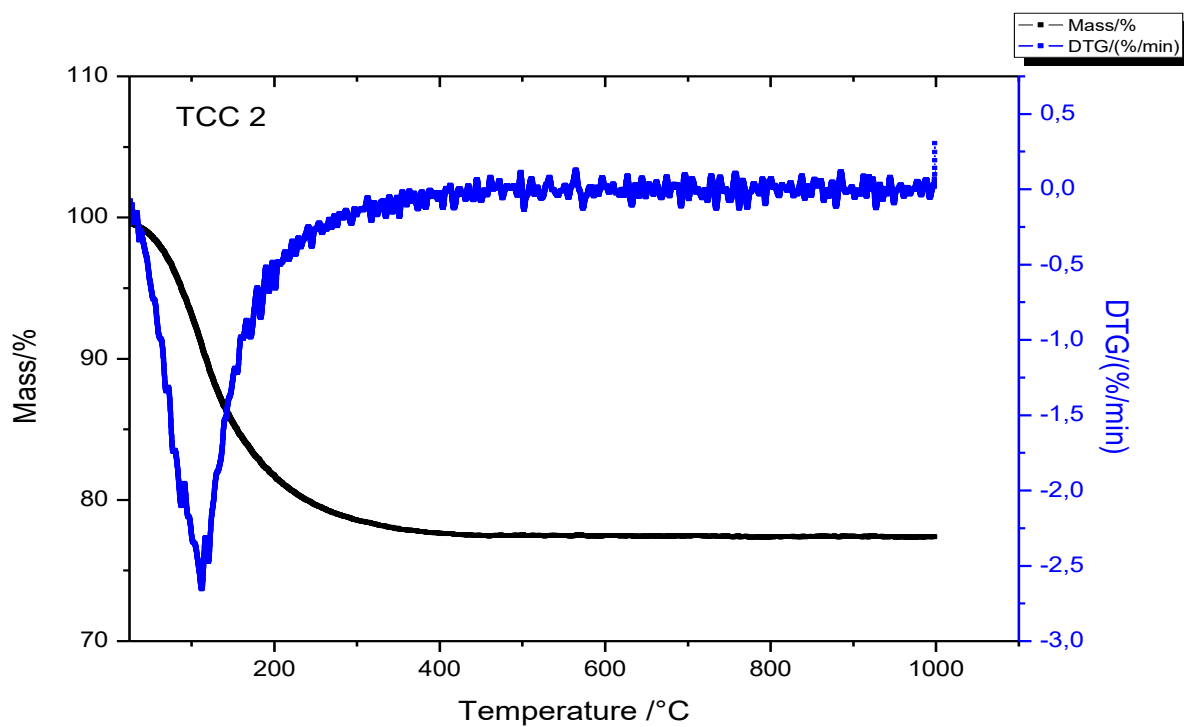
As Figuras 14 a 17 mostram as curvas TG/DTG de todas as amostras.

Figura 14 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 1.



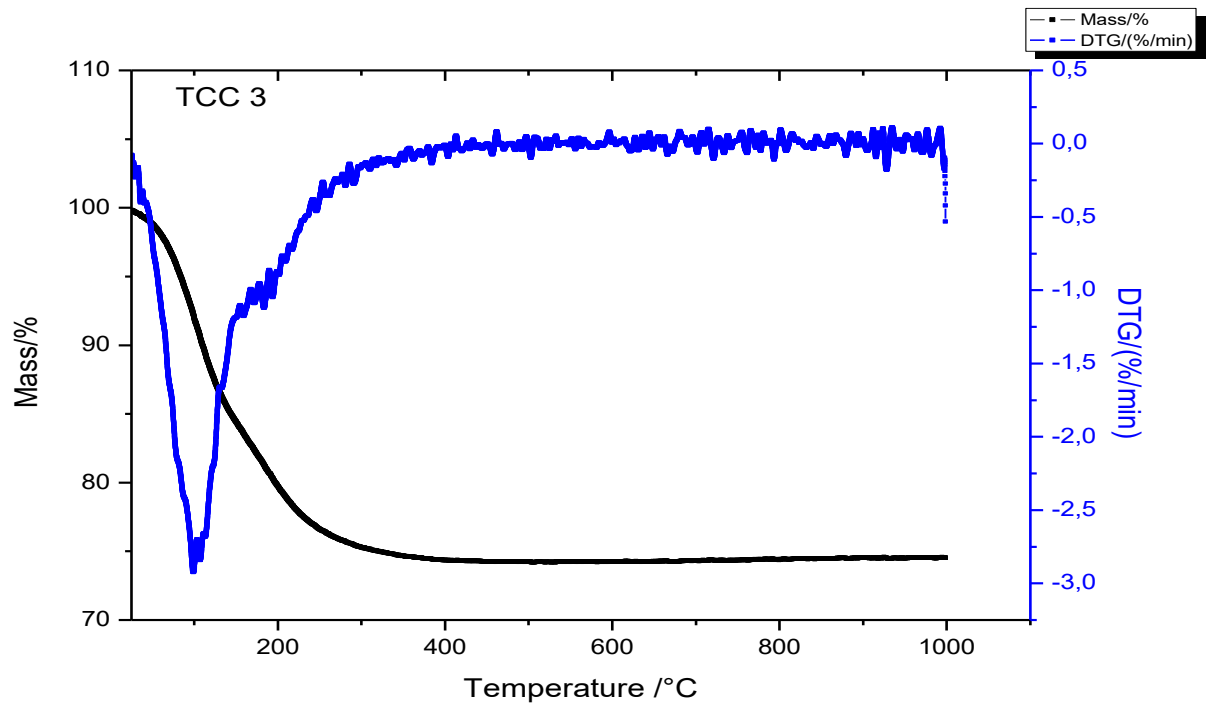
Fonte: Autor (2022).

Figura 15 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 2.



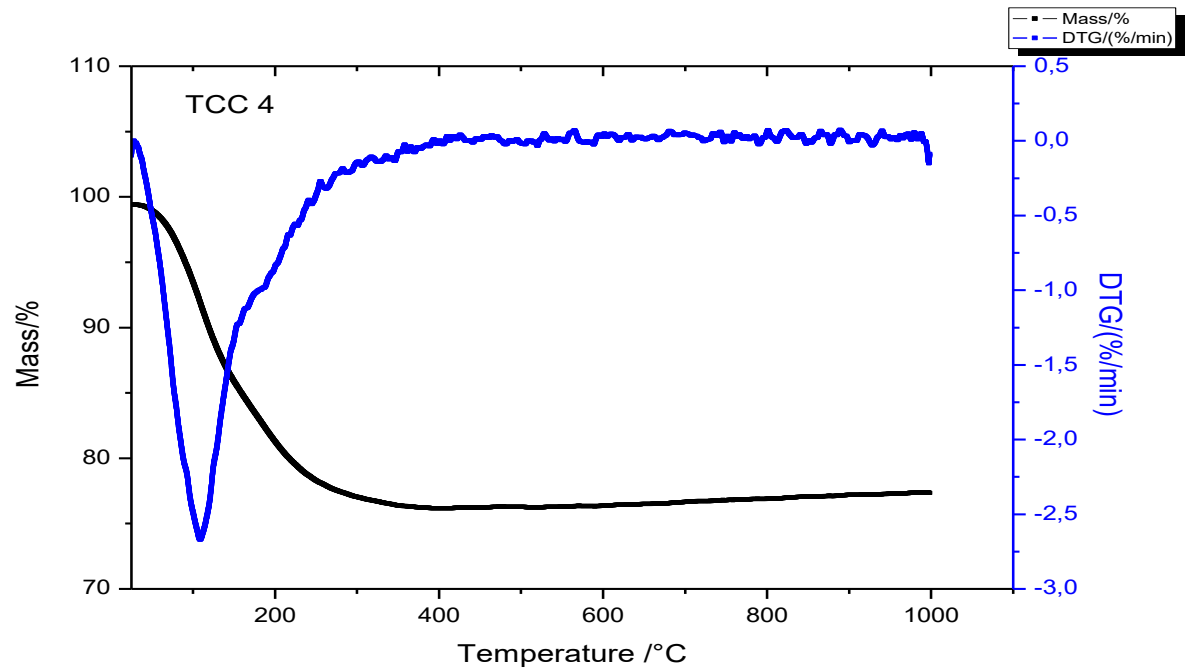
Fonte: Autor (2022).

Figura 16 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 3.



Fonte: Autor (2022).

Figura 17 – Curvas TG/DTG, amostra TCC 4.



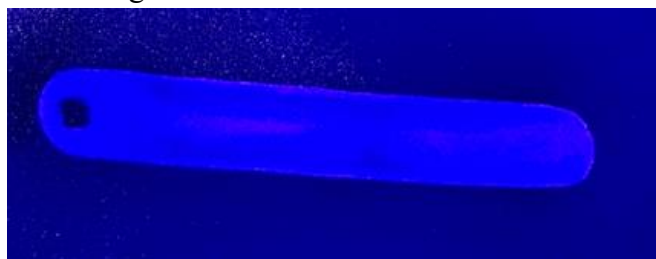
Fonte: Autor (2022).

4.4. CARACTERÍSTICAS LUMINESCENTES

Sabe-se que o íon európio (Eu^{3+}), em uma matriz hospedeira, pode atuar como um íon ativador, apresentando luminescência vermelha características, e que o íon lantânio (La^{3+}) pode atuar como um íon sensibilizador em uma matriz hospedeira, facilitando a emissão do ativador. As amostras foram observadas em câmara escura, sob radiação ultra-violeta nos comprimentos de onda 254 nm e 365 nm.

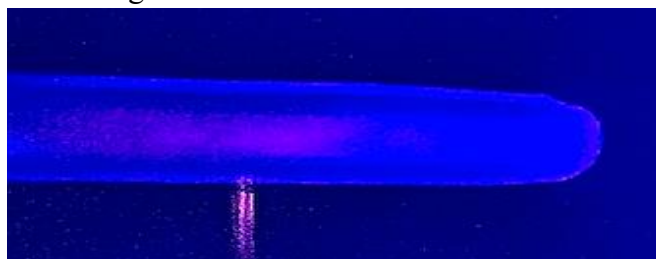
As Figuras 18 a 21, mostram a emissão dos compostos sob radiação ultravioleta em 365 nm.

Figura 18 – Emissão amostra TCC 1



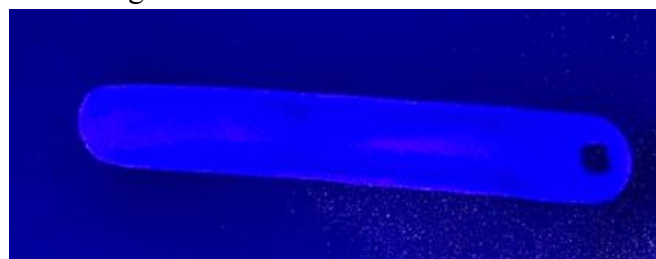
Fonte: Autor (2022).

Figura 19 – Emissão amostra TCC 2



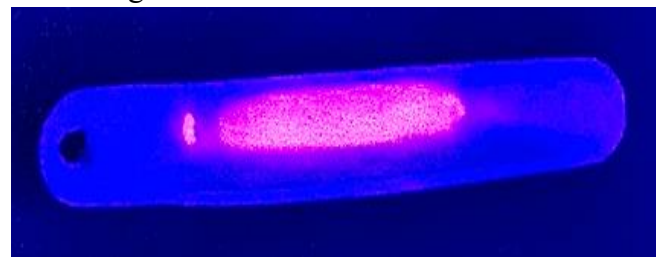
Fonte: Autor (2022).

Figura 20 – Emissão amostra TCC 3



Fonte: Autor (2022).

Figura 21 – Emissão amostra TCC 4



Fonte: Autor (2022).

5. CONCLUSÕES

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho indicam que as principais bandas de absorção das amostras foram atribuídas aos modos vibracionais de estiramento da ligação O-H, além disso entre 1700 e 1300 cm^{-1} podem ser observadas bandas mais estreitas, atribuídas à deformação angular da ligação O-H. Essas bandas sugerem que os precursores formados podem ser hidróxidos ou oxi-hidróxidos metálicos.

Os difratogramas de raio-x indicam que as amostras precursoras são amorfas, já que não apresentam picos de difração, com composição: $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x.y}\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zr}(\text{RE})\text{O}_{2x.y}\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{RE} = \text{La}^{3+}$ e Eu^{3+} . Os compostos - obtidos após a calcinação – são transformados nos respectivos zirconatos, com composição: ZrO_2 e $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, onde $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$, Eu^{3+} .

A análise térmica, indica que, de modo geral, as amostras passaram por um processo de perda de massa contínuo e em temperaturas relativamente baixas e, tendo em vista as características do material formado, após a precipitação, trata-se de um oxi-hidróxido de composição: $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x.y}\text{H}_2\text{O}$.

Uma análise acerca das características luminescentes dos compostos finais foi realizada por meio de exposição das amostras à radiação ultravioleta, na qual notou-se que os materiais dopados com os íons Lantânio (sensibilizador) e Európio (ativador), apresentaram luminescência vermelha.

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade do método de precipitação via hidrólise da ureia para obtenção dos respectivos zirconatos em temperaturas, relativamente, baixas (aproximadamente 400 °C).

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

BOLECH, M. *et al.* The heat capacity and derived thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 58, n. 3, p. 433–439, 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369706001375>. Acesso em: 22 fev. 2019.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, Amsterdam, v. 53, p. 117-166, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960897407000150>. Acesso em: 17 jun. 2019.

CHEN, X. G.; ZHANG, H. S. Preparation and their fluorescent property of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ powders. **Advanced Materials Research, Trans Tech Publ**, Berna, v. 624, p. 22-25, 2013. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.624.22>. Acesso em: 22 fev. 2019.

CONNELLY, N. G. *et al.* Nomenclature of inorganic chemistry. **Red Book & RSC Publishing**, Cambridge, 2005. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.624.22>. Acesso em: 22 fev. 2019.

D'ASSUNÇÃO, L. M. *et al.* Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium in CO_2 atmosphere. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 219, n. C, p. 225–233, 1993. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/38915?locale-attribute=en>. Acesso em: 25 mar. 2020.

D'ASSUNÇÃO, L. M.; IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Thermal decomposition of the hydrated basic carbonates of lanthanides and yttrium. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 137, n. C, p. 319–330, 1989. Disponível em: https://scholar.google.com.br/citations?view_op=view_citation&hl=pt-BR&user=5Vpnoa4AAAAJ&citation_for_view=5Vpnoa4AAAAJ:d1gkVwhDpl0C. Acesso em: 25 mar. 2020.

DU, Q. *et al.* Enhanced luminescence of novel $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: Dy^{3+} phosphors by Li^{3+} co-doping. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam v. 552, p. 152-156, 2013.

DUARTE, W.; VARDELLE, M.; ROSSIGNOL, S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ compounds. **Ceramics International**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 1197–1209, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/283946066_Effect_of_the_precursor_nature_and_preparation_mode_on_the_Coarsening_of_La2Zr2O7_compounds. Acesso em: 17 jun. 2019.

EWING, R. C.; WEBER, W. J.; LIAN, J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. **Journal of Applied Physics**, Toronto, v. 95, n. 11 I, p. 5949–5971, 2004. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1707213>. Acesso em: 25 mar. 2020.

GAO, L. *et al.* Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ phosphors. **Materials Letter**, Amsterdam, v. 65, p. 1360-1362, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X11001182>. Acesso em: 17 out. 2020.

GEORGE, A.; SEENA, P. T. Thermal studies on zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Berlim, v. 110 (3), p. 1037-1041, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257615450_Thermal_studies_on_Zirconium_hydroxide_gel_formed_by_aqueous_gelation. Acesso em: 17 jun. 2019.

HU, K. J. *et al.* Synthesis and photo-luminescence properties of Eu^{3+} co-doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. **Materials Letter**, Amsterdam, v. 89, p. 276-278, 2012.

IONASHIRO, M. *et al.* **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. 2a. ed. São Paulo: Editora Giz, 2014.

JOVANI, M. *et al.* New red-shade environmental-friendly multifunctional pigment based on Tb and Fe doped $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for ceramic applications and cool roof coatings. **Dyes Pigments**, Amsterdam, v. 133, p. 33-40, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/303508210_New_red-shade_environmental-friendly_multifunctional_pigment_based_on_Tb_and_Fe_doped_Y2Zr2O7_for_ceramic_applications_and_cool_roof_coatings. Acesso em: 17 out. 2020.

KIDO, H.; KOMARNENI, S.; ROY, R. Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel route. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 74, n. 2, p. 422-424, 1991. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Preparation-of-La2Zr2O7-by-Sol-Gel-Route-Kido-Komarneni/cc316f3ac527fbbc9176f8a062b0599e289fe9d8>. Acesso em: 17 out. 2020.

KONG, L. *et al.* New pathway for the preparation of pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nano-particles. **Ceramics International**, Faenza, v. 41, p. 7618-7625, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/273478030_New_pathway_for_the_preparation_of_pyrochlore_Nd2Zr2O7_nanoparticles. Acesso em: 17 out. 2020.

MORENO, K. J. *et al.* Molividad de oxígeno en conductores iónicos $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{-yZr}_y\text{O}_7$ (A:Y, Gd). **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, Madrid, v. 43 (4), p. 759-763, 2004. Disponível em: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/30674/1/LeonC72libre.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2022.

LIU, Z. G.; OUYANG, J. H.; ZHOU, Y. Structural evolution and thermophysical properties of $(\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (0 $\leq$ x $\leq$ 1.0) ceramics. **Journal Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 472, p. 319-324, 2009.

LUIZ, J. M. *et al.* Thermal behaviour of the basic carbonates of lanthanum-europium. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 254, p. 209-218, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060319402058V>. Acesso em: 22 fev. 2019.

MA, L. *et al.* Structure properties and sintering densification of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles prepared via different acid combustion methods. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 33 p. 195-201, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221921009328>. Acesso em: 05 maio 2022.

MANOHARA, D. *et al.* Unique sharp photoluminescence of size-controlled sonochemically synthesized zirconia nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, Amsterdam, v. 23, p. 174-184, 2015. Disponível em: <https://europepmc.org/article/med/25453213>. Acesso em: 22 fev. 2019.

NIASARI, M. S.; AJABSHIR, S. Z.; AJABSHIR, Z. Z. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - Nd_2O_3 nanocomposites: new facile synthesis, characterization and investigation of photocatalytic behaviour. **Materials Letter**, Amsterdam, v. 180, p. 27-30, 2016.

NIASARI, M. S.; AJABSHIR, S. Z.; AJABSHIR, Z. Z. Facile size- controlled preparation of highly photocatalytically active praseodymium zirconate nanostructures for degradation and removal of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 77 (1), 110-120, 2017.

PAKHARE, D. *et al.* Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) for dry (CO_2) reforming of methane (DRM). **Journal of CO_2 Utilization**, Amsterdam, v. 1, p. 37-42, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212982013000127>. Acesso em: 05 maio 2022.

QIANG, X. *et al.* Preparation and thermophysical properties of $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings. **Materials Letter**, Amsterdam, v. 59, p. 2804-2807, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X0500399X>. Acesso em: 05 maio 2022.

SAHAR, Z. A. *et al.* Rare earth nanostructures: recent development on preparation and photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 767, p. 1164 -1185, 2018. Disponível em: <https://www.x-mol.net/paper/article/748161>. Acesso em: 05 maio 2022.

SAITZEK, S. *et al.* Ferroelectricity in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thin films with a frustrated pyrochlore-type structure. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 2 [C], p. 4037-4043, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/tc/c4tc00207e>. Acesso em 22 fev. 2019.

SATO, T. *et al.* Thermal decomposition of zirconium hydroxide. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 34, p. 211-220, 1979.

SATO, T. The thermal decomposition of zirconium oxyhydroxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Berlim, v. 69, p. 255-265, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1019962428910>. Acesso em: 09 abr. 2020.

SHAW, W. H. R.; BORDEAUX, J. J. The decomposition of urea in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, Westerville, v. 77, n. 18, p. 4729–4733, 1955. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01623a011>. Acesso em: 22 fev. 2019.

SHIMAMURA, K. *et al.* Thermophysical properties of rare-earth-stabilized zirconia and zirconate pyrochlores as surrogates for actinide-doped zirconia. **International Journal of Thermophysics**, Berlim, v. 28, n. 3, p. 1074–1084, 2007. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10765-007-0232-9>. Acesso em: 09 abr. 2020.

SOHN, J. M.; KIM, M. R.; WOO, S. I. The catalytic activity and surface characterization of $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb ; $\text{B} = \text{Ti}$ or Zr) with pyrochlore structure as novel CH_4 combustion catalyst. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 83, p. 290–297, 2003.

TONG, Y. *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 465, p. 280–284, 2008.

TONG, Y.; WANG, Y. Salt-assistant combustion synthesis of nanocrystalline $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{S}_{nx})_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1$) solid solutions. **Materials Characterization**, Amsterdam, v. 60, p. 1382–1386, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1044580309002186>. Acesso em: 10 maio 2022.

UNO, M. *et al.* Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ and Sm). **Journal Alloys Compounds**, Amsterdam, v. 420, p. 291–297, 2006. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmetal.element.elsevier-c246cadb-67e8-3e6d-96ca-a9d23cb94869>. Acesso em: 05 maio 2022.

VASSEN, R. *et al.* Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 83, n. 8, p. 2023–2028, 2000. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>. Acesso em: 22 fev. 2019.

VILLABONA, L. *et al.* Luminescence and energy transfer properties of Eu^{3+} and Gd^{3+} in ZrO_2 . **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 146, p. 398–403, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231313006467>. Acesso em: 05 maio 2022.

WANG, C. *et al.* Hydrothermal assisted synthesis and hot-corrosion resistance of nano lanthanum zirconate particles. **Ceramics International**, Faenza, v. 40, p. 3981–3988, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259512673_Hydrothermal_assisted_synthesis_and_hot-corrosion_resistance_of_nano_lanthanum_zirconate_particles. Acesso em: 17 out. 2020.

WANG, Q. *et al.* Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Amsterdam, v. 321 [A], p. 48–54, 2016. Disponível em: <https://www.google.com/search?client=safari&rls=en&q=Hydrothermal+synthesis+and+photocatalytic+properties+of+pyrochlore+Sm2Zr2O7+nanoparticles.+Journal+of+Photochemistry+and+Photobiology&ie=UTF-8&oe=UTF-8>. Acesso em: 10 maio 2022.

WANG, X.; ZHU, Y.; ZHANG, W. Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by molten salts method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 356, n. 20–22, p. 1049–1051, 2010. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309310000360>. Acesso em: 05 maio 2022.

YI, H. *et al.* Highly transparent LaY₂Zr₂O₇ ceramic fabricated by slip casting. **Ceramics International**, Faenza, v. 42, p. 2070-2073, 2016. Disponível em:
<https://www.google.com/search?client=safari&rls=en&q=Highly+transparent+LaY2Zr2O7+ceramic+fabricated+by+slip+casting.+Ceramics+International&ie=UTF-8&oe=UTF-8>. Acesso em: 17 out. 2020.

ZHANG, A. *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of Eu³⁺, Dy³⁺ doped La₂Zr₂O₇ nanocrystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 67, n. 11, p. 2430–2434, 2006. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/222730121_Combustion_Synthesis_and_Photoluminescence_of_Eu3_Dy3-Doped_La2Zr2O7_Nanocrystals. Acesso em: 10 maio 2022.

ZHANG, J. *et al.* Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: a review. **Surface and Coatings Technology**, Manchester, v. 323, p. 18–29, 2017. Disponível em:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897216310131>. Acesso em: 09 abr. 2020