

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Giovanni Miraveti Carriello

**SÍNTESE DE $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO EM MEIO
AQUOSO COM AMÔNIA E APLICAÇÃO NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO**

Sorocaba

2024

Giovanni Miraveti Carriello

**SÍNTESE DE $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO EM MEIO
AQUOSO COM AMÔNIA E APLICAÇÃO NA CATÁLISE DE REAÇÕES DE
ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Sorocaba

2024

Carriello, Giovanni Miraveti

Síntese de Nd₂Zr₂O₇ pelo método de co-precipitação em meio aquoso com amônia e aplicação na catálise de reações de esterificação / Giovanni Miraveti Carriello -- 2024.
101f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Giovanni Pimenta Mambrini
Banca Examinadora: Giovanni Pimenta Mambrini,
Vagner Romito de Mendonça, Edgard Robles Tardelli
Bibliografia

1. Ciência dos materiais. 2. Síntese. 3. Esterificação. I. Carriello, Giovanni Miraveti. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Giovanni Miraveti Carriello, realizada em 09/02/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini (UFSCar)

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (IFSP)

Prof. Dr. Edgard Robles Tardelli (UNISO)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

AGRADECIMENTO

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini, que tem sido meu apoio no universo da ciência desde o início da iniciação científica (um período de 40 meses) e agora também durante o mestrado.

Aos meus amigos da pós-graduação, em especial àqueles do grupo de WhatsApp chamado Mustelida - Guilherme Manassés Pegoraro e Lucas Repecka Alves (listados em ordem alfabética) - agradeço pelos projetos paralelos, eventos e publicações realizados ao longo deste período de mestrado. Também estendo meus agradecimentos aos demais que me acompanharam nesta jornada, Henrique Solowej Medeiros Lopes, Jorge Fernandes Filho, Marcus Felipe de Jesus Barros e Thais de Agrella Janolla.

E por fim, a da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pois...

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Eu tenho o meu caminho. Você tem o seu caminho. Portanto, quanto ao caminho direito, o caminho correto, e o único caminho, isso não existe.

Friedrich Nietzsche

RESUMO

CARRIELLO, Giovanni Miraveti. Síntese de nanopartículas de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pelo método solvotérmico assistido com micro-ondas e aplicação na catálise de reações de esterificação: subtítulo. 2023. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2023.

De acordo com a literatura, os materiais com estrutura de pirocloro têm despertado interesse devido a diversas aplicações. O zirconato de neodímio ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) se destaca entre os pirocloros devido à sua baixa condutividade térmica e alto coeficiente de expansão térmica, sendo empregado em cerâmicas transparentes, condutores elétricos e catálises. A metodologia baseou-se em trabalhos anteriores, utilizando um planejamento fatorial 2^4 para variar 4 fatores em 2 níveis, totalizando 16 combinações. Soluções aquosas equimolares contendo íons Nd^{3+} e Zr^{4+} foram precipitadas com hidróxido de amônio e posteriormente calcinadas. Foram analisados a concentração, a temperatura da solução, o tempo de tratamento térmico antes da calcinação e o tipo de tratamento térmico antes da calcinação (aquecimento convencional ou por irradiação de micro-ondas). Os resultados indicaram que maior concentração favoreceu a formação da fase pirocloro, destacando-se como a variável mais influente. A temperatura de precipitação também exerceu efeito positivo, e o tempo de tratamento térmico influenciou a formação da fase pirocloro, principalmente quando combinado com a fase amorfa. A irradiação por micro-ondas mostrou efeito pouco significativo, sendo um pouco relevante apenas no menor tempo de tratamento térmico. Não foi observada atividade catalítica para este material na reação de esterificação do ácido oleico com etanol. A pesquisa ressalta a importância de detalhes experimentais na síntese do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Conclui-se que o estudo contribui não apenas para enriquecer a literatura científica, mas também para orientar futuros pesquisadores em busca de sínteses consistentes e reproduzíveis do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, oferecendo perspectivas para análises mais aprofundadas dos efeitos desses parâmetros.

Palavras-chave: pirocloro; zirconato de neodímio; cristalização; hidrotermal; misturas sólidas.

ABSTRACT

According to the literature, materials with a pyrochlore structure have garnered interest due to various applications. Neodymium zirconate ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) stands out among pyrochlores owing to its low thermal conductivity and high thermal expansion coefficient, finding applications in transparent ceramics, electrical conductors, and catalysis. The methodology was based on previous works, employing a 2^4 factorial design to vary 4 factors at 2 levels, resulting in 16 combinations. Equimolar aqueous solutions containing Nd^{3+} and Zr^{4+} ions were precipitated with ammonium hydroxide and subsequently calcined. Concentration, solution temperature, and pre-calcination thermal treatment time were analyzed. The results indicated that higher concentration favored pyrochlore phase formation, emerging as the most influential variable. Precipitation temperature also had a positive effect, while thermal treatment time influenced pyrochlore phase formation, particularly when combined with the amorphous phase. Microwave irradiation showed minor significance, primarily for shorter thermal times. Catalytic activity was not observed for this material in the esterification reaction of oleic acid with ethanol. The research underscores the importance of experimental details in $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ synthesis. In conclusion, the study contributes not only to enriching the scientific literature but also to guiding future researchers in pursuit of consistent and reproducible $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ syntheses, offering prospects for deeper analyses of these parameter effects.

Keywords: pyrochlore; neodymium zirconate; crystallization; hydrothermal; solid mixtures.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Nanociência e nanotecnologia.....	13
2.1 Pirocloros.....	14
2.1.1 Zirconato de Neodímio ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)	18
2.1.1.1 Síntese do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	19
2.1.1.2 Aplicações como $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	23
2.2 Reação de esterificação	25
2.3 Fundamentação das caracterizações utilizadas no presente trabalho.....	27
2.3.1 Difratomia de Raio X	27
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
2.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Síntese do zirconato de neodímio	32
3.2 Caracterização do zirconato de neodímio.....	35
3.2.1 Difratomia de Raio-X	35
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	35
3.3 Ensaio catalítico	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Caracterização do zirconato de neodímio.....	38
4.1.1 Difratomia de Raio-X	38
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	52
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	65

4.1.4 Influência das variáveis.....	71
4.2 Ensaio catalítico.....	76
4.2.1 Curva de calibração.....	76
4.2.2 Taxa de conversão.....	80
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE – A	94
APÊNDICE – B	95
APÊNDICE – C	97
APÊNDICE – D	98

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a literatura, os materiais com estrutura de pirocloro têm mostrado potencial para várias aplicações, como revestimento para proteção térmica, catálise e armazenamento de resíduo nuclear (Sankar; Kumar, 2021). Embora a descoberta da estrutura de pirocloro remonte a 1930, foi somente a partir de 1953 que esses materiais começaram a atrair a atenção dos pesquisadores, devido às descobertas de suas propriedades ferroelétricas (McCauley, 2008).

Um destaque entre os pirocloros, quando se trata de aplicações e propriedades, é o $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, que se sobressai dentro deste grupo por apresentar baixa condutividade térmica e alto coeficiente de expansão térmica. Além disso, dentro dos pirocloros, o $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ é o material dominante em aplicações tecnológicas, tais como a produção de cerâmicas transparentes, condutores elétricos, revestimentos térmicos e fotocatalisadores (Feng *et al.*, 2011; Kaliyaperumal *et al.*, 2018; Trump *et al.*, 2018; Zinatloo-Ajabshir *et al.*, 2017, 2018).

De acordo com Sankar e Kumar (2021), a forma mais comum encontrada na literatura para obtenção de pirocloros de terras raras é a reação do estado sólido, em que os reagentes, óxidos metálicos, são misturados estequiometricamente na presença de algum solvente que não solubilize os óxidos, para formar uma mistura coloidal que será calcinada. A literatura apresenta uma grande diversidade de solventes para a síntese de pirocloros. No caso de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, pode-se utilizar água como solvente (Karmali *et al.*, 2011; Kong *et al.*, 2013, 2014; Zinatloo-Ajabshir *et al.*, 2017; Zuniga *et al.*, 2019) ou algum solvente orgânico. (Koteswara Rao *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2008). O método de reação de fase sólida é um dos mais comuns para a obtenção do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, entretanto, como apontam Sankar e Kumar (2021), esse método é demorado, não produz um material homogêneo em relação à sua estrutura dimensional e consome muita energia, o que aumenta os custos, principalmente durante a calcinação.

No início deste projeto de pesquisa, foi realizada uma revisão sistemática em teses e dissertações brasileiras, buscando compreender como as pesquisas envolvendo materiais do tipo pirocloro ocorrem no Brasil. Essa pesquisa foi publicada na Revista Principia, do Instituto Federal de Pernambuco (Carriello *et al.*, 2022). Após a realização desse trabalho, notou-se que as dissertações e teses da pós-graduação brasileira carecem de pesquisas sobre pirocloros.

Por essa razão, e além do mencionado anteriormente, o presente trabalho relata a investigação de quatro variáveis na síntese do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pela rota hidrotermal, visando reduzir

o tempo de calcinação e compreender como essas variáveis interferem na obtenção da estrutura pirocloro. Além disso, será investigada a aplicação do material na reação de esterificação do ácido oleico com etanol, com o objetivo de contribuir para a pesquisa nacional.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As quatro subseções posteriores apresentam uma breve contextualização sobre nanociência e nanotecnologia (subseção 2.1), fundamentação teórica dos materiais estudados (subseção 2.2), da aplicação estudada (subseção 2.3) e das técnicas de caracterizações utilizadas (subseção 2.4).

2.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A origem etimológica do prefixo "nano" se dá a partir da palavra grega para "anão" (Júnior *et al.*, 2020). Nanoescala, dentro da língua portuguesa, Marcone (2015) diz que ele “refere-se à escala de medida cuja grandeza é o nanômetro (nm), que corresponde a um bilionésimo do metro, 10^{-9} m (Marcone, 2015, p. 2)”, desta forma, a nanociência e a nanotecnologia estão relacionadas ao estudo e à aplicação de materiais e fenômenos que ocorrem nessa escala.

A literatura muitas vezes indica que a nanociência é algo novo, mas tal afirmação se baseia somente no fato de que, nas últimas décadas, com os avanços tecnológicos, foi possível estudar de forma controlada os fenômenos e materiais na escala nanométrica (Filho; Backx, 2020; Tomkelski; Scremin; Fagan, 2019). Consequentemente, com o avanço da nanociência ascendeu-se também a nanotecnologia, que pode ser entendida como a aplicação dos conhecimentos da nanociência à sociedade humana (Filho; Backx, 2020; Júnior *et al.*, 2020; Leopoldo; Vechio, 2020; Santos *et al.*, 2019; Tomkelski; Scremin; Fagan, 2019)

A nanotecnologia pode ser encontrada em diversos setores da sociedade (Leopoldo; Vechio, 2020), isso ocorre porque, conforme Filho e Backx (2020), a nanotecnologia é “basilada em uma ciência multidisciplinar, transdisciplinar e interdisciplinar presente nas tecnologias da informação, medicina, engenharia, química, física e biologia (Filho; Backx, 2020)”. Tais aplicações ocorrem predominantemente pela utilização de materiais em escala nanométrica, com pelo menos uma de suas dimensões entre 1 nm e 100 nm (Marcone, 2015).

As propriedades dos materiais em escala nanométrica são muitas vezes diferentes dos materiais em escala maior, como a macroscópica (Filho; Backx, 2020). Isso instiga a

comunidade científica a investigar e comparar as propriedades de um mesmo material, variando apenas a sua escala (Martins; Trindade, 2012).

A forma de obtenção de nanomateriais cerâmicos pode ser dividida em duas categorias: o método *top-down*, onde a nanometrização ocorre a partir da redução de uma ou mais dimensões de um material em uma escala maior para a escala nanométrica; e o *bottom-up*, onde o material é sintetizado de forma que pelo menos uma de suas dimensões esteja na escala nanométrica, visto que a formação das nanopartículas ocorre a partir da junção de átomos e moléculas, e não a partir de um material em uma escala maior que é reduzido até a escala nanométrica (Tonet; Leonel, 2019). O método *top-down*, um método físico, apresenta a vantagem de poder ser facilmente aplicado em grande escala, porém sem ter controle completo da homogeneidade dos aspectos morfológicos do material produzido, enquanto o *bottom-up*, um método químico, apresenta controle dos aspectos morfológicos das nanopartículas produzidas, porém sua replicação em larga escala se mostra como uma desvantagem (Abid *et al.*, 2022).

A nanotecnologia, em especial aplicada aos nanomateriais, tem ocasionado o desenvolvimento de novos produtos no mercado, movimentando o comércio e a indústria mundial, além de impulsionar áreas importantes da sociedade que melhoram a qualidade de vida, como a medicina e a preservação do meio ambiente. Assim, a nanotecnologia não só alavanca o comércio, mas também auxilia no desenvolvimento da sociedade humana (Filho; Backx, 2020).

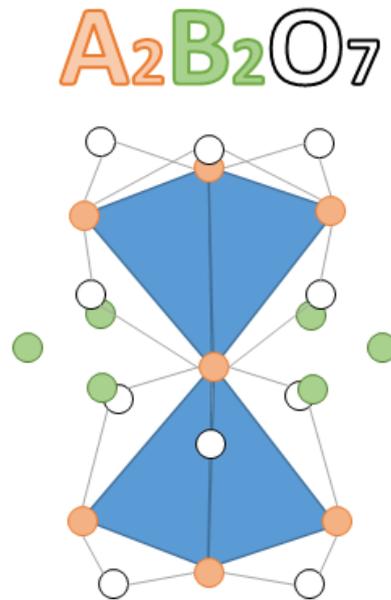
2.2 PIROCLOROS

Os pirocloros são um grupo de estruturas cúbicas que seguem uma fórmula geral, expressa como $A_{2-m}B_2O_6\phi_{1-n}\cdot pH_2O$. Nesta fórmula, o símbolo A representa um átomo com uma valência de 1+, 2+ ou 3+. O símbolo B representa um átomo com uma valência de 3+, 4+, 5+ ou 6+. A condição é que a soma das valências de A e B seja igual a 7. Além disso, o símbolo ϕ pode assumir os valores O, OH ou F. Os valores de m podem variar de 0 a 2, os valores de n podem variar de 0 a 1 e o valor de p pode variar de 0 a 1 (Hogarth, 1977; Supriya, 2023).

Um dos tipos mais comuns de pirocloros são aqueles que possuem a estrutura $A_2B_2O_7$, com A sendo trivalente e B tetravalente (Sankar; Kumar, 2021), sendo o elemento A octacoordenado e o elemento B hexacoordenado (Lang *et al.*, 2010; Supriya, 2023). Eles

apresentam estruturas piramidais tetragonais, que são ligadas pelo vértice por um átomo do elemento A (Carriello *et al.*, 2022). Uma representação genérica da estrutura de um pirocloro está disposta na figura 1.

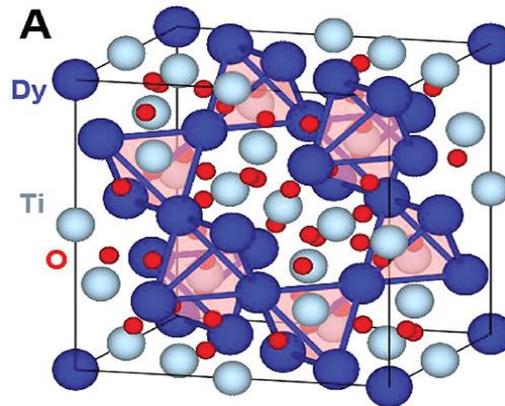
FIGURA 1 - ESTRUTURA GENÉRICA DE UM PIROCLORO $A_2B_2O_7$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme Fuentes *et al.* (2018), idealmente, o grupo espacial dos pirocloros é isométrico, o $Fd\bar{3}m$, que possui o número 227 nas Tabelas internacionais para cristalografia de raios X (*International tables for x-ray crystallography*). Esse grupo cristalográfico é cúbico e simétrico, muito comum em estruturas minerais (Bagshaw, 1976). Uma imagem de uma célula cúbica $Fd\bar{3}m$, utilizando a estrutura pode ser observada na figura 2 para o titanato de disprósio ($Dy_2Ti_2O_7$), elaborada por Chamorro, McQueen e Tran (2021).

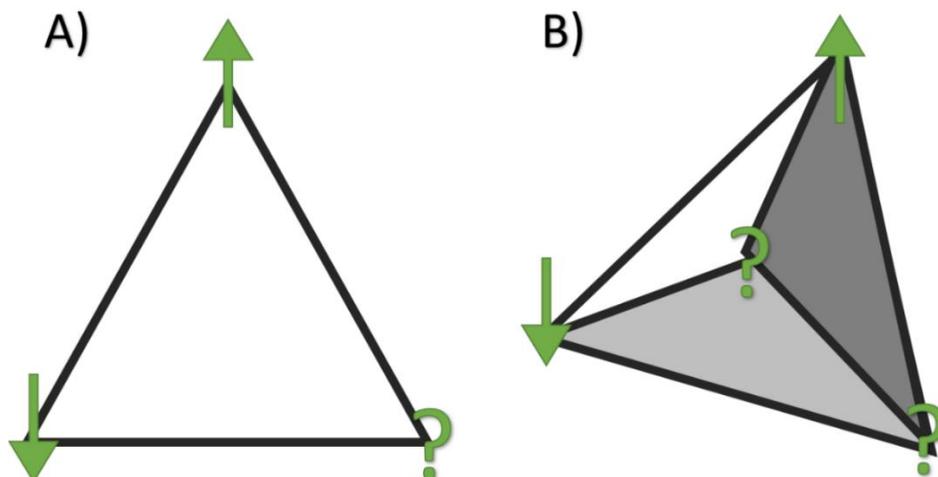
FIGURA 2 - CÉLULA UNITÁRIA DO TITANATO DE DISPRÓSIO.



Fonte: Adaptado de Chamorro, McQueen e Tran (2021).

Tendo como base o Modelo de Ising, o qual considera que cada átomo na estrutura de um sólido possui um spin nuclear que depende do átomo vizinho, de forma que ele deve ser antiparalelo para aumentar a estabilidade da rede cristalina (Moessner; Ramirez, 2006; Ramirez, 1994), a estrutura de um pirocloro (figura 1) é considerada frustrada, pois mesmo determinando o spin de dois átomos, é impossível determinar os demais apenas pelo modelo, tornando-os incertos, conforme a figura 2, onde o sinal de interrogação indica a posição do átomo com spin incerto.

FIGURA 3 - A) FACE DE UM TETRAEDRO FRUSTRADO. B) TRÊS FACES DE UM TETRAEDRO FRUSTRADO.

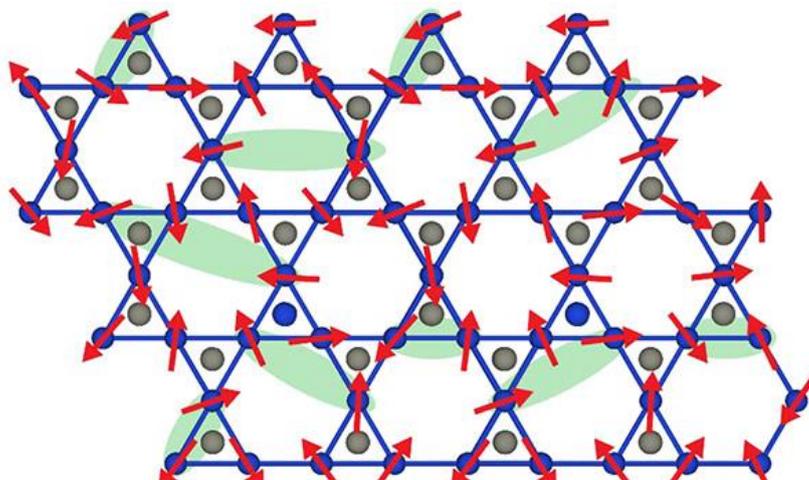


Fonte: Carriello *et al.* (2022).

A determinação dos spins deverá ser analisada experimentalmente (Gardner; Gingras; Greedan, 2010). Gardner, Gingras e Greedan (2010) apresentam as principais fases de spins encontradas em pirocloros:

- Vidros de spins: Encontrados, por exemplo, no molibdato de ítrio e no molibdato de escândio. É caracterizado pela aleatoriedade na combinação dos spins na estrutura piroclórica (Gardner; Gingras; Greedan, 2010).
- Gelo de spin: Encontrados por exemplo, no titanato de neodímio ($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), titanato de hólmio ($\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), estanato de praseodímio ($\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$), estanato de disprosio ($\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) e estanato de hólmio ($\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) (Gardner; Gingras; Greedan, 2010). É caracterizado “quando dois spins de átomos do tetraedro estiverem em sentido à direção central ao tetraedro, enquanto os spins dos outros dois átomos estarão em direções opostas ao centro do tetraedro (Carriello *et al.*, 2022, p. 16)”.
- Líquido de spin: Encontrados por exemplo, no titanato de térbio ($\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), titanato de itérbio ($\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), estanato de érbio ($\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$), iridato de praseodímio ($\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$) (Gardner; Gingras; Greedan, 2010). É caracterizado pelo emaranhamento quântico de longo alcance, o que lhe diferencia dos paramagnéticos e falta de ordem magnéticos (Chamorro; McQueen; Tran, 2021). Uma imagem que ilustra o líquido de spin está na figura 4, que foi elaborada por Chamorro, McQueen e Tran (2021).

FIGURA 4 - EXEMPLO DE REDE CRISTALINA COM LÍQUIDO DE SPIN.



Fonte: Adaptado de Chamorro, McQueen e Tran (2021).

A frustração das estruturas piroclóricas está intrinsicamente relacionada às propriedades elétricas e magnéticas dos diversos materiais com estruturas piroclóricas, tais como a supercondutividade, o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo (Chamorro; Mcqueen; Tran, 2021; Gardner; Gingras; Greedan, 2010).

2.2.1 Zirconato de Neodímio ($\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)

Esta subsubseção, 2.2.1, apresentará uma revisão sistemática sobre o zirconato de neodímio, a estrutura piroclórica que possui o elemento neodímio na posição A e zircônio na posição B (Kong *et al.*, 2013). O levantamento dos artigos foi realizado no dia 22 de fevereiro de 2023, utilizando o buscador *Web of Science* e a metodologia descrita por Pegoraro *et al.* (2023). Para acessar o site, foi utilizado o Portal de Periódicos CAPES com o acesso à Comunidade Acadêmica Federada (CAFe), provido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Utilizou-se os operadores booleanos: " $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ " OR ("Zirconate" AND "Neodymium").

Posteriormente, foram criadas categorias referentes à forma de síntese utilizada nos trabalhos, aplicação estudada, tamanho das partículas e presença de elementos dopantes. Essas categorias foram criadas seguindo a metodologia descrita por Carlomagno e Rocha (2016), os quais afirmam que:

- a) é preciso existir regras claras sobre os limites e definição de cada categoria;
- b) as categorias devem ser mutuamente exclusivas (o que está em uma categoria, não pode estar em outra);
- c) as categorias devem ser homogêneas (não ter coisas muito diferentes entre si, no mesmo grupo);
- d) é preciso que as categorias esgotem o conteúdo possível (não sobrem conteúdos [...] que não se encaixem em alguma categoria);
- e) é preciso que a classificação seja objetiva, possibilitando a replicação do estudo (CARLOMAGNO; ROCHA, 2016, p. 184).

Analisou-se somente os resultados de artigos, desconsiderando outros tipos de publicações que eventualmente retornaram na busca. Além disso, desconsiderou-se aqueles que se tratavam de outros compostos e aqueles cujo acesso ao artigo completo não estava disponível no Portal Periódicos Capes com o acesso CAFe.

Retornaram 242 trabalhos, dos quais 127 (52,5%) abordaram trabalhos experimentais envolvendo $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Desses trabalhos, sete não possuíam acesso ao conteúdo completo no

Portal de Periódicos da Capes com o acesso CAFe, resultando na análise de um total de 120 artigos. Os trabalhos que não possuíam acesso completo ao conteúdo são: Xie *et al.* (2014), Brupbacher *et al.* (2018), Nandi *et al.* (2023), Wang *et al.* (2023), Zoz, Yakovenko e Nikolaenko (1979), Arsenev *et al.* (1982) e Karavaev, Neumin e Palguev (1990).

2.2.1.1 Síntese do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Criaram 4 categorias para classificação da forma de síntese: reação do estado sólido, coprecipitação, sol-gel e não relata. Essas categorias foram elaboradas com base nos trabalhos de Sankar e Kumar (2021) e Carriello *et al.* (2022). Os critérios para a classificação de cada categoria e as quantidades de trabalhos que se enquadram em cada uma delas estão dispostos na tabela 1.

TABELA 1 – Categorias, critérios e quantidades de artigos obtidos após a realização da seleção de artigos na Web of Science.

Categoria	Critério	Quantidade de artigos
Reação do estado sólido	A síntese ocorreu através da mistura e calcinação dos óxidos metálicos precursores.	50
Coprecipitação	A síntese ocorreu por meio de uma solução aquosa contendo os íons metálicos, que foram precipitados na forma de um composto inorgânico não polimérico, separados e calcinados posteriormente.	51
Sol-gel	A síntese ocorreu por meio de uma solução contendo os íons metálicos, que formaram um gel após adição de um agente de geleificação, e posteriormente calcinados.	16
Não relata	O artigo não traz em sua metodologia como que o $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ foi sintetizado.	5

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A soma das quantidades de artigos na tabela 1 é superior a 120 porque dois artigos utilizaram mais de uma rota de síntese. São eles: Shimamura, Idemitsu e Inagaki (2007), categorizado em reação do estado sólido e sol-gel; e Fabrichnaya (2014), categorizado em reação do estado sólido e coprecipitação.

A tabela 1 mostra que os métodos de reação do estado sólido e de coprecipitação são os mais relatados na literatura, com uma diferença significativa em relação ao método sol-gel. Isso sugere que os métodos sol-gel ainda são pouco estudados na síntese do zirconato de neodímio.

Conforme Sankar e Kumar (2021), a síntese por reação do estado sólido é a mais simples. Trata-se de um método *top-down*, onde se parte dos óxidos dos elementos A e B da estrutura pirocloro. Este método apresenta apenas dois parâmetros: tempo e temperatura de reação. No entanto, a síntese por reação do estado sólido apresenta a desvantagem de produzir um material sem forma e tamanho uniformizados, além de possuir tempos de reação longos e temperaturas de calcinação elevadas. Chen *et al.* (2018) e Qing *et al.* (2018) são exemplos de estudos que sintetizaram $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pela reação do estado sólido, com duração de 72 horas a 1500 °C.

Sankar e Kumar (2021) apresentam três categorias similares entre si: coprecipitação, combustão e hidrotermal. Conforme os autores, a coprecipitação:

[...] é uma rota de síntese química úmida [...]. Neste método, os sais de nitrato de terras raras foram dissolvidos em água deionizada e os óxidos de terras raras foram dissolvidos em ácido e, em seguida, as duas soluções foram misturadas. O pH foi aumentado para cerca de 9,0 a 11,0 para a mistura acima usando amônia ou hidróxido de sódio, resultando na formação de hidratos complexos de terras raras. O tratamento térmico e a sinterização reduzem os hidratos em estruturas de pirocloro uniformes (Sankar; Kumar, 2021, p. 606, tradução nossa).

Sendo que a diferença para o método de combustão é que neste “o uso de fonte de combustível e fonte de oxigênio resulta em auto-ignição e, portanto, na produção de pós de pirocloro (Sankar; Kumar, 2021, p. 608, tradução nossa).”

Já no método hidrotermal:

[...] os precursores da reação na composição necessária são dissolvidos com um solvente adequado, misturados por agitação e o pH da solução da mistura é elevado acima de 7 usando agentes como hidróxido de amônio e hidróxido de sódio. A solução límpida e transparente é então transferida para a câmara de reação hidrotérmica para o processamento da síntese hidrotérmica. A síntese hidrotérmica consome longa duração da reação, o tempo de reação

depende do pH da solução (Sankar; Kumar, 2021, p. 609–610, tradução nossa).

Durante análise dos 120 artigos, e devido às ponderações de Carlomagno e Rocha (2016) de que as categorias deveriam ser mutuamente exclusivas, criou-se a categoria de coprecipitação na tabela 1, que possui a água como solvente necessário, mas requer que o precipitado seja inorgânico. Enquanto isso, o método sol-gel seria caracterizado pela formação de um gel, independentemente do solvente utilizado.

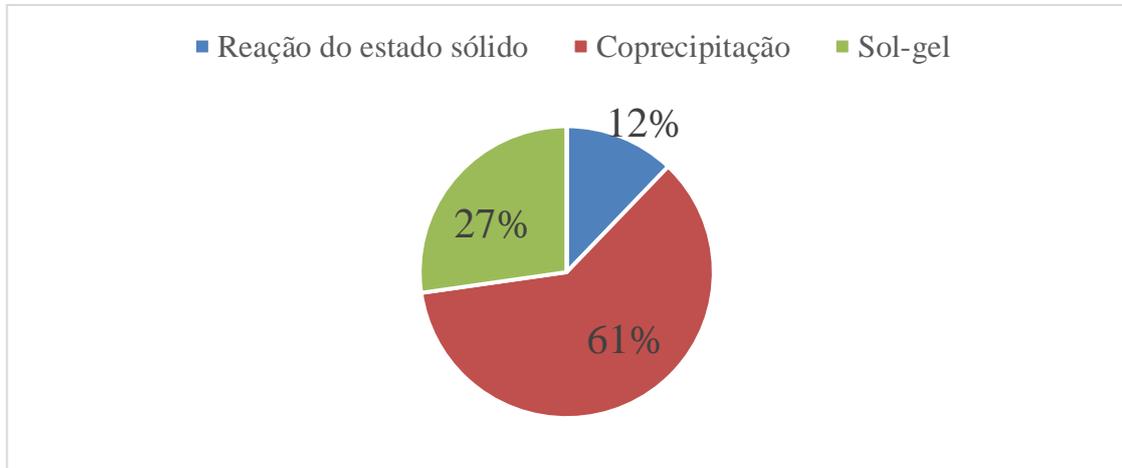
Dadas as diferenciações terminológicas e classificações apresentadas na tabela 1, conforme os termos utilizados por Sankar e Kumar (2021), o método de coprecipitação é classificado como do tipo *bottom-up*, apresentando diversos parâmetros de reação que podem variar, como temperatura, pH final da solução e pressão. Diferentemente da reação em estado sólido, este método possibilita o uso de processos para aumentar a velocidade da reação, tais como irradiação por micro-ondas, aumento do pH ou utilização de surfactantes.

Em relação ao método sol-gel, Hiratsuka, Santilli e Pulcienelli (1995) afirmam que este é vantajoso por permitir o controle da forma e estrutura do material final. Neste método, ocorre a formação de um gel suspenso no solvente, que posteriormente é separado e calcinado.

Analisando os trabalhos, notou-se que os estudos categorizados como sol-gel e coprecipitação apresentam tempo e temperatura de calcinação significativamente menores do que na reação em estado sólido, o que corrobora com as observações de Sankar e Kumar (2021) em sua revisão sobre síntese de pirocloros. Exemplos disso são os trabalhos de Zuniga *et al.* (2019), que relata a síntese nanopartículas de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ em uma rota de coprecipitação com uma calcinação final de 650 °C por 6h, Xiao *et al.* (2010) em uma rota sol-gel calcinou em 1300 °C por 48 horas e Koteswara Rao *et. al.* (2002) sintetizaram por uma rota sol-gel calcinando em 900°C por 5h.

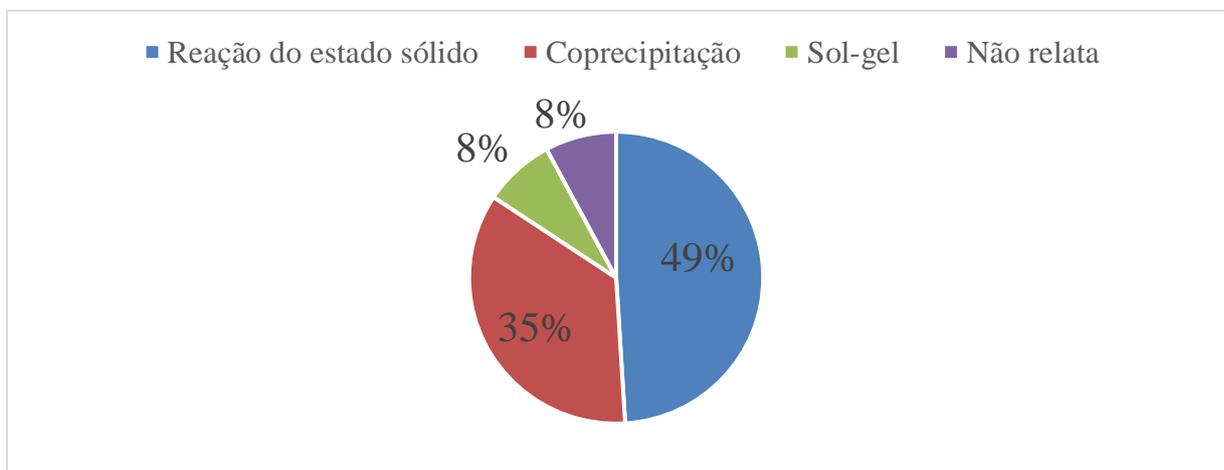
Dos 120 trabalhos analisados, 33 (27,5%) apresentaram partículas de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ na dimensão nanométrica, enquanto que em 52 (43,3%) não foi identificada a presença de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ na escala nanométrica. Já em 35 (29,2%) trabalhos, não foi relatada a escala do material sintetizado. As figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, a porcentagem das categorias de síntese em relação aos trabalhos que apresentaram nanopartículas de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e os que relataram partículas maiores que a escala nanométrica (escala macro).

FIGURA 5 – TIPOS DE MÉTODOS DE SÍNTESE DOS TRABALHOS QUE RELATARAM PARTÍCULAS DE ZIRCONATO DE NEODÍMIO NA ESCALA NANOMÉTRICA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

FIGURA 6 - TIPOS DE MÉTODOS DE SÍNTESE DOS TRABALHOS QUE RELATARAM PARTÍCULAS DE ZIRCONATO DE NEODÍMIO COM DIMENSÕES NA ESCALA MACRO.

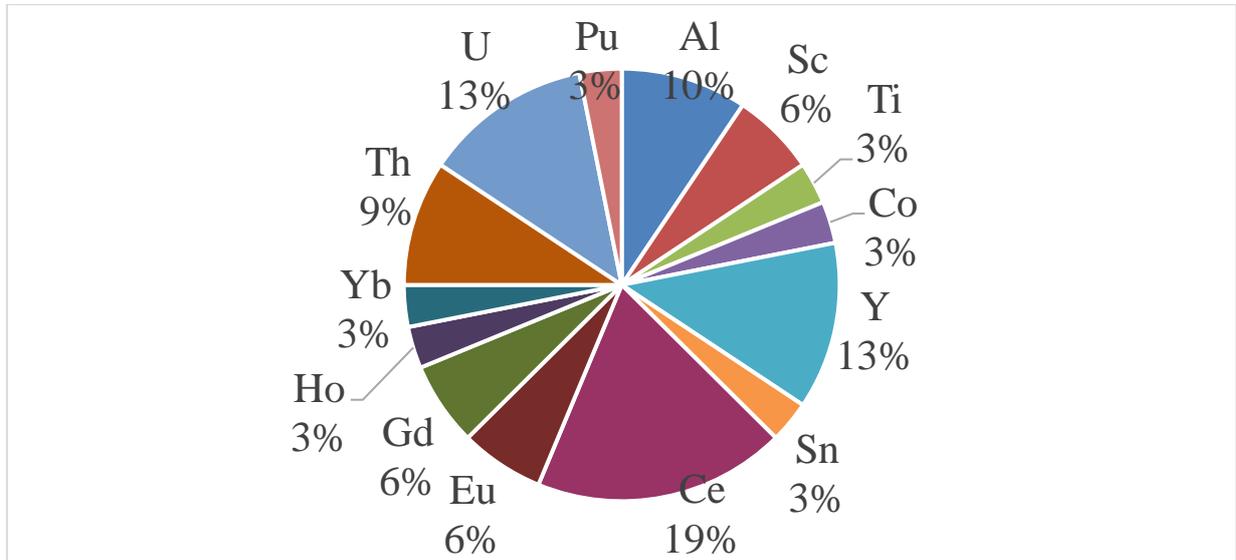


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nota-se na figura 5 uma predominância da síntese de coprecipitação para obtenção em escala nanométrica, enquanto na figura 6 predomina a reação de estado sólido.

31 trabalhos (25,8%) do total analisado apresentaram dopagem com algum elemento. Na figura 7, há um gráfico com os elementos utilizados nestes trabalhos para a dopagem.

FIGURA 7 – DOPANTES ENCONTRADOS NOS 31 ARTIGOS QUE APRESENTARAM DOPAGEM NO ZIRCONATO DE NEODÍMIO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A figura 7 indica que a maioria dos estudos de dopagem do composto $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se concentra em elementos de terras raras (Sc, Y, Ce, Eu, Gd, Ho e Yb), seguidos por elementos actínídeos. Esses dois grupos correspondem a 81% das pesquisas de dopagem realizadas. Os estudos têm como foco analisar como a presença de heteroátomos na estrutura afeta as propriedades do material. Embora muitos estudos destaquem a condutividade térmica do composto, eles se limitam a investigações básicas dessa propriedade e não exploram sua aplicabilidade em outras possíveis áreas práticas, além de revestimentos de barreira térmica, que já estão consolidados na literatura.

2.2.1.2 Aplicações do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

De acordo com Sankar e Kumar (2021), os pirocloros que envolvem elementos terras-raras na posição A são frequentemente utilizados como revestimentos de barreira térmica em diversas aplicações industriais. Esses revestimentos são extremamente importantes para a preservação de componentes em usinas elétricas, turbinas de gás e outras estruturas instaladas em regiões de elevadas temperaturas, pois protegem esses materiais da degradação causada pela exposição a esses meios. Esses revestimentos possuem características específicas, como alto coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade térmica, para que possam ser aplicados

de forma efetiva sobre o componente que precisa ser protegido, geralmente algo metálico, como, por exemplo, o revestimento em reatores de energia nuclear.

O $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ exibe variações nos valores de seus coeficientes de condutividade térmica em diferentes temperaturas. Por exemplo, em uma temperatura de 700 °C, o valor é de $1,6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, conforme observado por Wu *et al.* (2002), enquanto em uma temperatura de 800 °C, o valor é de $1,44 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, conforme relatado por Wang *et al.* (2005). Por outro lado, o coeficiente de expansão térmica desse material é de $10,68 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ em 1200 °C, conforme descrito por Guo *et al.* (2015), o qual pode ser afetado pela presença de outros materiais, como evidenciado pelos autores ao demonstrar que a dopagem com escândio resulta em um aumento desse coeficiente. Em suma, os valores dos coeficientes de condutividade térmica e de expansão térmica do composto $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ são influenciados por diferentes fatores, incluindo a temperatura e a presença de outros materiais.

Os estudos realizados por Chen *et al.* (2018) e Fischer *et al.* (2015) apontam para uma possível aplicação do composto $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ no armazenamento de lixo nuclear, devido à sua notável resistência à radiação alfa. Quando exposta a partículas alfa, a estrutura piroclórica do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sofre um inchamento na célula unitária, porém em tempos prolongados de exposição ou em exposições em alta intensidade, a estrutura pirocloro pode transformar em fluorita, mas com pouca alteração micrográfica da superfície. Essa propriedade torna o revestimento com $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ uma opção interessante para o armazenamento de materiais emissores de partículas alfa, no entanto, os autores ressaltam as limitações dessa aplicabilidade, como a amorfização do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, que pode ocorrer dependendo da intensidade da radiação absorvida por esta cerâmica.

O $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ também vem ganhando destaque em relação à sua atividade catalítica (Zinatloo-Ajabshir *et al.*, 2017, 2018). Os trabalhos de Tong *et al.* (2008) e Zinatloo-Ajabshir e Salavati-Niasari (2017) relataram estudos envolvendo a fotodegradação de compostos orgânicos. Tong *et al.* (2008) relata um estudo sobre a ação de fotodegradação do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ no alaranjado de metila, enquanto Zinatloo-Ajabshir e Salavati-Niasari (2017) estudaram a fotodegradação da eritrosina e do preto de ericromo T, ambos utilizando a radiação ultravioleta em seus estudos e destacaram as potencialidades do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ para esse tipo de aplicação.

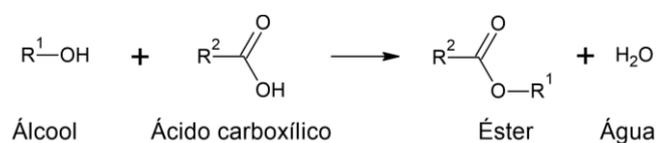
Bai *et al.* (2013) sintetizaram $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopado com átomos de Co^{2+} e avaliaram a ação catalítica dessa estrutura na decomposição do perclorato de amônio a 88 °C, concluindo que este material possui uma elevada atividade catalítica e que a dopagem com Co^{2+} aumentou a atividade catalítica quando comparado com o material puro. Zinatloo-Ajabshir *et al.* (2021) e

Zinatloo-Ajabshir, Gashemian e Salavati-Niasari (2020) estudaram e comprovaram a eficácia da utilização do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ como catalisador na reação de redução de compostos óxidos de nitrogênio (NO_x) com o propano.

2.3 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Um éster pode ser formado pela reação de um ácido carboxílico e um álcool. Essa reação é denominada esterificação. Ésteres vêm sendo estudados como potenciais substâncias para a utilização como biodiesel, representando uma alternativa aos combustíveis fósseis (Pegoraro *et al.*, 2022; Ramos *et al.*, 2011). Além disso, de acordo com Khan *et al.* (2021), a reação de esterificação é amplamente utilizada na indústria para a produção de solventes, tintas, vernizes, fármacos e aromas, tornando-se uma das reações orgânicas mais importantes para a sociedade moderna. Essa reação está genericamente representada na figura 8, onde R1 e R2 são cadeias carbônicas.

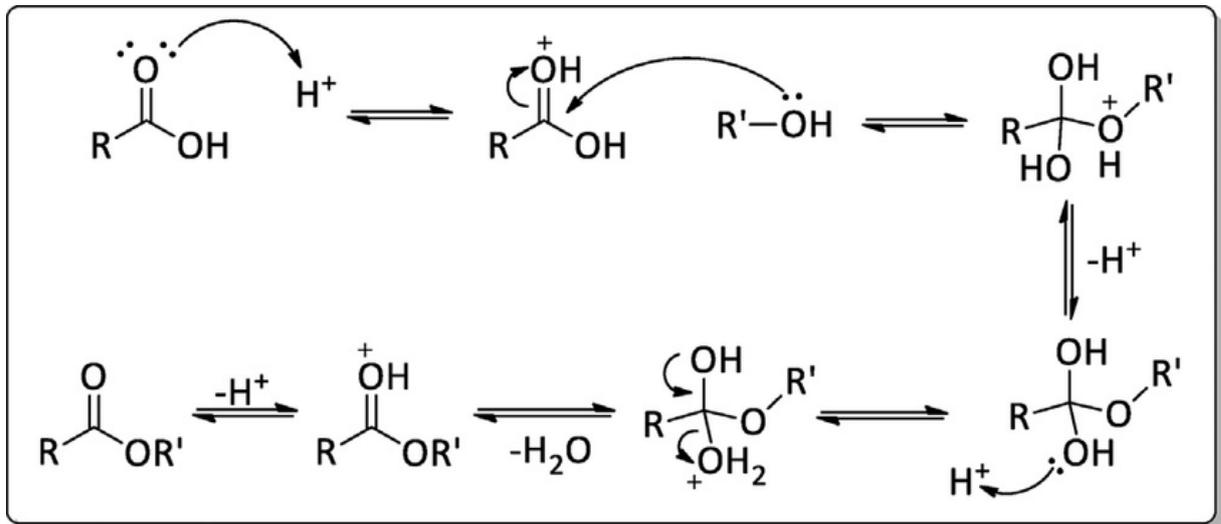
FIGURA 8 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme Solomons, Fryhle e Snyder (2018), para que ocorra a reação de esterificação, é necessário que o meio seja ácido para que a reação ocorra, pois o seu início da reação ocorrerá pela protonação do ácido carboxílico, e formando um intermediário instável que se desidrata, formando o éster. O mecanismo da reação está disposto na figura 9, retirada de Calvalcante *et al.* (2015).

FIGURA 9 – MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.



Fonte: Calvalcante *et al.* (2015).

A reação de esterificação pode ser acelerada pela catálise, um processo em que uma substância ou material é adicionado ao meio reacional para acelerar a velocidade da reação. Esse agente, chamado catalisador, não é consumido durante a reação e pode ser reutilizado em etapas subsequentes (Brainer *et al.*, 2019; Lilja *et al.*, 2002).

A catálise pode ocorrer de duas formas: heterogênea e homogênea. Na catálise heterogênea, o catalisador está em uma fase diferente do álcool e do ácido carboxílico. Já na catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase do álcool e do ácido carboxílico. Isso pode ocorrer se eles estiverem em uma mistura homogênea ou apenas na mesma fase do álcool ou do ácido carboxílico, caso os reagentes estejam formando um sistema heterogêneo (Brainer *et al.*, 2019; Lilja *et al.*, 2002).

Ribeiro e Souza (2011) discutem as vantagens e desvantagens de cada um dos tipos de catálise. Conforme os autores:

A catálise homogênea apresenta como maiores vantagens a alta atividade catalítica (todos os sítios catalíticos, lugares para ocorrer a reação, estão acessíveis aos reagentes pois o catalisador está solubilizado no meio reacional) e alta seletividade. As principais desvantagens são a dificuldade de separação do catalisador do produto final, podendo haver problemas na purificação do produto.

Os catalisadores heterogêneos exibem em geral menor atividade, pois somente os sítios na superfície estão acessíveis aos reagentes. Além disso, pode haver desativação dos sítios ativos seja por uma sinterização (aglomeração das partículas) ou deposição de resíduos carbonáceos. A grande vantagem da

catálise heterogênea é a maior facilidade de recuperação e reutilização do catalisador (Ribeiro; Souza, 2011, p. 2).

Como ponto de equilíbrio entre a catálise homogênea e heterogênea, Ribeiro e Souza (2011) mencionam o conceito de nanocatálise. Eles afirmam que a nanocatálise é considerada heterogênea, devido ao fato de os catalisadores, que estão na escala nano, formarem um sistema heterogêneo. No entanto, devido ao tamanho das partículas, os sítios de superfície estão tão dispersos no meio, aumentando significativamente a área de contato, o que pode ser comparável a um catalisador homogêneo. Além disso, devido ao fato de estarem em uma fase distinta do meio reacional, a recuperação do catalisador torna-se mais simples em comparação com um catalisador homogêneo.

2.4 FUNDAMENTAÇÃO DAS CARACTERIZAÇÕES UTILIZADAS NO PRESENTE TRABALHO

2.41 Difratomia de Raio X

A difratometria de Raios X (DRX) é uma técnica que permite determinar a estrutura cristalina de sólidos, que podem conter ligações iônicas, metálicas ou covalentes (Kojić-Prodić, 2015). Os raios X interagem com os planos cristalográficos do sólido, resultando em sua difração em ângulos específicos, correspondentes aos planos cristalinos atingidos, e permitindo a obtenção de informações acerca da estrutura cristalina do material (Bragg, 1912b).

A descoberta de que estruturas cristalinas difratam tridimensionalmente ao interagir com radiações de comprimentos de onda semelhantes às dimensões das redes cristalinas foi relatada em 8 de junho de 1912 por W. Friedrich, P. Knipping e M. Laue. Essa descoberta foi feita por meio de observações realizadas na emissão de raios X em uma amostra de sulfeto de zinco (ZnS). (Bunaciu; Udriștioiu; Aboul-Enein, 2015; Friedrich; Knipping; Laue, 1912; Woolfson, 2018), mas somente em 11 de novembro de 1912 é que a estrutura cristalina do material foi descrita, quando W. H. Bragg, na seção de cartas ao editor, comentou o artigo publicado por Friedrich, Knipping e Laue, respondendo às distâncias e às direções dos planos da estrutura cristalina (Bragg, 1912a). Esta foi a primeira descrição cristalográfica de uma

estrutura, e por isso o ZnS é considerado o primeiro cristal a ter sua estrutura conhecida (Jenkin, 2015).

Em 26 de junho de 1913, W. L. Bragg, filho de W. H. Bragg (Glazer, 2013), demonstrou a Equação I, que posteriormente seria conhecida como a Lei de Bragg (Bragg, 1913; Greenberg, 1989; Peskett; Underwood, 1966). Essa equação mostra a relação entre o comprimento de onda de uma onda (λ), a distância entre dois planos cristalográficos (d) e o ângulo de incidência da onda no plano (θ), sendo que n é um número natural (Bragg, 1913).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Equação I}$$

As descobertas de W. L. Bragg e W. H. Bragg renderam-lhes o Prêmio Nobel de 1915 (Jenkin, 2015). Além disso, a Equação 1 levou ao desenvolvimento da técnica de DRX, que apresenta a vantagem de não destruir a amostra, fornecendo informações sobre os parâmetros cristalográficos da mesma (Bunaciu; Udriștioiu; Aboul-Enein, 2015).

Outra informação que pode-se obter com a técnica de DRX é o tamanho médio de cristalito, utilizando a equação de Scherrer (equação II) (Miranda; Sasaki, 2018).

$$d = \frac{K\lambda}{w \cdot \cos\theta} \quad \text{Equação II}$$

Onde:

- d = diâmetro médio do cristalito
- w = largura a meia altura do respectivo pico
- K = fator de forma
- λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética
- θ = ângulo do pico (em radianos).

Conforme Miranda (2017), a Equação de Scherrer é baseada na teoria cinemática aplicada ao DRX, e é amplamente utilizada para obter o tamanho médio do cristalito de amostras policristalinas.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para obter informações sobre a topografia, composição química e morfologia da superfície dos materiais. No caso de materiais particulados, pode ser usado na análise do tamanho das partículas (Inkson, 2016; Vernon-Parry, 2000). Essa técnica é capaz de produzir imagens em alta definição e com ampliação maior devido ao uso de um feixe de elétrons para mapear a superfície da amostra. Isso ocorre porque os elétrons possuem um comprimento de onda muito menor em comparação com o comprimento de onda da luz usada na microscopia óptica (Zhou *et al.*, 2007).

Esse fato está relacionado à Teoria de Formação de Imagem, que, por meio de sua equação (Equação II), estabelece uma relação entre a resolução e o comprimento de onda da imagem formada. Nessa equação, Δ representa a distância entre dois pontos da imagem, λ é o comprimento de onda da radiação incidente na amostra, n é o índice de refração médio entre os dois pontos e σ é metade do ângulo do cone de luz detectado pela amostra (Abbe, 1873; Köhler, 1981; Zhou *et al.*, 2007).

$$\Delta = \frac{\lambda}{n \sin \sigma} \quad \text{Equação II}$$

A resolução em uma imagem é definida como a menor distância distinguível entre duas estruturas definidas. Quanto menor for a resolução obtida, maior será a definição da imagem formada. No caso do MEV, por utilizar elétrons, que possuem um comprimento de onda menor do que a luz visível, é possível obter imagens de superfícies menores com alta resolução (Zhou *et al.*, 2007).

O primeiro relato na literatura sobre microscopia por varredura ocorreu em 1928, no trabalho de E. H. Syngen. Nesse trabalho, ele argumentou teoricamente sobre a possibilidade de obter imagens de alta resolução com microscopia óptica por varredura. Embora ele não tenha desenvolvido o equipamento, é atribuído a ele o início da linha histórica do desenvolvimento da microscopia de varredura e, conseqüentemente, da MEV (McMullan, 1995; Syngen, 1928).

O primeiro microscópio eletrônico de varredura comercial foi construído pela empresa britânica Cambridge Instrument Company em 1965, o que revolucionou as pesquisas realizadas em laboratório. Esse equipamento utiliza um feixe de elétrons em uma câmara a vácuo para

varrer a superfície da amostra, com os sinais sendo enviados para um computador e transformados em imagens (McMullan, 1995). Desde então, a MEV se tornou uma técnica indispensável para o desenvolvimento das ciências (Inkson, 2016; Leamy, 1982).

A técnica se baseia na interação dos elétrons com a amostra, que são posteriormente analisados por um detector. Há dois tipos de elétrons envolvidos: os elétrons primários, provenientes do feixe de elétrons, e os elétrons secundários, que são aqueles removidos da amostra após o choque com um elétron primário. São os elétrons secundários que fornecem as informações topográficas da amostra (Inkson, 2016).

A forma de interação dos elétrons primários com a amostra também é significativa para a técnica e pode ser dividida em elástica, quando não há perda de energia, e inelástica, quando há perda de energia dos elétrons. As interações inelásticas ocorrem por vários mecanismos, e destaca-se a formação de elétrons secundários como um deles, uma vez que sua energia cinética é proveniente dessa interação com um elétron primário. Já as interações elásticas ocorrem por dispersão dos elétrons em um determinado ângulo, sendo que esse ângulo e a intensidade dos elétrons dispersos dependem do número atômico dos átomos presentes na amostra, fornecendo informações sobre a constituição do material estudado (Inkson, 2016).

2.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica instrumental baseada na interação das ligações químicas de um material com a radiação infravermelha. Essa radiação abrange o comprimento de números de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , todavia, para fins de estudos espectrômetros, é comumente dividida em três regiões: infravermelho próximo (714 cm^{-1} a 2500 cm^{-1}), infra vermelho médio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) e o infravermelho distante (400 cm^{-1} a 4 cm^{-1}) (Yano *et al.*, 2003).

Conforme Barnes e Bonner (1936), a história da espectroscopia na região do infravermelho teve início no século XIX, quando o físico J. F. William Herschel descobriu a radiação infravermelha ao aquecer um bulbo de termômetro por meio da irradiação das diferentes cores do espectro solar. Ele observou que havia uma região além do vermelho que, embora invisível ao olho humano, aquecia o bulbo mais rapidamente do que a luz vermelha. Essa região foi então chamada por ele de infravermelho.

Posteriormente, descobriu-se que a radiação infravermelha, inicialmente identificada por J. F. William Herschel, interage de forma quantizada com as ligações químicas da matéria, fazendo com que cada ligação química vibre quando irradiada por um número específico de ondas de radiação infravermelha. Assim, foi desenvolvido um equipamento capaz de irradiar uma amostra de material com radiação infravermelha monocromática, que pode ser medida por um detector localizado após a amostra. Se a substância analisada possuir ligações químicas que absorvem energia no comprimento de onda emitido, a quantidade de energia detectada no sensor será menor, resultando em uma diminuição na transmitância. Geralmente, a amostra é varrida por um feixe policromático, com vários comprimentos de onda na radiação infravermelha, obtendo-se um espectro característico do número de ondas em relação à transmitância. Dessa forma, revelam-se as ligações químicas presentes no material por meio de picos específicos (Davies, 1998).

Cougo (2017), todavia, diz que a utilização de monocromadores na espectroscopia na região do infravermelho pode ser substituída pela transformada de Fourier, a qual conforme o autor é uma técnica matemática que:

[...] converte o interferograma obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio da frequência. Passando a radiação pela amostra, a transformada de Fourier em posições sucessivas do espelho móvel dá origem ao espectro completo de infravermelho. Como não se usam monocromadores em instrumentos FTIR, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo, permitindo resoluções altas (Cougo, 2017, p. 23).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DO ZIRCONATO DE NEODÍMIO

Foi adaptada a metodologia de trabalhos já relatados na literatura (Fabrichnaya *et al.*, 2011; Finkeldei *et al.*, 2020; Guo; Zhang; Ye, 2015; Kaliyaperumal *et al.*, 2018; Klobes *et al.*, 2015; Kong *et al.*, 2013; Kutty *et al.*, 1995; Liu; Ouyang; Zhou, 2009; Lutique *et al.*, 2003; Payne; Tucker; Evans, 2013; Solomon *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2017), utilizando um planejamento fatorial 2^4 para organização, o que significa que serão variadas 4 variáveis (o expoente) em duas condições (a base), obtendo-se assim 16 combinações. As condições previamente descritas na literatura encontram-se no Apêndice A. Todos os estudos mencionados prepararam uma solução aquosa contendo quantidades equimolares de íons Nd^{3+} e Zr^{4+} , que foram posteriormente precipitados com hidróxido de amônio, filtrados e calcinados. Nenhum dos estudos utilizou irradiação por micro-ondas.

Inicialmente, preparou-se uma solução equimolar de nitrato de zircônio(IV), $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, com nitrato de neodímio(III), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ a qual, para fins de clareza e fluência do texto, será denominada como solução de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (nitric.). O nitrato de zircônio(IV) foi obtido pela reação do propóxido de zircônio (70%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América) com peróxido de hidrogênio (35%, Êxodo Científica, Brasil) em excesso, a fim de degradar toda matéria do propóxido de zircônio. O solvente foi evaporado em estufa a 100°C por 2 horas e o sólido resultante foi dissolvido em ácido nítrico.

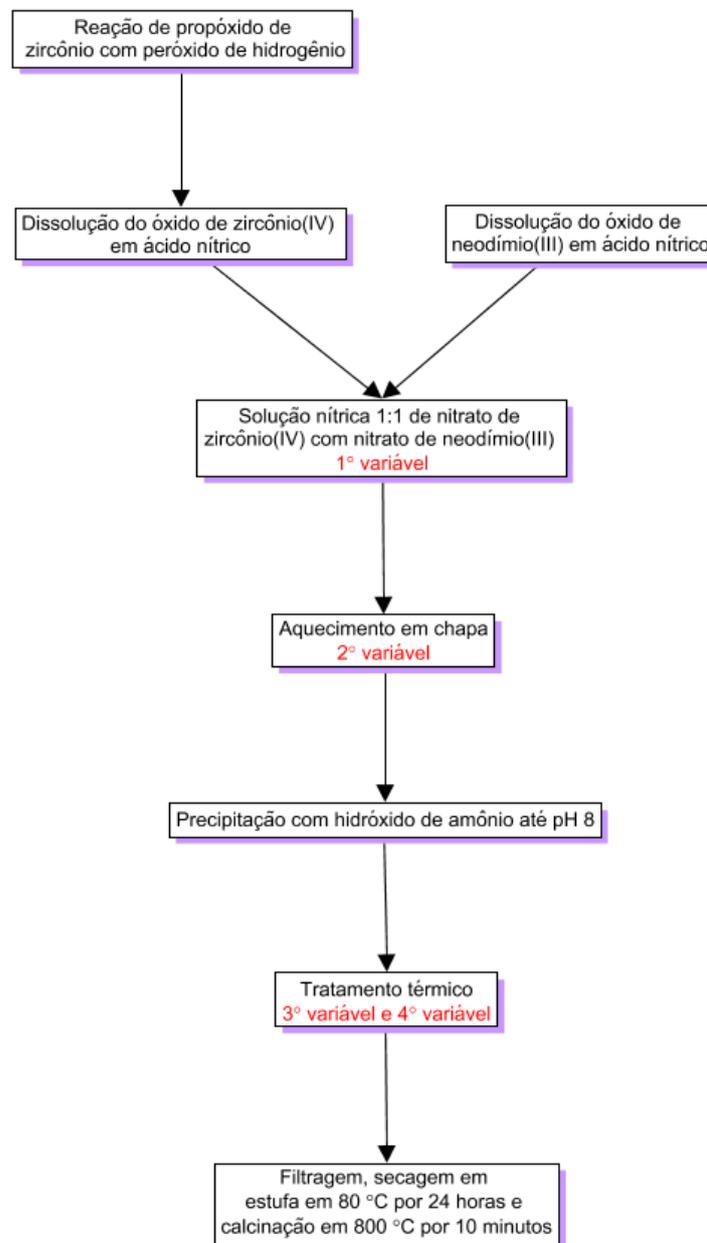
O nitrato de neodímio foi preparado pela dissolução do óxido de neodímio(III) (99,9%, Hangzhou Ad Bao Er Taobao Clothing Store, China) em ácido nítrico (65%, Synth, Brasil). A concentração foi determinada por gravimetria e, em seguida, uma quantidade equimolar dos nitratos foi misturada. A solução foi completada com água até uma concentração determinada (1ª variável). Fixou-se como maior concentração a solução contendo os íons Zr^{4+} , pois, após a gravimetria, demonstrou-se que esta era menos concentrada do que as soluções contendo Nd^{3+} , possibilitando a mistura equimolar.

A solução $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (nitric.) foi aquecida em uma chapa de aquecimento a uma temperatura determinada (2ª variável). Em seguida, o pH foi ajustado para 8 por meio da adição de hidróxido de amônio (25%, Dinâmica, Brasil) e sem agitação da solução durante o processo de precipitação. A solução precipitada foi submetida a um tratamento térmico por um tempo determinado (3ª variável), que poderia ser realizado na mesma chapa de aquecimento utilizada

anteriormente ou por meio de irradiação de micro-ondas GHz 2,45 acoplado a um termostato (4ª variável), mantendo a temperatura da solução igual à da 2ª variável. Posteriormente as amostras foram calcinadas em 800°C por 10 minutos. As variáveis foram determinadas de forma arbitrária.

Na Figura 10, encontra-se um fluxograma da síntese que indica os momentos em que as variáveis foram analisadas.

FIGURA 10 – FLUXOGRAMA PROCEDIMENTAL DA SÍNTESE DO ZIRCONATO DE NEODÍMIO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

No quadro 1 estão as condições experimentais de cada um dos experimentos realizados.

QUADRO 1 – Condições experimentais de cada um dos experimentos realizados.

Amostra	[Nd₂Zr₂O₇(nitric.)] <i>1° variável</i>	Temperatura da solução <i>2° variável</i>	Tempo de tratamento térmico <i>3° variável</i>	Tratamento térmico com micro-ondas <i>4° variável</i>
NdZr 1	3,934mmol/L	50 °C	5 min	Não
NdZr 2	3,934mmol/L	50 °C	5 min	Sim
NdZr 3	12,29mmol/L	50 °C	5 min	Não
NdZr 4	12,29mmol/L	50 °C	5 min	Sim
NdZr 5	3,934mmol/L	90 °C	5 min	Não
NdZr 6	3,934mmol/L	90 °C	5 min	Sim
NdZr 7	12,29mmol/L	90 °C	5 min	Não
NdZr 8	12,29mmol/L	90 °C	5 min	Sim
NdZr 9	3,934mmol/L	50 °C	30 min	Não
NdZr 10	3,934mmol/L	50 °C	30 min	Sim
NdZr 11	12,29mmol/L	50 °C	30 min	Não
NdZr 12	12,29mmol/L	50 °C	30 min	Sim
NdZr 13	3,934mmol/L	90 °C	30 min	Não
NdZr 14	3,934mmol/L	90 °C	30 min	Sim
NdZr 15	12,29mmol/L	90 °C	30 min	Não
NdZr 16	12,29mmol/L	90 °C	30 min	Sim

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ZIRCONATO DE NEODÍMIO

3.2.1 Difractometria de Raio-X

Foram realizadas análises das amostras de NdZr 1 a NdZr 16 por meio do difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6100, operando com um tubo de raio-X de cobre a 40,0 kV e 30,0 mA. As varreduras das amostras foram realizadas antes da calcinação a uma taxa de 2,00 graus por minuto, abrangendo a faixa de 25 a 37°. Após a calcinação, as varreduras foram feitas na faixa de 10° a 80°.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

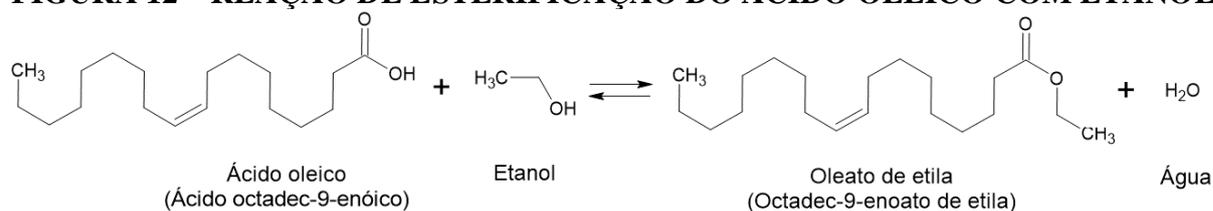
Foram analisadas as amostras NdZr1 a NdZr16 antes da calcinação, NdZr1 completamente calcinada, NdZr16 completamente calcinada e NdZr1 calcinada apenas até 400°C. Essas amostras foram examinadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura de bancada (Hitachi TM3000) equipado com um espectrômetro de energia dispersiva. As amostras foram fixadas à superfície de placas de silício monocristalino por meio do gotejamento de hexano (95%, Êxodo Científica, Brasil), o qual foi seco antes de ser inserido no equipamento.

3.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Para a análise por espectroscopia no infravermelho, foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer Frontier no modo de reflexão total atenuada. Foram realizadas 64 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹, nos comprimentos de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Foram analisadas as amostras NdZr1 e NdZr16 antes e após a calcinação.

3.3 ENSAIOS CATALÍTICOS

Investigou-se a reação de esterificação do ácido oleico (90%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América) com etanol (99,5%, Êxodo Científica, Brasil), figura 12. Utilizou-se as amostras de NdZr 3 e NdZr 15 para os ensaios experimentais. Estas são algumas das amostras que apresentaram a estrutura piroclore, como será discutido posteriormente.

FIGURA 12 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM ETANOL

Fonte: Carriello *et al.* (2023).

Foram realizados 8 experimentos em chapa de aquecimento, utilizando frascos âmbar fechados e agitação com barra magnética por 90 horas. Nos experimentos que empregavam catalisador, foi mantida uma proporção de 3% em relação à massa total de álcool e ácido oleico no sistema. A proporção, em mols, entre ácido oleico e etanol foi de 1:18, utilizando a amostra NdZr 3, 1:20, utilizando a amostra NdZr 15. Essas condições experimentais foram adaptadas do trabalho de Saravanan (2015) e estão apresentadas no quadro 2. Esse autor realizou experimentos envolvendo ZrO_2 , o qual apresentou atividade catalítica. Os volumes foram mensurados com o auxílio de uma micropipeta, considerando a densidade indicada no frasco para os reagentes.

QUADRO 2 – Condições experimentais de cada um dos experimentos realizados.

Experimento	Massa de catalisador (g)	Ácido oleico (mL)	Etanol (mL)	Temperatura da reação (°C)
Cat-18-Amb	0,01450	0,580	2,001	25
Cat-18-60°C	0,00995	0,410	1,377	60
Cat-20- Amb	0,00970	0,400	0,927	25
Cat-20-60°C	0,01077	0,443	1,491	60
B-18- Amb	0	0,412	0,956	25
B-18-60°C	0	0,412	0,956	60
B-20-Amb	0	0,412	25	Ambiente

B-20-60°C	0	0,412	1,384	60
-----------	---	-------	-------	----

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para a quantificação da conversão do ácido oleico em oleato de etila e oleato de metila utilizou-se a metodologia descrita por Pegoraro *et al.* (2022), que consiste na elaboração de uma curva de calibração utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

Preparou-se misturas de 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%, em mol/mol, de ácido oleico (90%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América) em oleato de etila (98%, Sigma-Aldrich, Estados Unidos da América), e de forma análoga preparou-se essas misturas com ácido oleico e com oleato de metila. Essas misturas foram homogeneizadas e caracterizadas por em espectrômetro Perkin Elmer Frontier no modo de reflexão total atenuada, nas mesmas condições na subsubseção 3.2.3.

Conforme Pegoraro *et al.* (2022), o espectrograma do ácido oleico possui um pico característico em torno de 1717 cm⁻¹ característico da carbonila da estrutura do ácido oleico, e outro em 1747 cm⁻¹, característico da carbonila do oleato de etila. Desta forma, para cada um dos espectrogramas, foram analisados dentro de um comprimento de onda específica entre 1680 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹. Com auxílio de um *software* deconvolui-se cada um dos picos, obtendo-se a área de cada um deles, os quais foram aplicados na fórmula na equação III.

$$R_{\text{oleato de etila}} = \frac{\text{Área}_{\text{oleato de etila}}}{\text{Área}_{\text{oleato de etila}} + \text{Área}_{\text{ácido oléico}}} \quad \text{Equação III}$$

Desta forma, para cada um dos das misturas de oleato de etila com ácido oleico haverá um valor de $R_{\text{oleato de etila}}$ correspondente. Com tais valores construiu-se um gráfico, obteve-se sua equação, que será denominada de equação da curva de calibração.

Para cada um dos experimentos dispostos no quadro 2, retirou-se uma gota a cada 30 minutos do meio reacional e obteve-se imediatamente o espectro de FTIR, o qual foi obtido o respectivo valor de $R_{\text{oleato de etila}}$ correspondente.

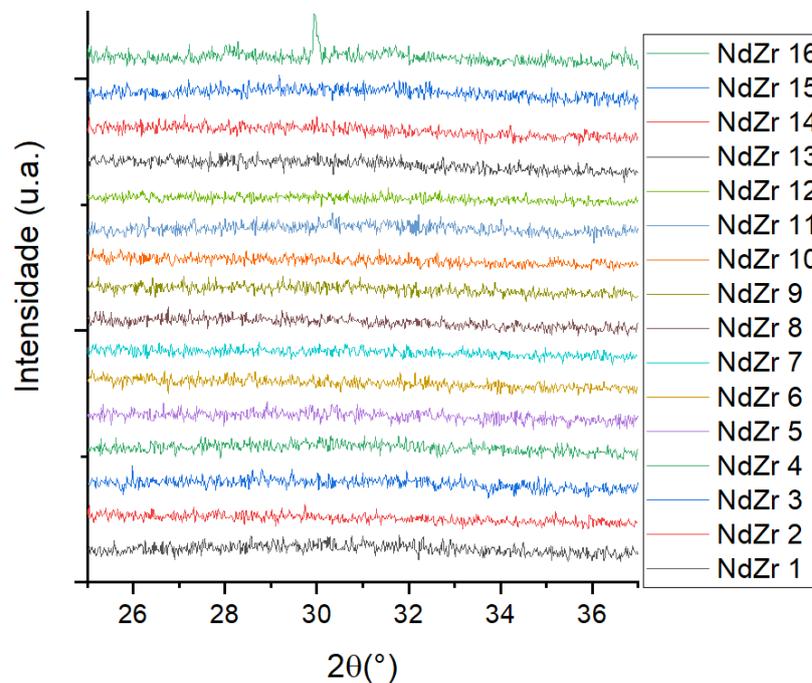
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZIRCONATO DE NEODÍMIO

4.1.1 Difratometria de Raio-X

Na figura 13 estão apresentados os difratogramas das amostras NdZr1 a NdZr16 antes da calcinação.

FIGURA 13 – DIFRATOGRAMAS DAS 16 AMOSTRAS ANTES DA CALCINAÇÃO.



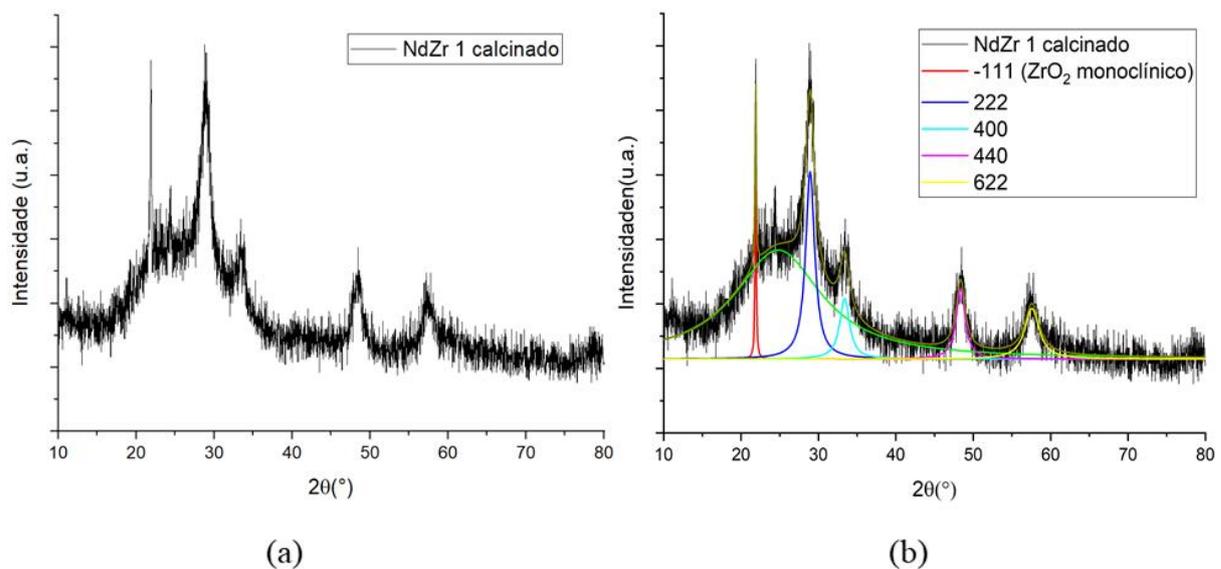
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observando a figura 13, percebe-se a ausência de picos na região de 25 a 27° . Conforme a literatura, deveriam ser observados dois picos intensos nas regiões de 29° e 34° , referentes aos planos 222 e 400, respectivamente, e dois picos pouco intensos na região de $28,0^\circ$ e $36,7^\circ$. O primeiro refere-se ao plano 311 e o segundo ao plano 331 (Finkeldei *et al.*, 2020; Guo; Zhang; Ye, 2014; Kaliyaperumal *et al.*, 2018; Kong *et al.*, 2013; Kutty *et al.*, 1995; Liu; Ouyang; Zhou, 2009; Solomon *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2014), desta forma, o material, após precipitado e seco, se apresenta amorfo, o que é conforme relatado nos trabalhos citados no

apêndice A. Ressalta-se que como o suposto pico próximo de 30° apresentava ordem de grandeza similar ao ruído, considerou-se que ele também é um ruído do equipamento.

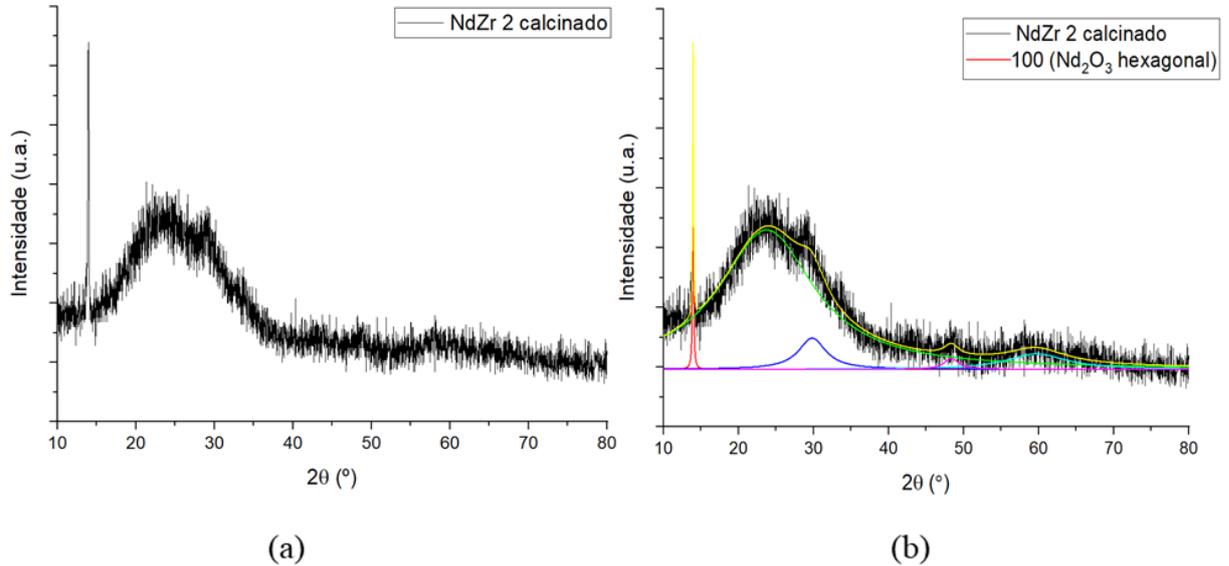
Nas figuras 14 a 29 há os difratogramas de todas as amostras após a calcinação. Utilizando a equação de Scherrer (equação III) pode-se calcular o tamanho do cristalito das amostras para cada um dos picos do respectivo difratograma (Miranda; Sasaki, 2018), os quais também estão nas figuras 14 a 29. Conforme Hargreaves (2016), para a maioria dos materiais, o valor de K pode ser considerado como 0,9, independentemente da morfologia do material. O valor de λ , nas condições experimentais utilizadas, foi de $1541,8 \text{ \AA}$. O valor de W pode ser obtido através dos difratogramas, utilizando um software para subtração do gráfico e, posteriormente, ajustando cada pico do difratograma a uma função lorentziana. Essa função deconvolui os gráficos em curvas, atribuindo a cada uma a função que descreve a distribuição normal equivalente ao respectivo pico (Gough, 1968) e é utilizada para a obtenção da largura a meia altura do respectivo pico para aplicação à equação de Scherrer (Dorofeev *et al.*, 2012; Mikrajuddin; Khairurrijal, 2008).

FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 1 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECOVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



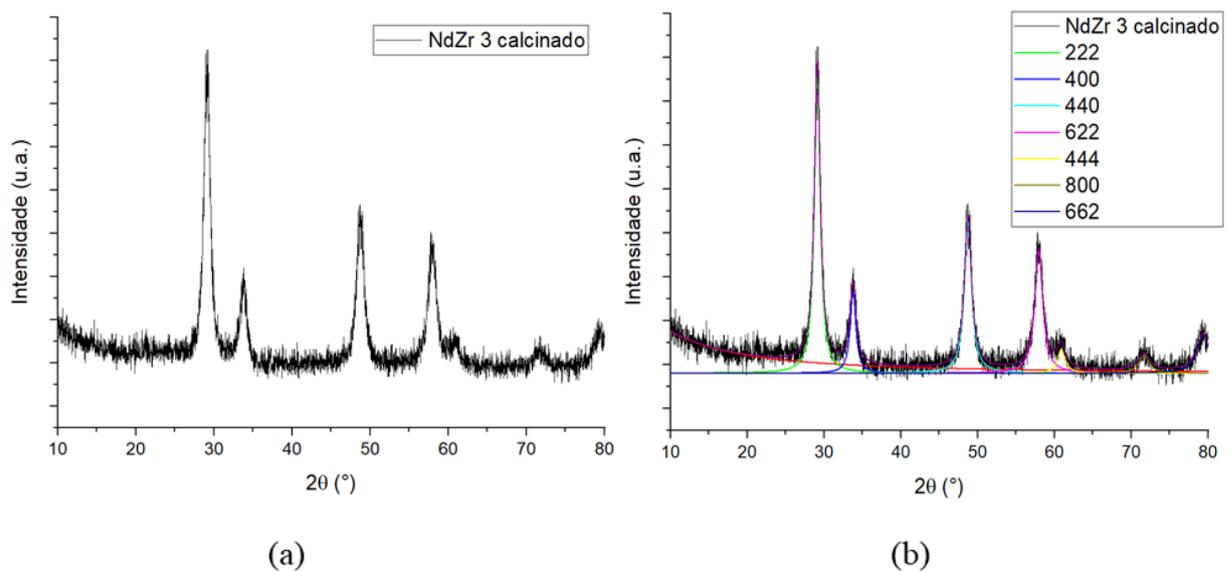
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 2 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



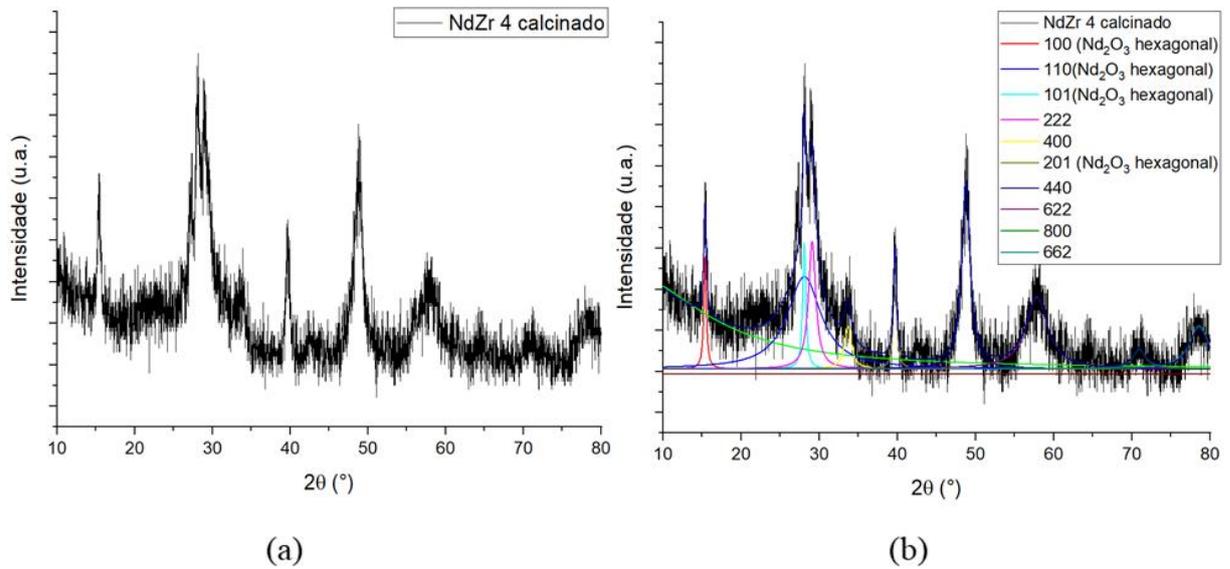
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 16 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 3 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



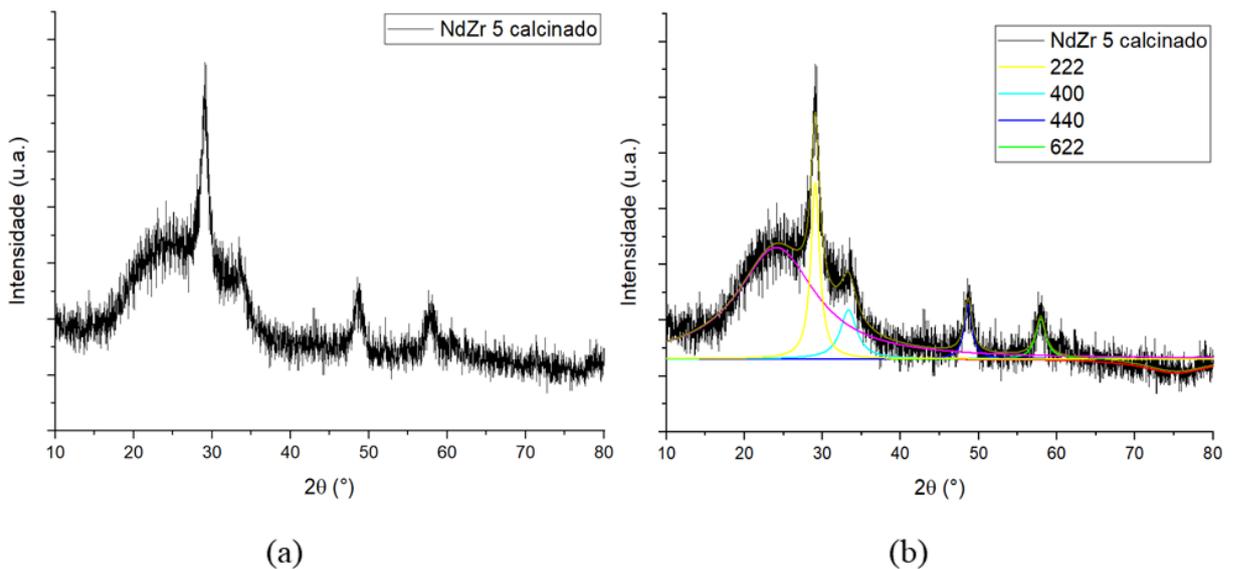
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 17 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 4 E SUA RESPECTIVA DECOVLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



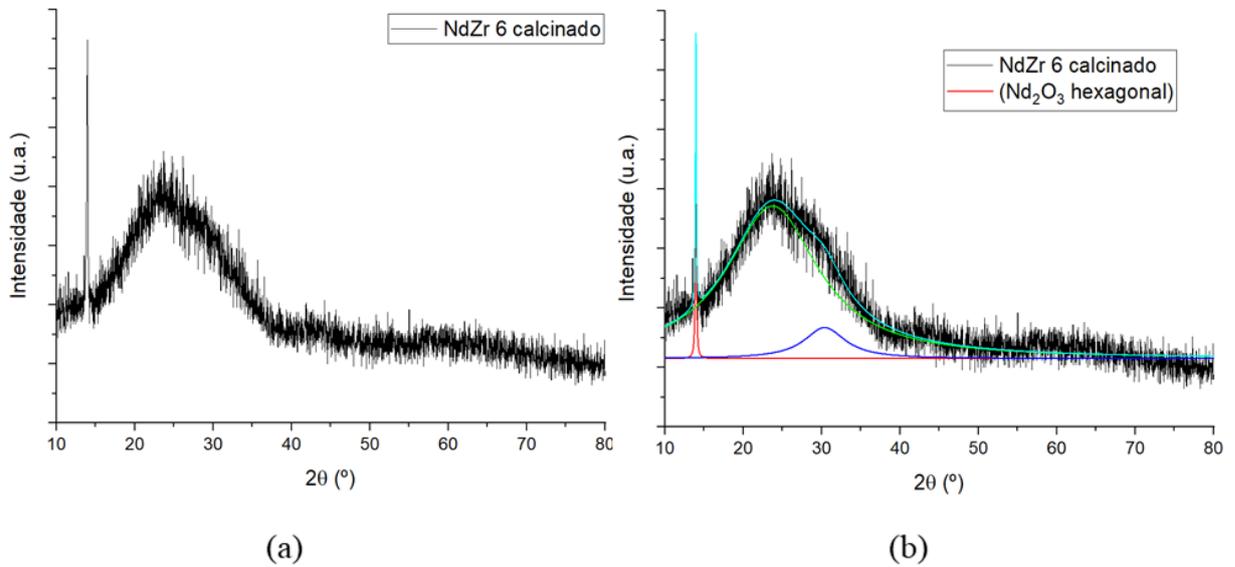
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 18 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 5 E SUA RESPECTIVA DECOVLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



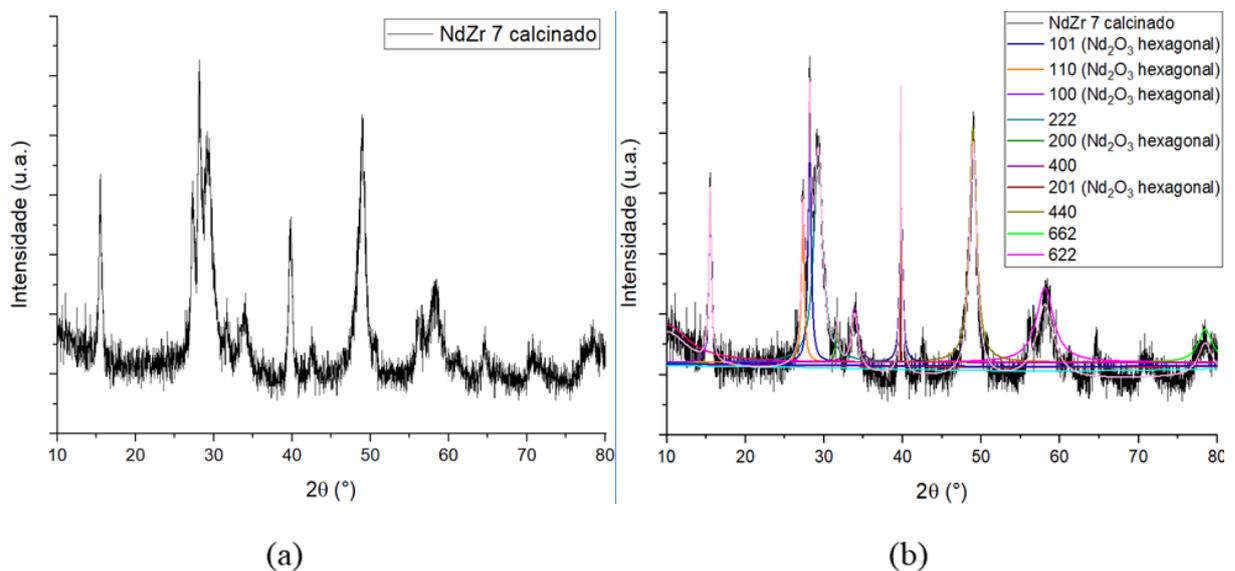
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 19 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 6 E SUA RESPECTIVA DECOVLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



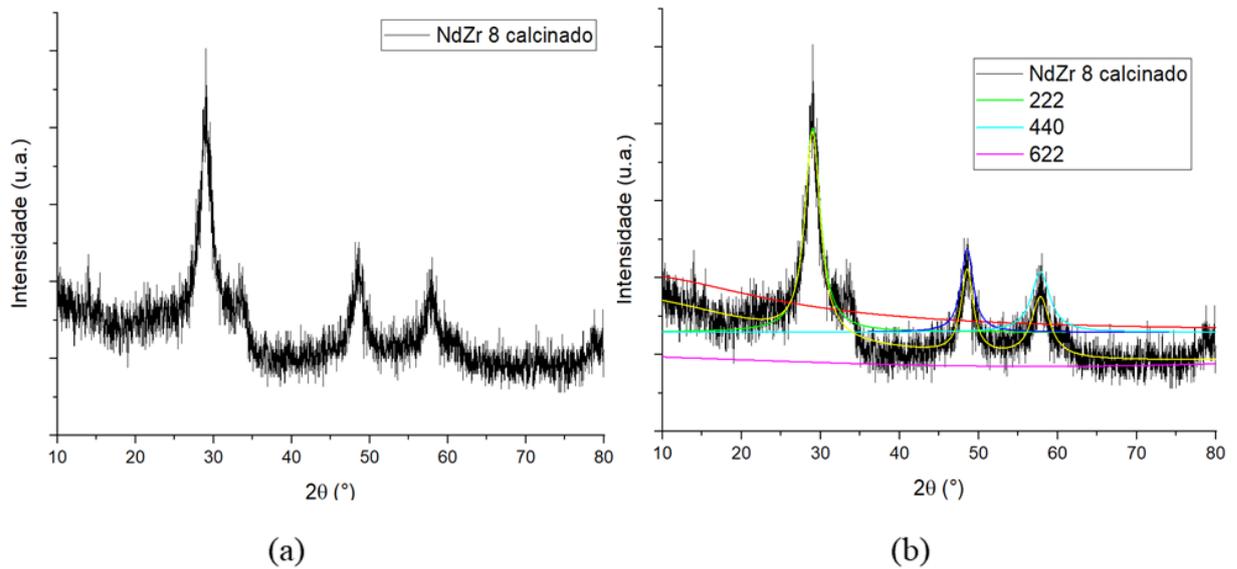
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 20 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 7 E SUA RESPECTIVA DECOVLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



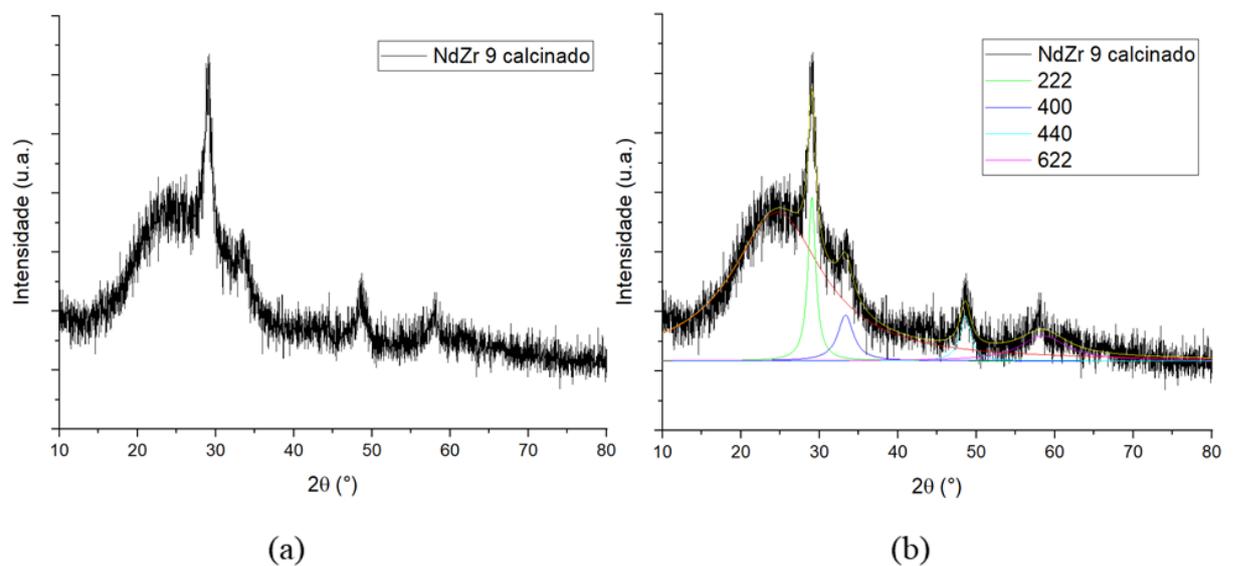
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 21 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 8 E SUA RESPECTIVA DECOVLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVULÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



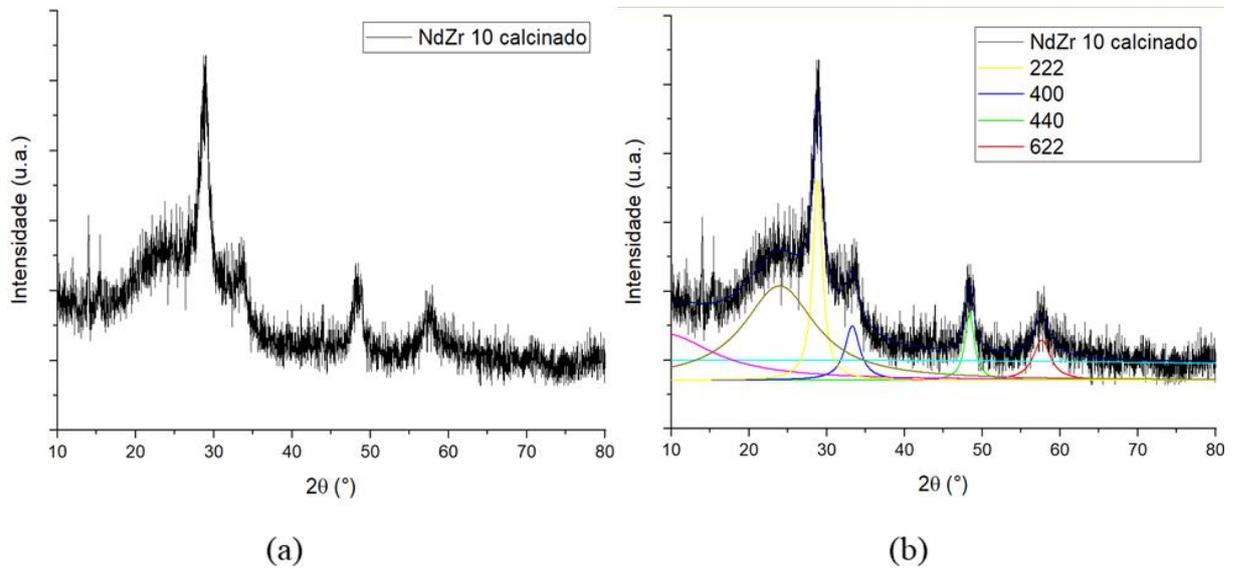
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 22 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 9 E SUA RESPECTIVA DECOVLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVULÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



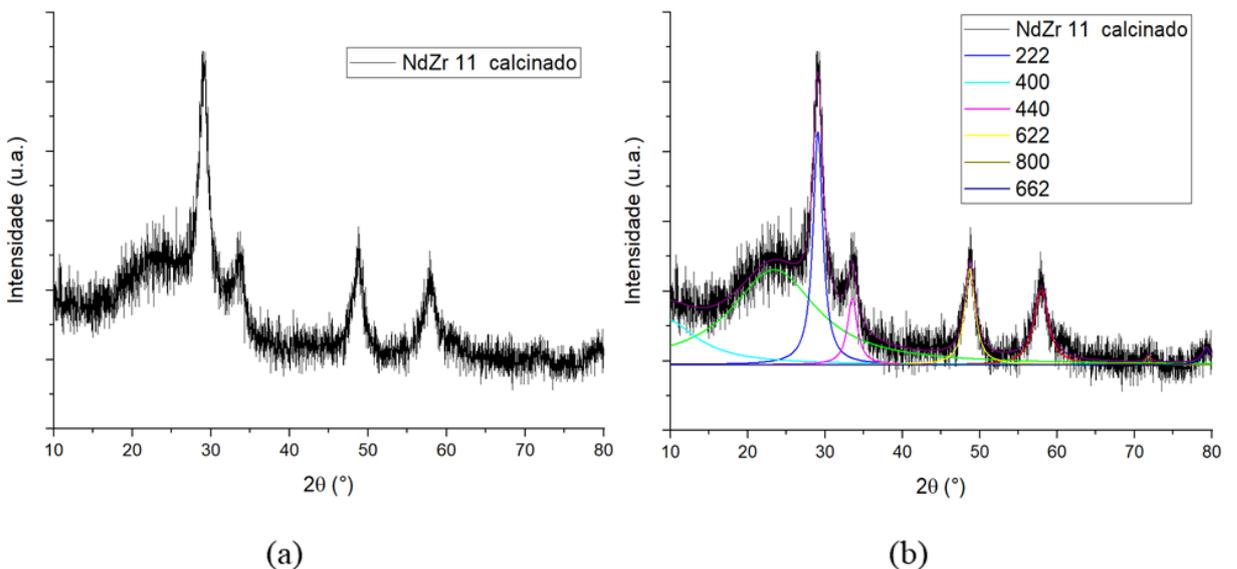
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 23 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 10 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



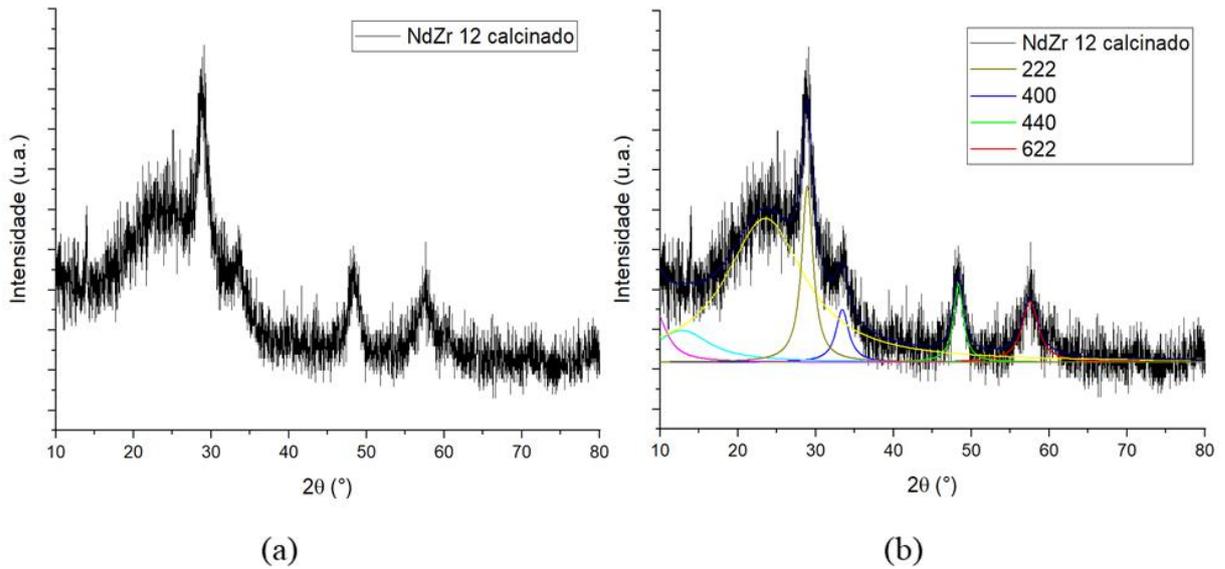
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 24 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 11 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



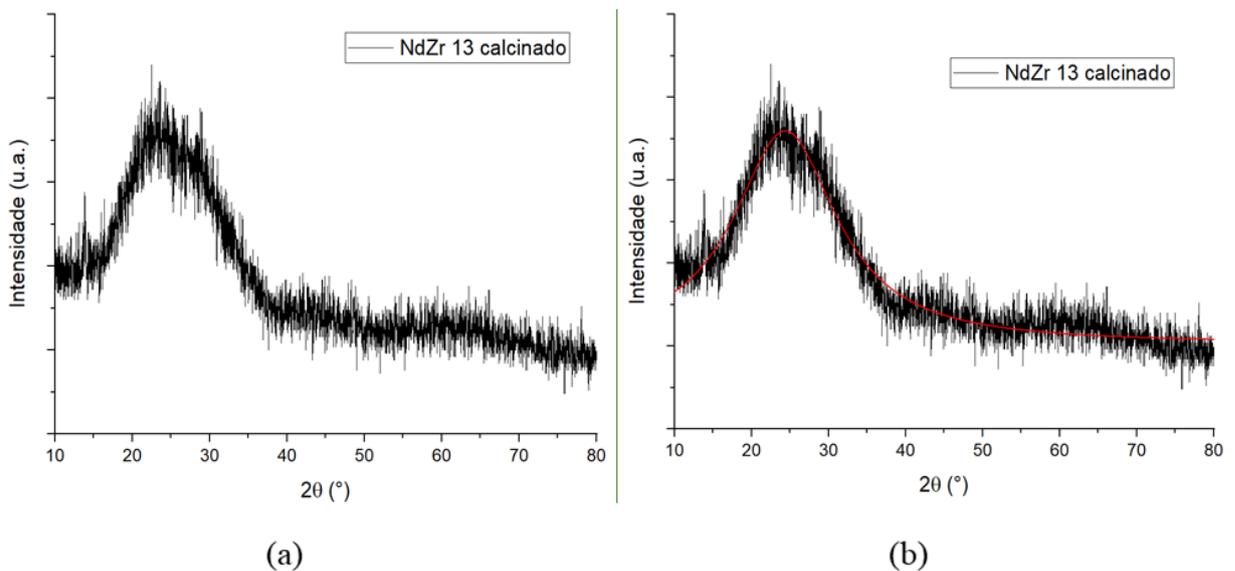
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 25 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 12 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



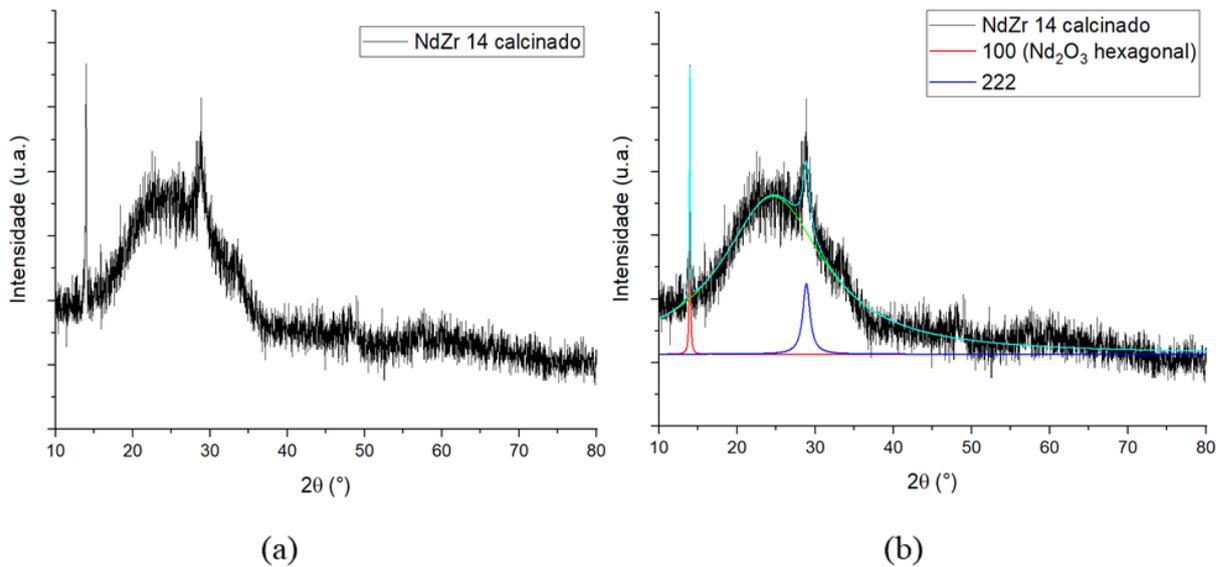
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 26 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 13 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



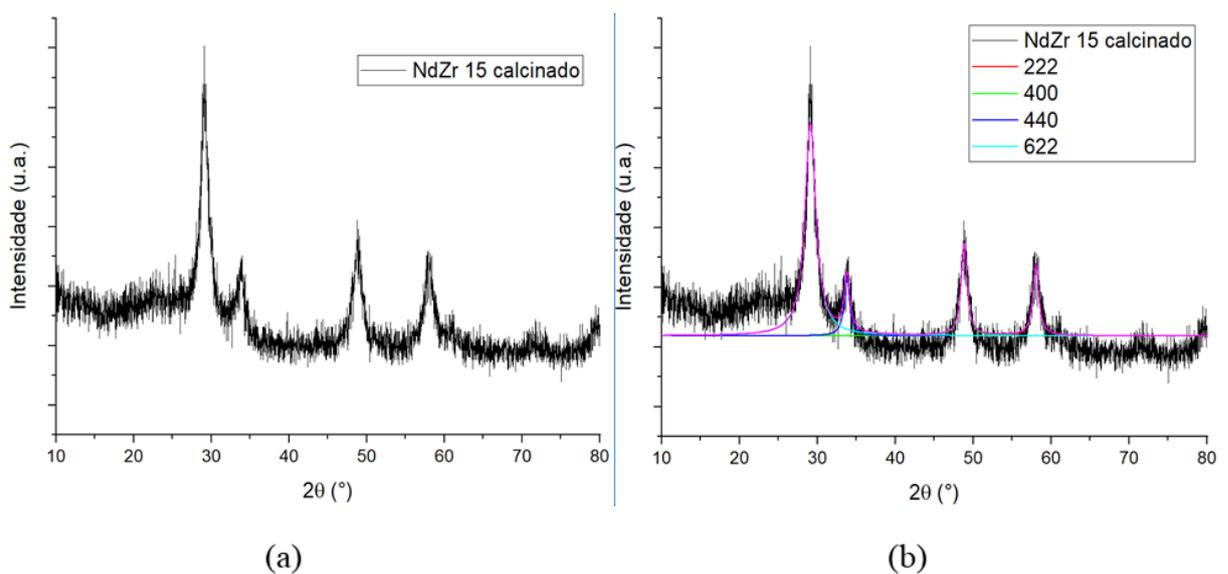
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 27 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 14 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



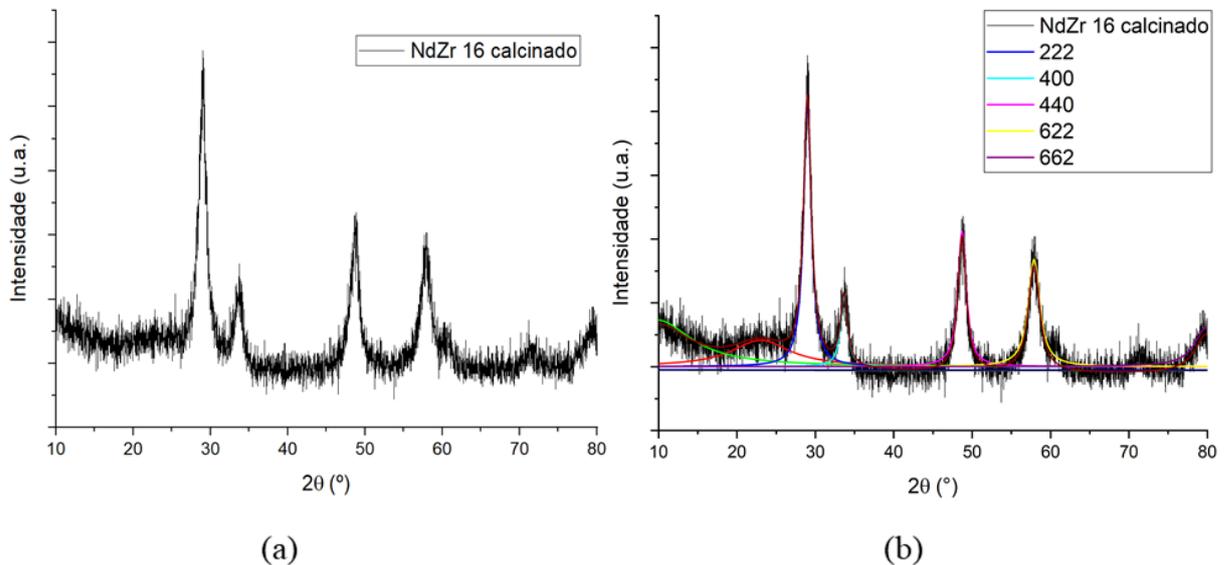
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 28 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 15 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO. (A) DIFRATOGRAMA OBTIDO (B) DECONVOLUÇÃO E ATRIBUIÇÃO DAS CURVAS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 29 – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA 16 E SUA RESPECTIVA DECOVOLUÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Percebe-se, nas figuras 14 a 29, que as amostras NdZr 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 15 e 16 apresentaram picos na região de 29° , 34° , 49° , 58° e 60° , característicos à estrutura pirocloro (Kaliyaperumal *et al.*, 2018; Kong *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2017), mesmo que a presença de picos estranhos a estrutura pirocloro também foi detectado. Pequenos picos próximos de 9° , 27° , 37° , 43° e 51° também deveriam ser encontrados, mas não foram. De acordo com Zhang *et al.* (2008), devido à baixa intensidade desses picos, caso o material apresente tamanhos reduzidos de cristalito, ocorrerá um alargamento dos picos maiores que se sobreporão aos menores picos. Isso sugere que os cristalitos obtidos pela calcinação das amostras estão na escala nanométrica, entretanto deverá ser feito o cálculo do tamanho médio de cristalito conforme a equação Scherrer, o quais serão apresentados posteriormente.

Observando as figuras 14 a 29, nota-se também que as amostras NdZr 1, 2, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 apresentaram uma região com formato de banda entre 15° e 40° . Kępiński, Zawadzki e Mišta (2004) observaram, na mesma região e com formato similar, durante a síntese de Nd_2O_3 a partir de acetato de neodímio(III), argumentando que, embora essa banda não seja cristalina, significa que seu surgimento indica reorganização das amostras, o que é corroborado ao comparar com os difratogramas da figura 13. Kępiński, Zawadzki e Mišta

(2004) observaram essa banda a 200 °C e 450 °C, sendo que a 600 °C já há a presença de picos característicos de Nd₂O₃ cristalino.

Nishizawa *et al.* (1982) observaram algo semelhante a Kępiński, Zawadzki e Mišta (2004), mas para o ZrO₂. Conforme Nishizawa *et al.* (1982), picos de ZrO₂ cristalino já ocorrem em temperaturas próximas a 300 °C. Desta forma, considerando o observado por Nishizawa *et al.* (1982) e por Kępiński, Zawadzki e Mišta (2004), pode-se compreender que tal região amorfa nas amostras NdZr 1, 2, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 indica que as amostras estavam se reorganizando a essa temperatura, mesmo que sem cristalizar completamente. Entretanto, como houve amostras que apresentaram apenas estrutura pirocloro (NdZr 3, 8, 15 e 16), há indícios de que as condições completas de precipitação da solução afetam a temperatura necessária para a cristalização completa na fase pirocloro.

Stichert e Schüth (1998) relatam que o precipitado formado em uma solução aquosa com pH 10, contendo 0,004 mol/L de íons Zr⁴⁺ (valor semelhante à concentração de íons Zr⁴⁺ na solução que originou as amostras com menor concentração), cristalizará a uma temperatura próxima de 650 °C. Entretanto, nenhuma das amostras em que se observou a presença de ZrO₂ cristalino ocorreu em concentração baixa.

De acordo com Stichert e Schüth (1998), o precipitado formado a partir de uma solução com 0,01 mol/L de íons Zr⁴⁺ (valor semelhante à concentração de íons Zr⁴⁺ na solução que originou as amostras mais concentradas) começará a cristalizar a 550 °C, o que poderia respaldar o surgimento dos picos de ZrO₂ tetragonal em NdZr 4 e NdZr 7. Entretanto, como nem todas as amostras com concentração maior apresentam tais fases, há indícios de que algumas das variáveis estudadas, como concentração, temperatura da solução, tempo de tratamento térmico com ou sem micro-ondas, afetam a cristalização do material.

A temperatura de início da formação da fase pirocloro pela rota hidrotermal é divergente na literatura. Finkeldei *et al.* (2020) calcinaram inicialmente a uma temperatura de 600 °C e, posteriormente, a 1450 °C para obtenção, mas não investigaram a cristalinidade em 600 °C. Guo, Zhang e Ye (2014) afirmam que obtiveram a estrutura piroclórica com calcinação a 800 °C. Zhang *et al.* (2014) cristalizaram a uma temperatura de 800 °C, mas não afirmaram qual estrutura cristalina obtiveram nessa temperatura. Posteriormente, para obter o material compactado, os autores sinterizaram a 1600 °C em 250 MPa por 10 horas, mas não apresentaram o difratograma da amostra a 800 °C em nenhum momento. Zhao *et al.* (2017) realizaram o mesmo procedimento que Zhang *et al.* (2014), mas com a calcinação a 900 °C.

As amostras NdZr 4 e NdZr 7 apresentaram picos em 28° e 32° , que são características dos planos (-1 1 1) e (1 1 1) do ZrO₂ monoclinico (Mangla; Roy, 2018), indicando que uma parte do material cristalizou nessa fase rica em zircônio. Visto que a solução Nd₂Zr₂O₇(nitric.) apresentava uma concentração equimolar de íons Nd³⁺ e Zr⁴⁺, era esperado que também houvesse uma fase rica em neodímio.

Ressalta-se que, ao comparar com a literatura (Salavati-Niasari; Dadkhah; Davar, 2009), o difratograma do ZrO₂ cúbico é similar ao pirocloro. Desta forma, apenas pode-se inferir que a estrutura pirocloro ocorreu em NdZr 3, 8, 15 e 16, visto que não há outras estruturas cristalinas ou bandas de região que indiquem regiões amorfas. Isso indica que os átomos de Nd e Zr estão na mesma estrutura cristalina. No caso das amostras NdZr 1, 5, 7, 9, 10, 11, 12 e 14, é necessária uma técnica complementar, como a microscopia eletrônica de varredura, que será discutida posteriormente, para investigar como os elementos estão se distribuindo nas partículas. É possível que fases de ZrO₂ cúbicas se confundam com fases cristalinas de Nd₂Zr₂O₇.

A fim de compreender o tamanho do cristalito para cada uma das curvas deconvoluídas das figuras 14 a 29, obteve-se uma função análoga à função lorentiziana (equação IV).

$$y = y_0 + \left(\frac{2A}{\pi}\right) \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad \text{Equação IV}$$

Cada uma das curvas deconvoluídas possui um valor diferente dos parâmetros y_0 , A, w e x_c , sendo (Gough, 1968; Mikrajuddin; Khairurrijal, 2008):

- y_0 = desvio
- A = área.
- W = largura a meia altura
- x_c = ponto máximo da curva (equivale a posição do pico).

No quadro 3 a 6 há os valores de y_0 , A, W e x_c , para cada uma das curvas referentes aos planos 222, 400, 440 e 622 das amostras NdZr 3, 8, 15 e 16, que são aquelas que apresentaram puramente a estrutura pirocloro. A amostra 8, embora apresente o plano 400, devido a limitações do software, não foi possível obter a sua curva deconvoluída.

QUADRO 3 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para cada curva gaussiana deconvoluída da amostra NdZr 3 calcinada.

Parâmetro	222	400	440	622
y_0	40,536 ± 1,238	40,536 ± 1,238	40,536 ± 1,238	40,536 ± 1,238
x_c	29,126 ± 0,003	33,780 ± 0,010	48,749 ± 0,006	57,968 ± 0,008
w	0,9237 ± 0,008	0,886 ± 0,0306	1,119 ± 0,018	1,261 ± 0,026
A	497,276 ± 3,514	128,318 ± 3,372	304,228 ± 3,763	272,966 ± 4,330

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 4 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para cada curva gaussiana deconvoluída da amostra NdZr 8 calcinada.

Parâmetro	222	400	440	622
y_0	64,723 ± 418,457	-	64,723 ± 418,457	64,723 ± 418,457
x_c	29,006 ± 0,013	-	48,561 ± 0,028	57,841 ± 0,049
w	2,337 ± 0,048	-	1,852 ± 0,102	2,834 ± 0,197
A	488,0198 ± 9,419	-	158,214 ± 7,834	175,046 ± 12,258

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 5 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para cada curva gaussiana deconvoluída da amostra NdZr15 calcinada.

Parâmetro	222	400	440	622
y_0	43,655 ± 0,336	43,655 ± 0,336	43,655 ± 0,336	43,655 ± 0,336
x_c	28,936 ± 0,016	33,426 ± 0,054	48,343 ± 0,032	57,562 ± 0,053
w	1,771 ± 0,066	1,990 ± 0,212	1,519 ± 0,096	2,521 ± 0,165
A	245,930 ± 10,157	82,324 ± 8,815	93,229 ± 4,426	120,391 ± 6,200

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 6 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para cada curva gaussiana deconvoluída da amostra NdZr 16 calcinada.

Parâmetro	222	400	440	622
y_0	50,127 ± 192625,632	50,12691 ± 192625,632	50,12691 ± 192625,632	50,12691 ± 192625,632
x_c	28,990 ± 0,005	33,644 ± 0,0190	48,717 ± 0,011	57,892 ± 0,016
W	1,187 ± 0,021	1,055 ± 0,071	1,275 ± 0,037	1,773 ± 0,059
A	387,451 ± 6,833	91,648 ± 5,667	212,638 ± 5,169	233,712 ± 7,14

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com os valores de w e x_c nos quadros 3 a 6 pode-se calcular o tamanho médio do cristalito utilizando a equação II (equação de Scherrer). Esses valores estão dispostos no quadro 7. Deve-se considerar que o porta-amostra por si só gera um alargamento do pico. Por essa razão, é necessário analisar na mesma região um padrão de silício e, a partir do difratograma gerado, obter a média de w dos picos. Após essa análise, foi obtido o valor de $0,177 \pm 0,002$. Os gráficos e a tabela com os parâmetros podem ser encontrados no apêndice B.

QUADRO 7 – Tamanho médio do cristalito das amostras NdZr 3, 8, 15 e 16 calcinadas.

Amostra	Tamanho médio do cristalito referente aos planos ($\pm 0,002$ nm):			
	222	400	440	622
NdZr 3	10,640	11,383	9,224	8,426
NdZr 8	3,758	-	5,191	3,418
NdZr 15	8,010	4,553	8,846	3,875
NdZr 16	7,933	9,240	7,908	5,698

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

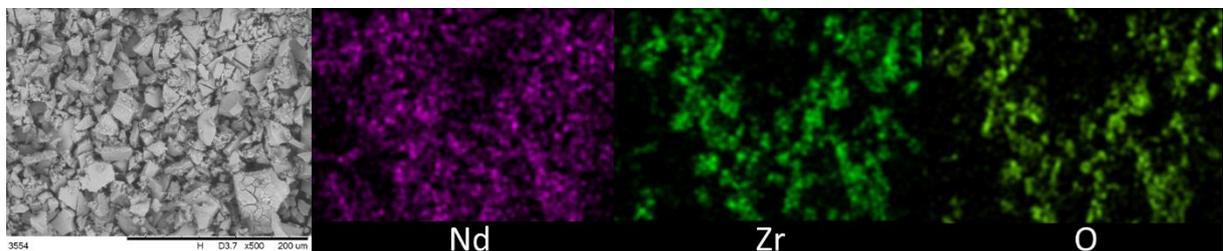
Primeiramente, observa-se que todas as amostras que exibiram pirocloros possuem maior concentração. Isso sugere que, quanto maior a concentração da mistura sujeita à precipitação, menor será a tendência de formar outras fases cristalinas. É importante ressaltar que nem todas as amostras de maior concentração apresentaram apenas a fase de pirocloro.

Outra variável que pode ter contribuído para o aumento do tamanho do cristalito foi a presença da radiação micro-ondas, conforme mencionado por Yang *et al.* (2014). Esses autores indicam que essa radiação pode levar ao aumento do tamanho do cristalito, entretanto, no quadro, ao comparar as amostras 15 e 16 (sendo que a variável que as distingue é a presença de micro-ondas, visto que a amostra 15 passou por tratamento térmico convencional e a amostra 16 foi submetida a micro-ondas), observa-se que dois planos apresentaram valores de tamanho de cristalito maiores do que na amostra 15, enquanto dois apresentaram valores menores.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

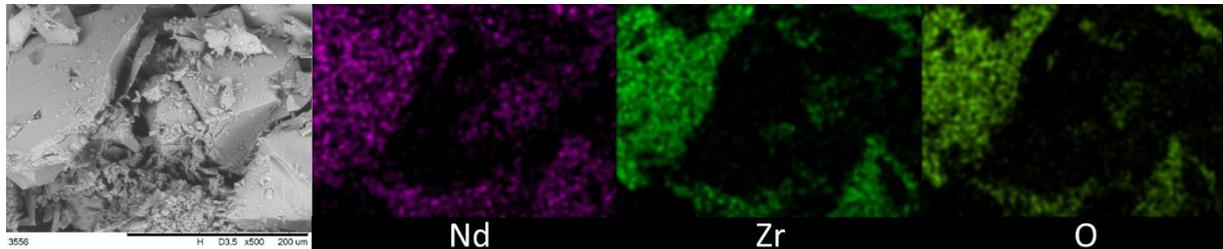
As figuras 16 a 31 apresentam as micrografias obtidas do MEV, tal o mapeamento por EDS dos elementos neodímio, zircônio e oxigênio, das NdZr 1 a NdZr16 após serem precipitadas e secas (amorfos). Essa análise teve como objetivo compreender como que estava a distribuição dos elementos antes da calcinação.

FIGURA 16 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 1 ANTES DA CALCINAÇÃO.



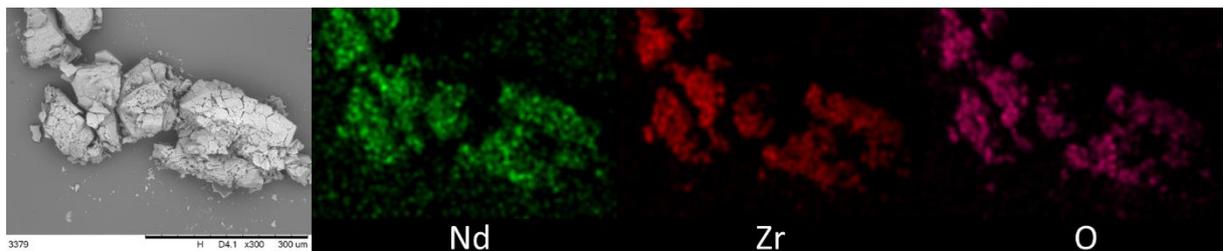
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 17 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 2 ANTES DA CALCINAÇÃO.



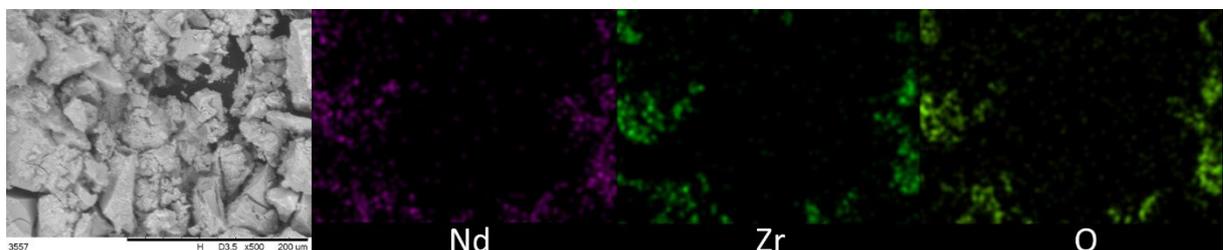
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 18 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 3 ANTES DA CALCINAÇÃO.



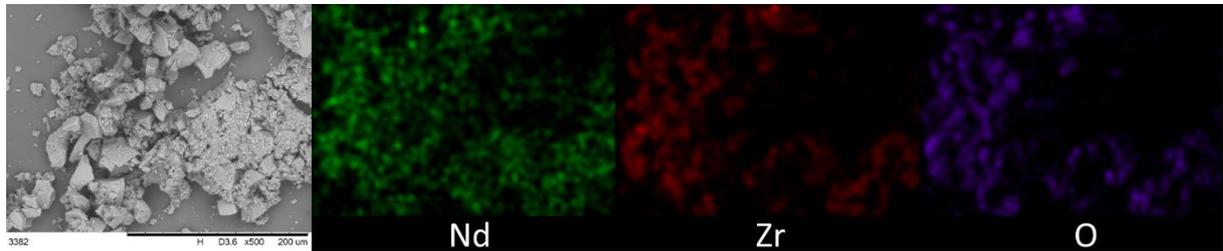
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 19 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 4 ANTES DA CALCINAÇÃO.



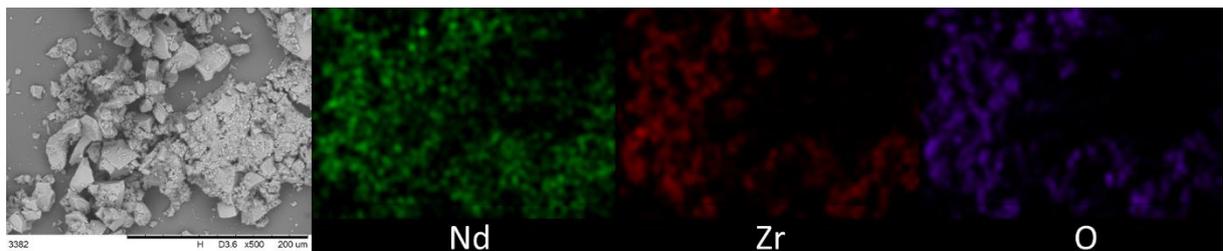
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 20 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 5 ANTES DA CALCINAÇÃO.



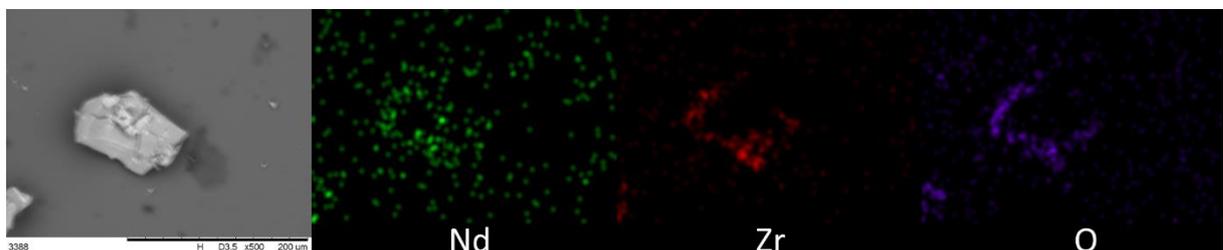
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 21 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 6 ANTES DA CALCINAÇÃO.



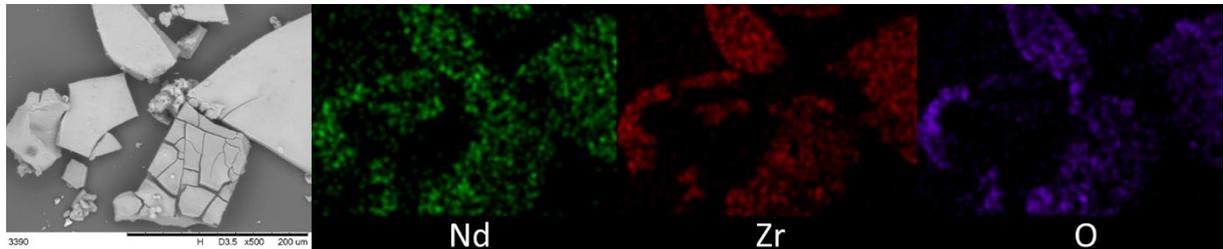
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 22 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 7 ANTES DA CALCINAÇÃO.



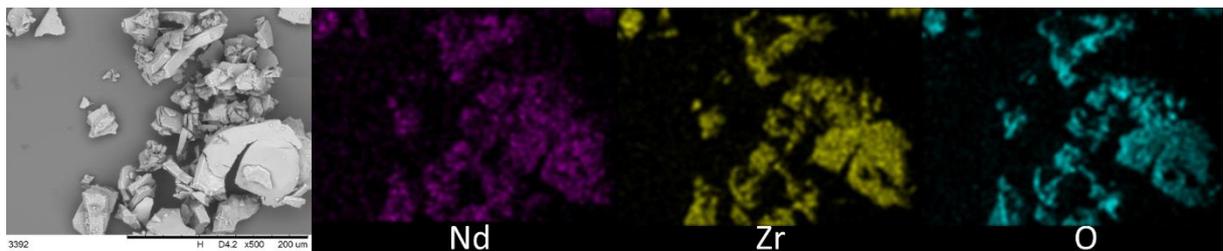
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 23 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 8 ANTES DA CALCINAÇÃO.



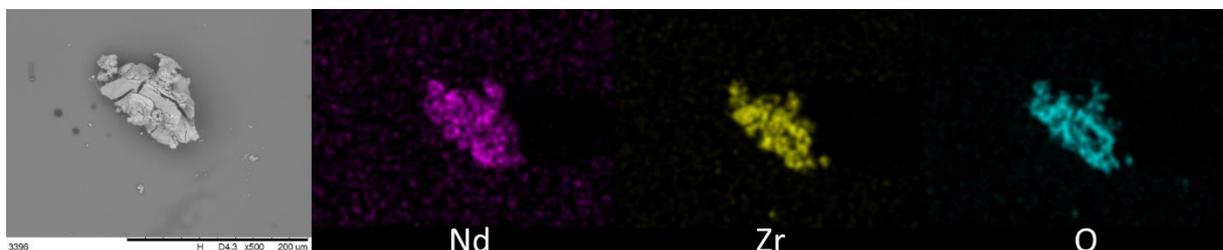
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 24 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 9 ANTES DA CALCINAÇÃO.



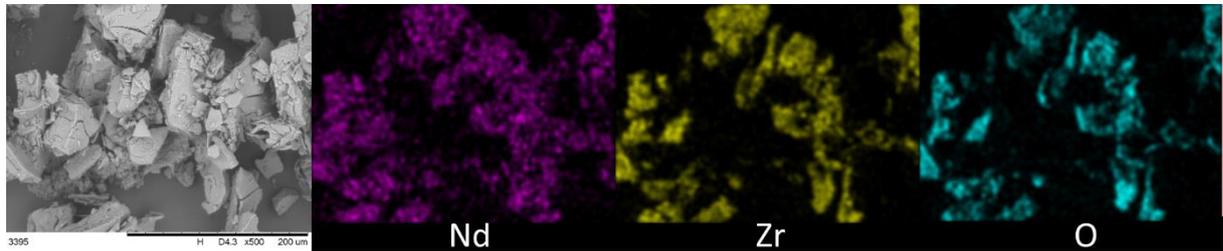
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 25 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 10 ANTES DA CALCINAÇÃO.



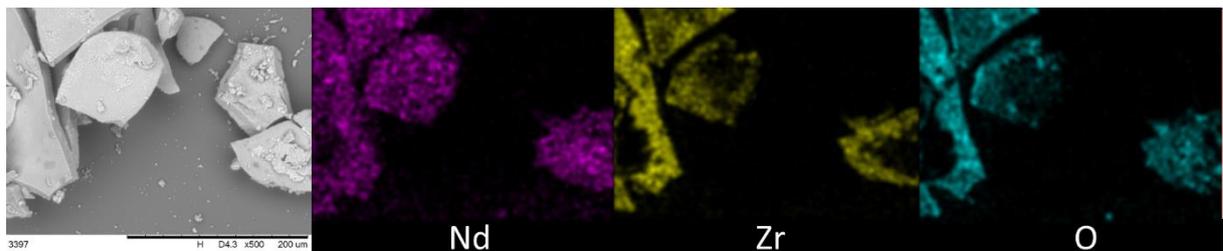
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 26 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 11 ANTES DA CALCINAÇÃO.



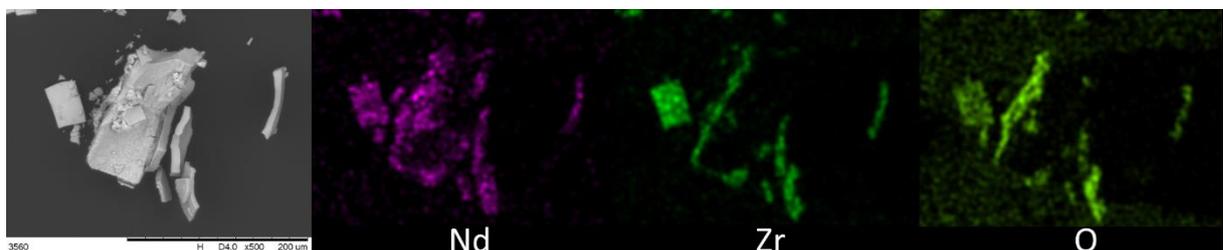
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 27 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 12 ANTES DA CALCINAÇÃO.



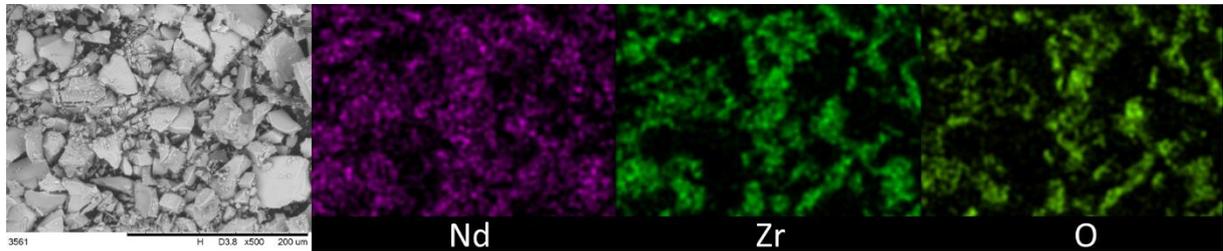
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 28 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 13 ANTES DA CALCINAÇÃO.



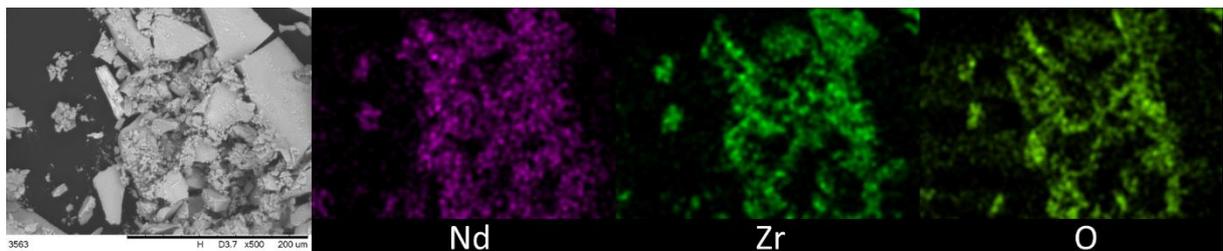
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 29 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 14 ANTES DA CALCINAÇÃO.



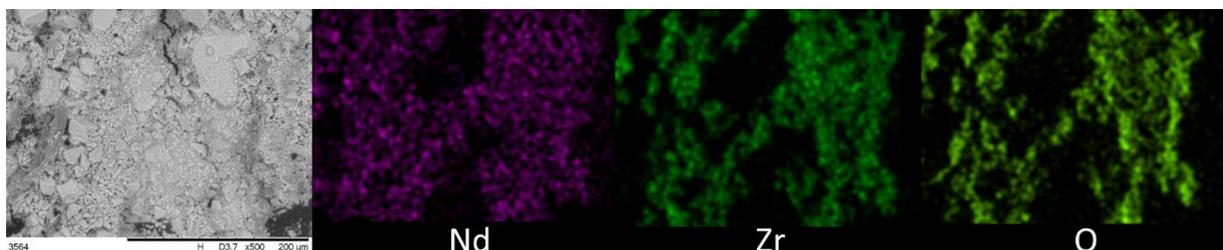
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 30 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 15 ANTES DA CALCINAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 31 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 16 ANTES DA CALCINAÇÃO.



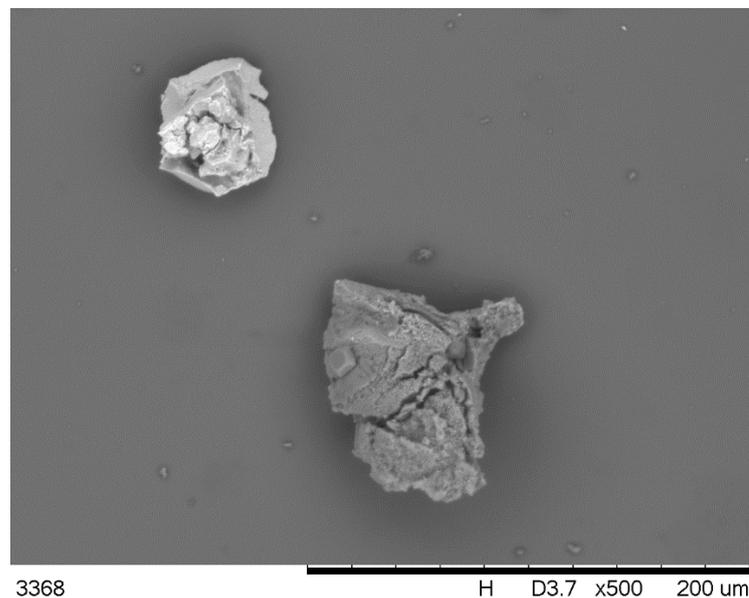
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em todas as amostras, observou-se que os átomos de zircônio ocorriam nas mesmas regiões do neodímio, o que indica que essas estruturas amorfas são igualmente ricas em zircônio e neodímio, sendo a única exceção a amostra NdZr 7e 10 (figura 28), que apresentaram regiões mais ricas Zr, embora sempre estivesse presente junto ao Nd. Em comparação com os trabalhos

listados no apêndice A, é possível inferir que essa mistura corresponde a uma combinação amorfa de $\text{Nd}(\text{OH})_3$ e $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Essa informação é relevante, uma vez que, mesmo que a cristalização não ocorra previamente, ela tende a diminuir a temperatura de cristalização.

Na figura 32, a micrografia eletrônica de varredura da amostra NdZr 1 após a calcinação em $800\text{ }^\circ\text{C}$ revelou a presença de duas fases distintas: uma cinza clara e uma cinza escura.

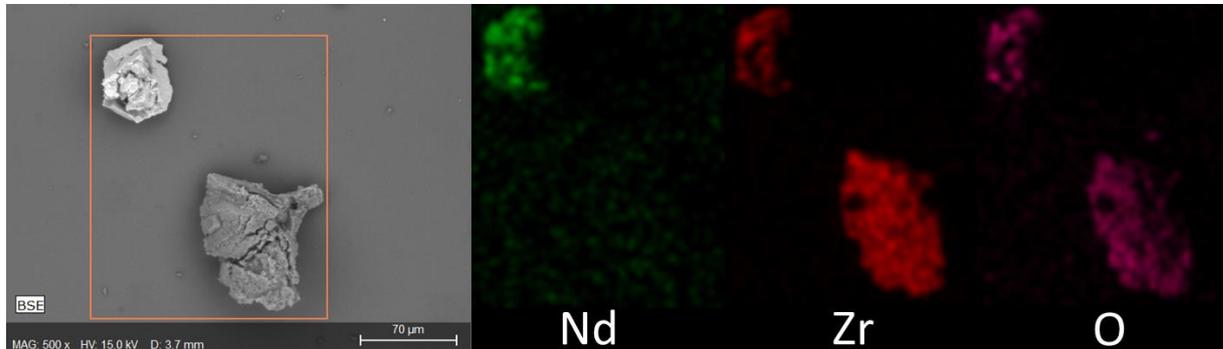
FIGURA 32 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA AMOSTRA 1 APÓS A CALCINAÇÃO EM $800\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O contraste na microscopia eletrônica de varredura por elétrons é resultado da interação elástica entre o elétron e o núcleo atômico (Inkson, 2016), sendo que átomos com maior massa atômica aparecerão com uma coloração mais clara em comparação com átomos de menor massa, em um detector de elétrons retroespalhado. Analisando a figura 33, pode-se concluir que a partícula mais clara possui uma maior quantidade de neodímio em comparação com a fase mais escura. Essa conclusão foi confirmada através do mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva, que revelou a ausência de neodímio na fase escura.

FIGURA 33 – MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 1 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.

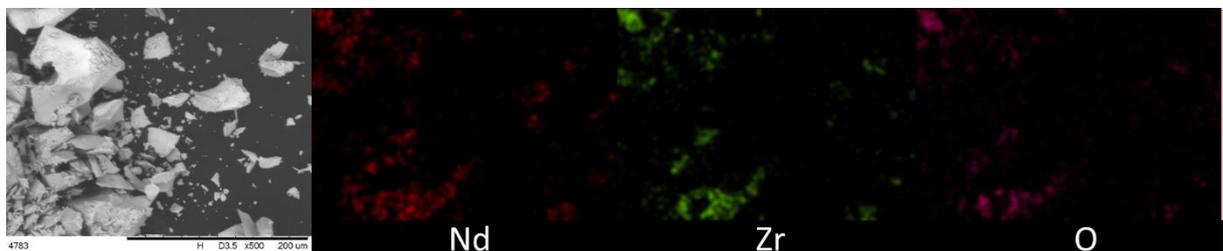


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Desta forma, pode-se afirmar que a partícula de tonalidade cinza-escura na figura 33 está relacionada ao ZrO_2 monoclinico, levando em consideração a presença de picos característicos dessa fase na figura 19, bem como o conteúdo discutido na subseção 4.1.1 da presente dissertação.

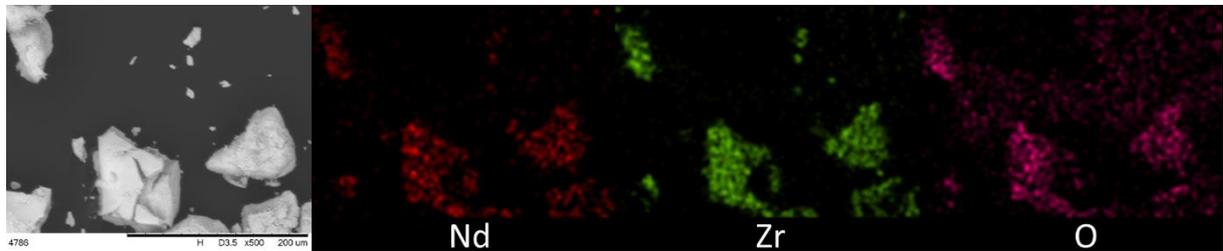
Nas figuras 34 a 48, são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras NdZr de 2 a 16 após a calcinação, juntamente com o mapeamento por espectroscopia de energia.

FIGURA 34 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 2 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



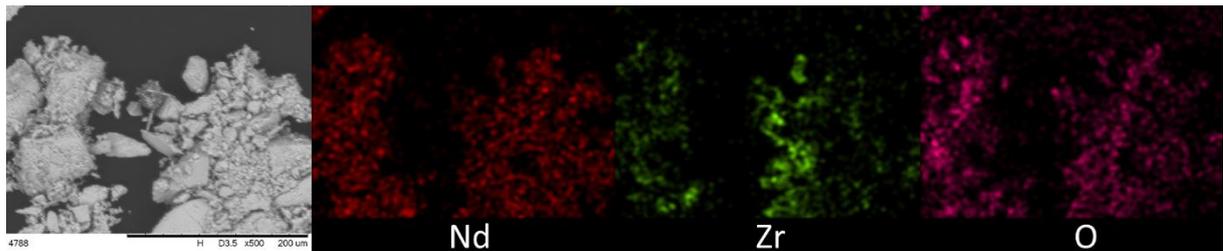
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 35 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 3 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



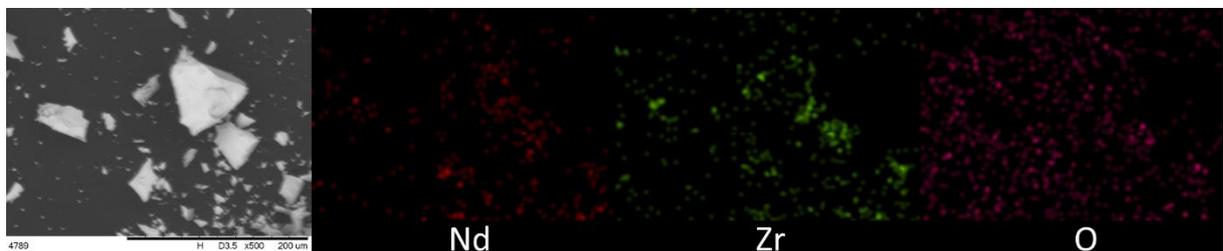
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 36 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 4 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



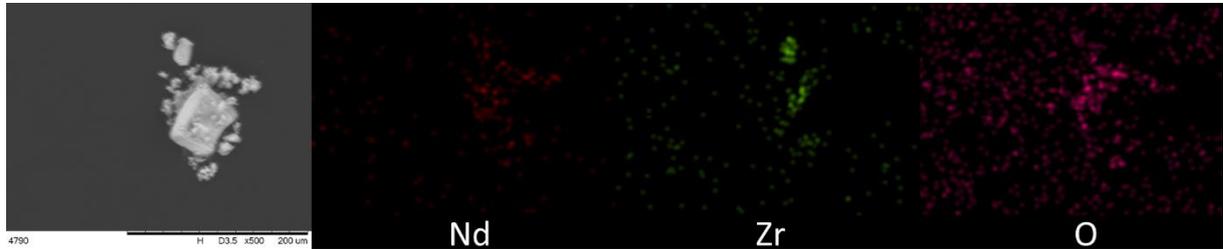
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 37 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 5 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



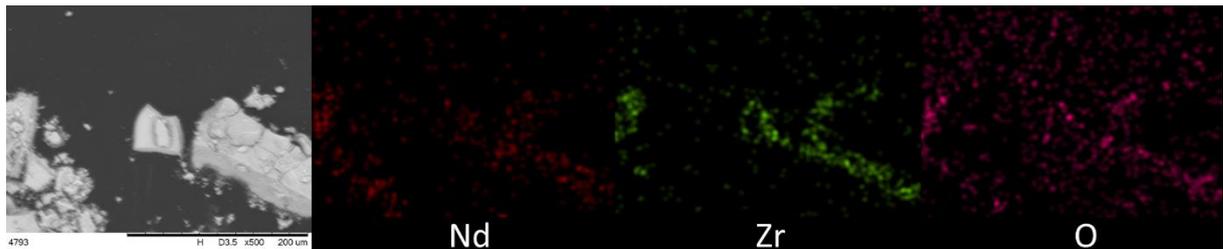
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 38 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 6 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



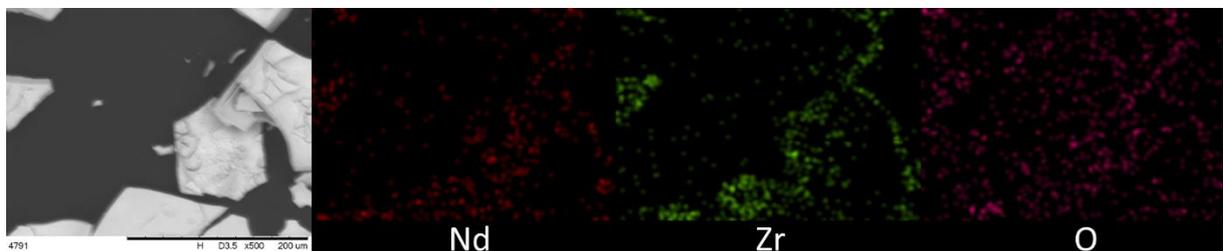
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 39 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 7 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



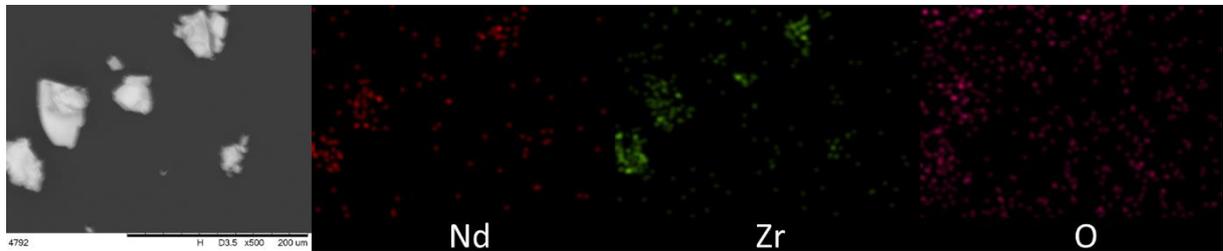
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 40 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 8 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



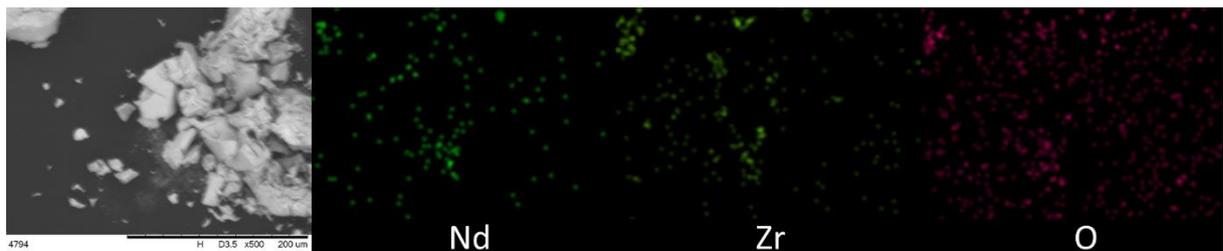
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 41 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 9 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C..



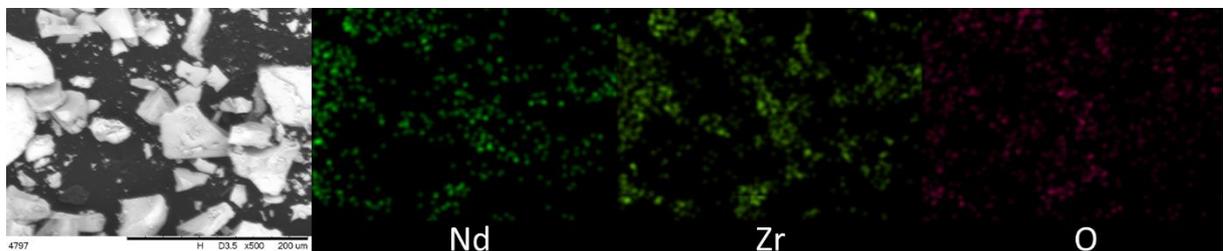
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 42 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 10 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 43 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 11 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.

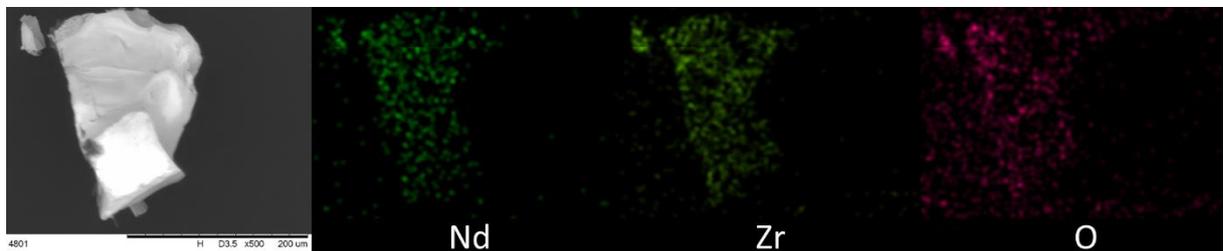


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 44 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 12 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.

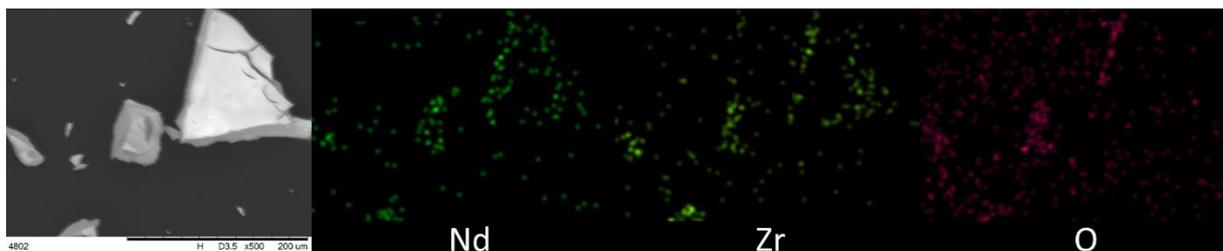
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 45 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 13 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



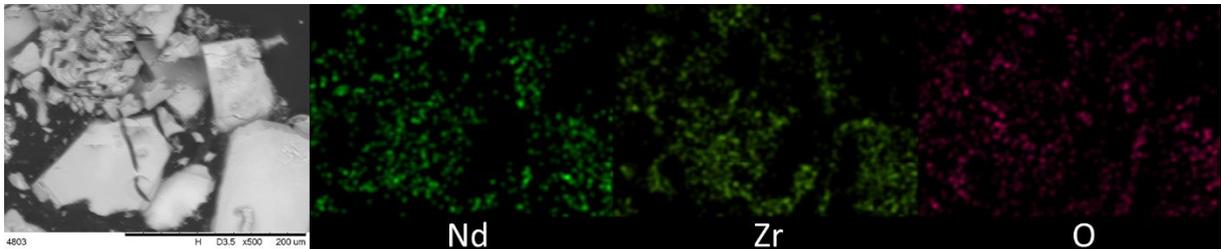
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 46 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 14 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



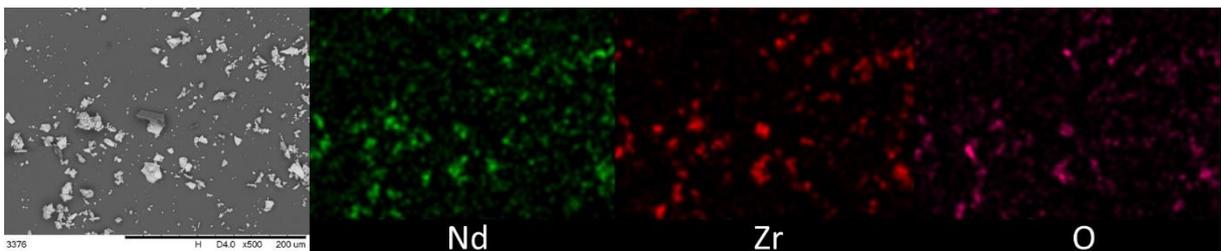
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 47 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 15 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 48 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E O MAPEAMENTO POR ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DA AMOSTRA 16 APÓS A CALCINAÇÃO EM 800 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observa-se a presença de regiões mais escuras e outras mais claras, indicando a possível existência de fases predominantemente constituídas por ZrO_2 . Nota-se também que algumas fases mais escuras ainda apresentaram neodímio em sua composição, indicando que nestes casos não se trata de ZrO_2 puro.

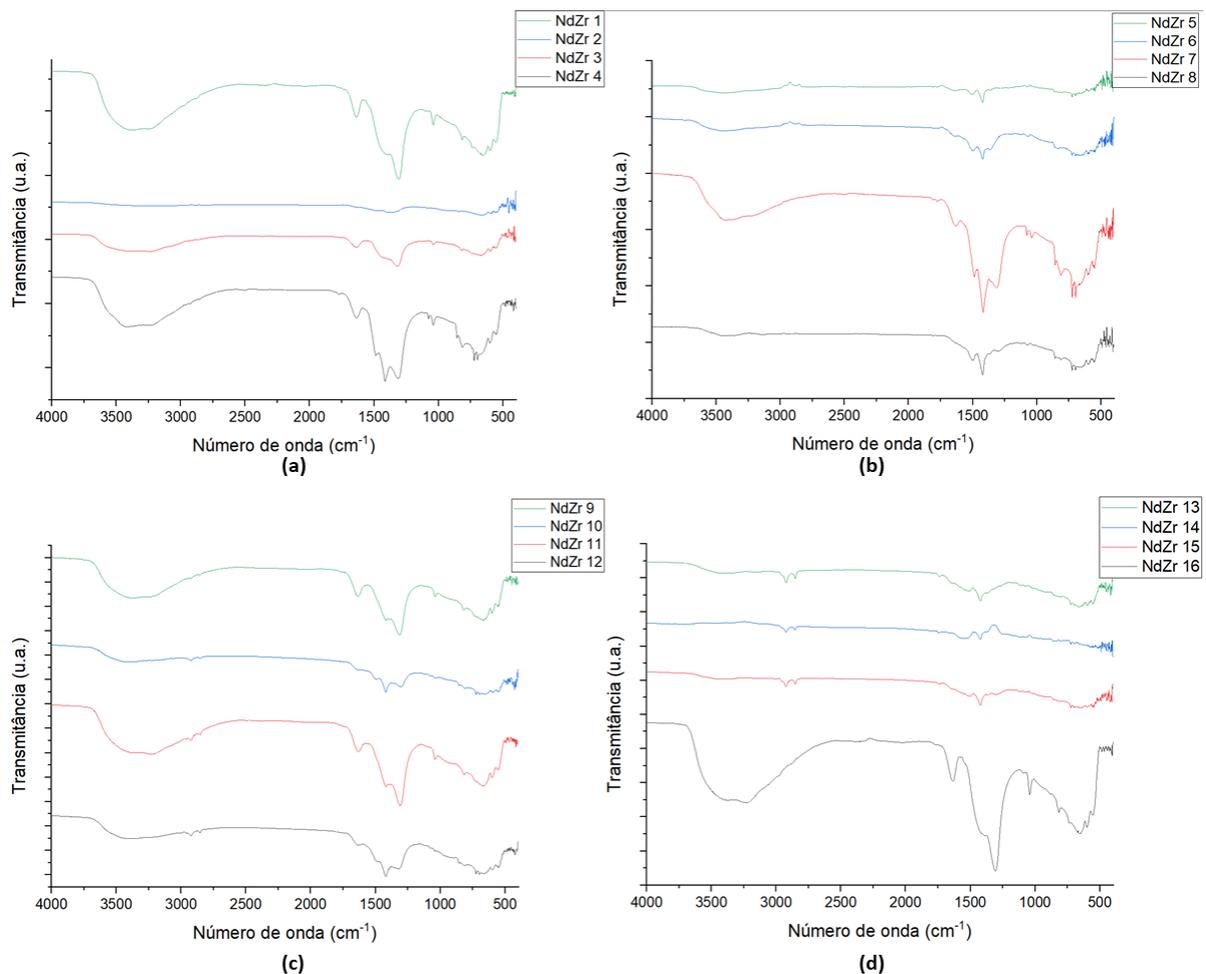
Em todas as figuras, mas mais evidenciado nas figuras 36, 37, 42, 44, 45 e 46, referentes às amostras NdZr 4, 5, 10, 12, 13 e 14, diferentes tonalidades de cinza são observadas, todas com a presença de neodímio e oxigênio. Como já mencionado anteriormente, uma região mais clara no MEV indica que a mesma contém elementos com maiores números atômicos do que as regiões mais escuras, indicando que ao longo dos sólidos a distribuição dos átomos de neodímio e oxigênio não é homogênea. Juntamente com a região amorfa nos difratogramas (figuras 14 a 29), pode-se compreender que as estruturas sólidas possuem uma distribuição heterogênea dos átomos, podendo inclusive apresentar regiões com composições químicas e estruturas cristalinas diferentes.

Nas amostras NdZr 15 e 16, foram encontradas pequenas regiões mais escuras e ricas em ZrO_2 . No entanto, essa fase é minoritária no material, uma vez que não foram detectados picos característicos do ZrO_2 monoclinico, podendo tratar-se de ZrO_2 cúbico, uma vez que apresentam os mesmos picos do pirocloro. No entanto, eles podem ser estabilizados quando dopados com pequenas quantidades de átomos de elementos terras raras (Pyda; Haberk; Žurek, 1992; Saad; Martinez; Trice, 2023; Shimamura *et al.*, 2007).

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A figura 49 apresenta o espectro obtido pela FTIR das amostras NdZr 1 a 16 antes da calcinação, e o quadro 8 apresenta possíveis atribuições aos picos.

FIGURA 49 – ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DE ZIRCONATO DE NEODÍMIO 1 A 16, ANTES DA CALCINAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 8 – Possíveis atribuições aos sinais do espectro da figura 50.

Região (cm ⁻¹)	Entidad e	Modo de vibração	Referência
3384	-OH	Estiramento da ligação O-H	(Das <i>et al.</i> , 2019; Dou <i>et al.</i> , 2012; Dutra; Takahashi; Diniz, 1995; Kong <i>et al.</i> , 2013; Lok; Budak; Yilmaz, 2020; Sagadevan; Podder; Das, 2016)
3236	N-H	Estiramento da ligação N-H	(Reyes <i>et al.</i> , 2015)
1637	-OH	Deformação angular do O-H	(Dou <i>et al.</i> , 2012; Dutra; Takahashi; Diniz, 1995)
1400	-NH ₄ ⁺	Deformação angular do NH ₄ ⁺	(Dutra; Takahashi; Diniz, 1995)
1303	Zr-O-H	Dobramento da ligação Zr-OH	(Dou <i>et al.</i> , 2012)
816	Zr-O	Dobramento da Zr-O	(Yakout; Hassan, 2014)
740	Zr-O	Estiramento da ligação Zr-O	(Das <i>et al.</i> , 2019)
676	M-O (M = Nd ou ZR)	Estiramento da ligação M-O	(Das <i>et al.</i> , 2019; Yuliani <i>et al.</i> , 2019)
652	M-O (M = Nd ou ZR)	Estiramento da ligação M-O	(Das <i>et al.</i> , 2019; Lok; Budak; Yilmaz, 2020; Yuliani <i>et al.</i> , 2019)
598	Nd-O	Vibração da ligação Nd-O	(Yuliani <i>et al.</i> , 2019)
549	Nd-O	Vibração da ligação Nd-O	(Yuliani <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os espectros na figura 50 apresentam picos e bandas similares. De acordo com estudos anteriores na literatura, a banda da região de 3500 cm⁻¹ e 2700 cm⁻¹ é característica do estiramento das ligações O-H em hidroxilas (Dutra; Takahashi; Diniz, 1995). Ludvigsson, Lidgren e Tegenfeldt (2000) afirmam que o centro dessa banda ocorre próximo a 3450 cm⁻¹ e está relacionado à abundância de água na amostra analisada. Esse resultado sugere que a

amostra está hidratada, mesmo após a secagem, o que é esperado em sínteses hidrotermais (Kong *et al.*, 2013; McMillen *et al.*, 2011). Além disso, o pico em 1637 cm^{-1} , indicativo do estiramento da ligação OH, é característico de moléculas de água adsorvidas em materiais sólidos, conforme Dou *et al.* (2012) e Sagadevan, Podder e Das (2016).

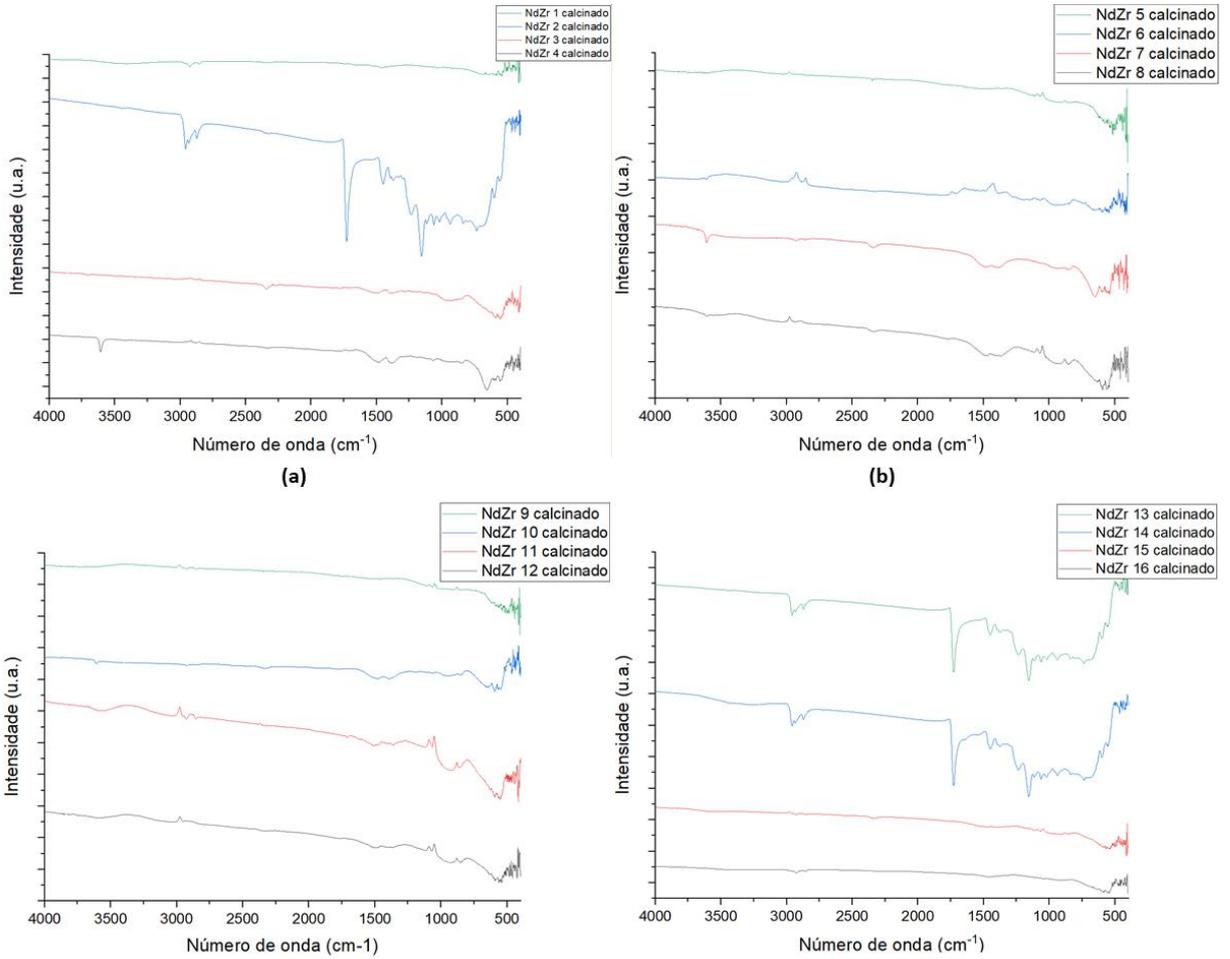
Kong *et al.* (2013) também caracterizaram o gel obtido após a precipitação com hidróxido de amônio, após a secagem. Os autores analisaram a faixa de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , enquanto o espectro na figura X vai até a escala de 700. É possível observar nesse ponto picos próximos à região de 830 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , semelhantes aos picos de 820 cm^{-1} e 740 cm^{-1} na figura 50. No entanto, os autores não discutem esses picos, e esses valores foram obtidos por análise manual do espectro apresentado no artigo dos autores. É importante ressaltar que os precursores utilizados pelos autores foram o bis(dietilcitrato)drioxóxido de zircônio(IV) e o nitrato de neodímio, o que pode ser a razão para a diferença de certos picos no espectro.

As ligações de oxigênio com metal (M-O) geralmente ocorrem em regiões próximas a 600 cm^{-1} (Chaves; Barreto; Santos, 2013). Portanto, os picos observados nessas regiões na figura 50 podem ser atribuídos às ligações entre o oxigênio e os elementos Zr e Nd.

A presença de amônio nas amostras, detectada pelo estiramento da ligação N-H em 3236 cm^{-1} (Reyes *et al.*, 2015) e pela deformação angular em 1400 cm^{-1} (DUTRA; TAKAHASHI; DINIZ, 1995), pode ser atribuída ao hidróxido de amônio residual, uma vez que a solução foi precipitada com esse reagente.

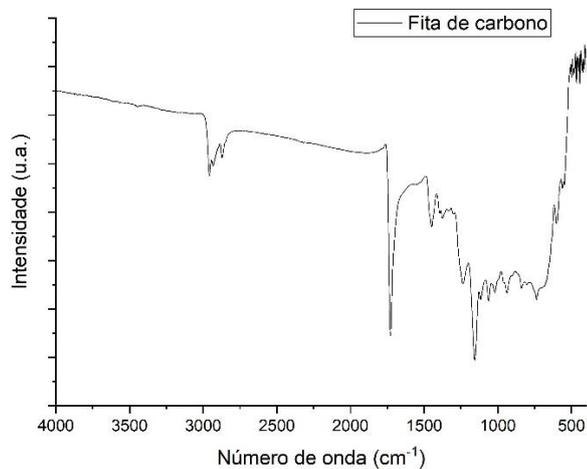
Após a calcinação, foram obtidos espectros referentes às amostras NdZr 1 até NdZr 16, apresentados na figura 51. Devido a considerações logísticas durante a condução dos experimentos, as amostras NdZr 2, 13 e 14 foram analisadas enquanto colocadas sobre uma fita de carbono, cujo espectro de FTIR encontra-se representado na figura 52.

FIGURA 51 – ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS DE ZIRCONATO DE NEODÍMIO 1 A 16, APÓS A CALCINAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 52 – FITA DE CARBONO UTILIZADA COMO SUBSTRATO PARA O FTIR DAS AMOSTRAS 2, 13 E 14.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

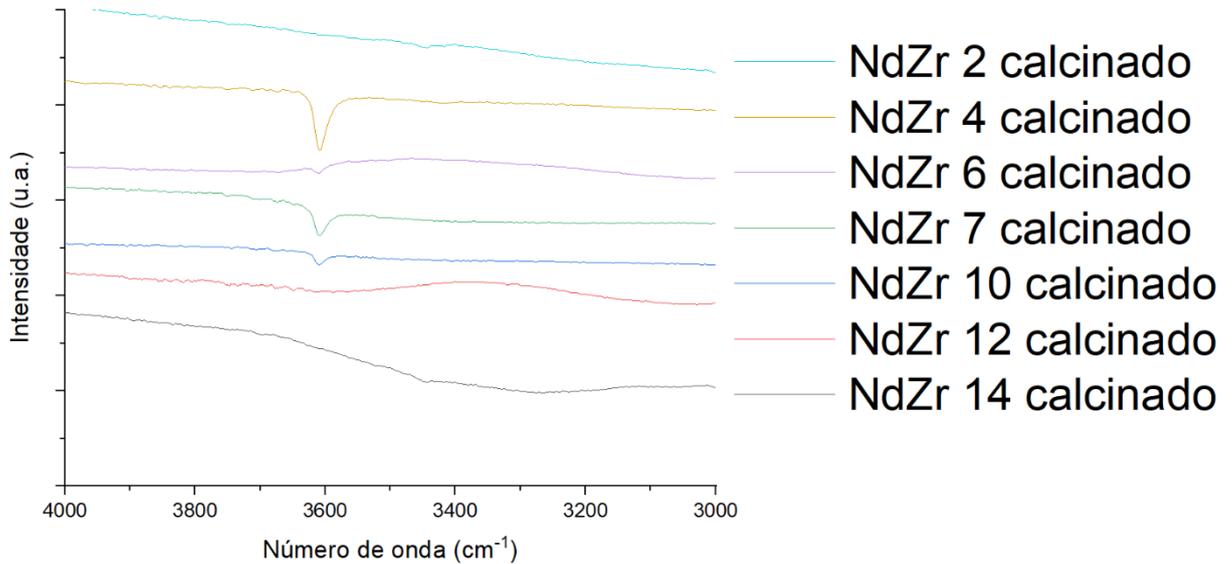
Percebe-se na figura 51 que os picos em ambos os espectros são os mesmos, embora a intensidade varie. A ausência dos picos em 1400 cm^{-1} e 3236 cm^{-1} indica que a amônia residual foi eliminada durante a calcinação. A redução da banda em 3385 cm^{-1} e 1637 cm^{-1} indica a remoção das moléculas de água da amostra, e a presença desses sinais no espectro pode ser atribuída à adsorção da água do ambiente após a calcinação. A ausência do pico em 1303 cm^{-1} , atribuído à entidade Zr-O-H conforme o quadro 8, e a presença das ligações entre O e metal, indica que os hidróxidos metálicos precipitados foram convertidos em óxidos metálicos durante a calcinação.

Os espectros da figura 51 são semelhantes aos apresentados por Kong *et al.* (2013) em seu trabalho. Os autores exibiram o espectro de FTIR do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ já na estrutura pirocloro (após calcinação) na faixa de 700 a 4000 cm^{-1} e indicaram a presença de três picos próximos nas regiões de 2900 , 2800 , 2300 , 1750 e 1100 cm^{-1} , similares aos picos 2928 , 2855 , 2330 , 1745 e 1045 cm^{-1} . Os autores não atribuíram esses picos a nenhum tipo específico de vibração.

Nas figuras 51a, b e c, nota-se a presença de picos próximos a 3600 cm^{-1} nas amostras NdZr 4, 7 e 10. De acordo com Yuliani *et al.* (2019), esses picos são característicos da ligação O-H da ligação Nd-O-H. Era esperado que, após a calcinação, as ligações de hidratos metálicos fossem transformadas em óxidos, como anteriormente discutido para a entidade Zr-O-H; entretanto, a presença deles pode indicar que essas ligações estão no interior do cristal de Nd_2O_3 .

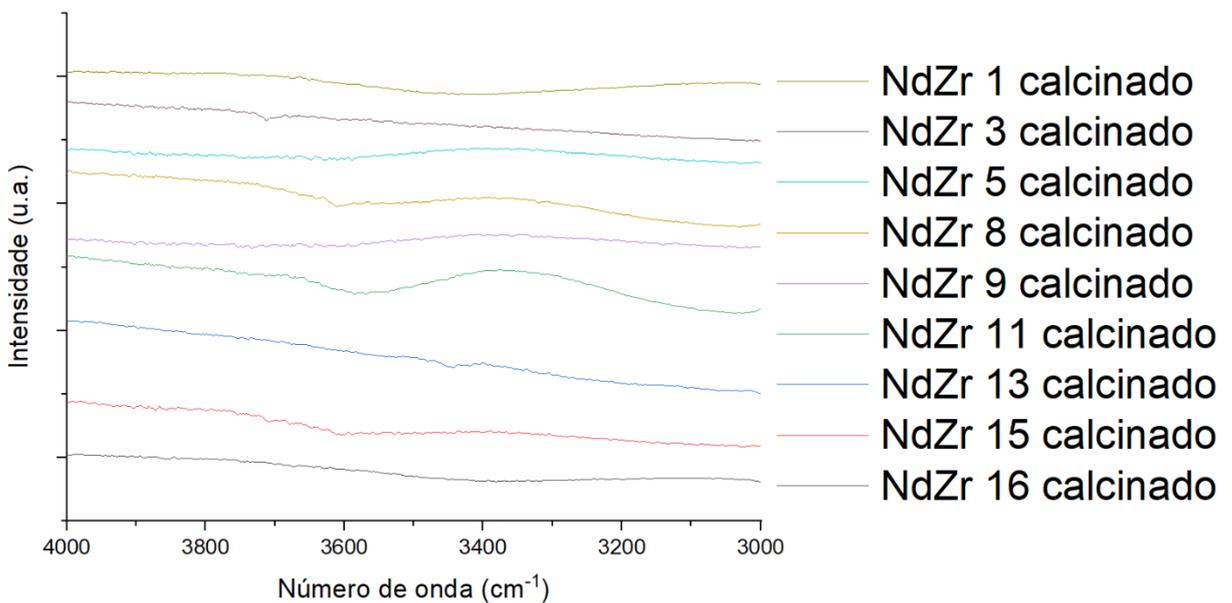
Com base nos difratogramas das amostras que apresentaram fases de Nd_2O_3 hexagonal, ou seja, NdZr 2, 4, 6, 7, 10, 12 e 14, que correspondem, respectivamente, às figuras 15, 17, 19, 20, 23, 25 e 27, foram plotados os gráficos de FTIR na faixa de 4000 a 3000 cm^{-1} (figura 53). As amostras NdZr 10 e 12 foram selecionadas porque, embora a deconvolução por função lorentziana dos respectivos difratogramas não tenha apresentado planos de referência para o Nd_2O_3 hexagonal, há pequenos indícios de picos nos difratogramas que podem ser facilmente confundidos com ruídos. Para fins de comparação, essas mesmas amostras foram plotadas na figura 54.

FIGURA 53 – ESPECTROGRAMA DE FTIR DAS AMOSTRAS QUE APRESENTARAM ÓXIDO DE NEODÍMIO(III) HEXAGONAL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

FIGURA 54 – ESPECTROGRAMA DE FTIR DAS AMOSTRAS QUE NÃO APRESENTARAM ÓXIDO DE NEODÍMIO(III) HEXAGONAL.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observa-se que o pico próximo a 3600 cm^{-1} apareceu somente nas amostras que contêm Nd_2O_3 hexagonal, não sendo identificado em nenhuma amostra que não tenha apresentado tais fases. Esse pico também foi notado na amostra NdZr 10, embora não tenha sido evidenciado

no DRX, o que pode indicar a presença de Nd_2O_3 no material, mas possivelmente em uma fase não cristalina ou mesmo impura. Vale ressaltar que a detecção da ligação Nd-O-H no espectro FTIR por si só não garante que o material esteja em uma fase pura, nem exclui a possibilidade de que ela possa ter origem em uma mistura de hidróxidos e/ou óxidos metálicos.

4.1.4 Influência das variáveis

Após a análise de DRX, MEV e FTIR, e tendo em consideração as fases predominantes detectadas por meio dessas técnicas de caracterização, é possível examinar como cada variável interferiu na obtenção das fases. No quadro 9, constam o nome da amostra, os níveis da variável e as fases obtida.

QUADRO 9 – Relação entre amostras, variáveis e fases obtidas.

Amostra	[Nd ₂ Zr ₂ O ₇ (nitric.)]	Ts	Tt	M	Fases obtidas
NdZr 1	-	-	-	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ , ZrO ₂ -t, Amorfo,
NdZr 2	-	-	-	+	Nd ₂ O ₃ -h, Amorfo
NdZr 3	+	-	-	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇
NdZr 4	+	-	-	+	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ , Nd ₂ O ₃ -h, Amorfo
NdZr 5	-	+	-	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ , Amorfo
NdZr 6	-	+	-	+	Nd ₂ O ₃ -h, Amorfo
NdZr 7	+	+	-	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ , Nd ₂ O ₃ -h
NdZr 8	+	+	-	+	Nd ₂ Zr ₂ O ₇
NdZr 9	-	-	+	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ Amorfo
NdZr 10	-	-	+	+	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ Amorfo
NdZr 11	+	-	+	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ Amorfo
NdZr 12	+	-	+	+	Nd ₂ Zr ₂ O ₇ Amorfo
NdZr 13	-	+	+	-	Amorfo
NdZr 14	-	+	+	+	Nd ₂ O ₃ -h, Amorfo
NdZr 15	+	+	+	-	Nd ₂ Zr ₂ O ₇
NdZr 16	+	+	+	+	Nd ₂ Zr ₂ O ₇

Legenda: Ts = Temperatura de solução; Tt = Tempo do tratamento térmico; M = Tratamento com micro-ondas; Nd₂Zr₂O₇ = Nd₂Zr₂O₇ pirocloro; ZrO₂-t = ZrO₂ tetragonal; Amorfo = Nd₂Zr₂O₇ amorfo; Nd₂O₃-h = Nd₂O₃ hexagonal.

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao comparar as variáveis com as respostas obtidas (fases formadas), é possível observar que, em geral, o tratamento térmico por micro-ondas influenciou nas fases obtidas somente nos casos em que o tempo empregado foi de menor duração (5 minutos). Isso é evidente ao analisar

as amostras que mantiveram os mesmos níveis nas demais variáveis: NdZr 1 com NdZr 2, NdZr 3 com NdZr 4, NdZr 5 com NdZr 6 e NdZr 7 com NdZr. Destaca-se que a única amostra que resultou exclusivamente na estrutura pirocloro, mediante um tratamento térmico de 5 minutos (NdZr 8), foi submetida à irradiação de micro-ondas. Isso sugere que a exposição a micro-ondas pode contribuir significativamente para a cristalização do pirocloro. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que o tratamento térmico por micro-ondas promove um aquecimento mais rápido e homogêneo, criando microzonas quentes na solução. Isso, por sua vez, acelera a reação (Schütz *et al.*, 2018).

Observa-se que, ao cotejar as amostras submetidas ao tratamento térmico de maior duração (30 minutos) e que mantiveram patamares equivalentes nas demais variáveis; NdZr 9 com NdZr 10, NdZr 11 com NdZr 12, NdZr 13 com NdZr 14 e NdZr 15 com NdZr 16; fica evidente que, em tratamentos prolongados, a influência da rápida formação de microzonas quentes torna-se menos relevante. Como resultado, obtém-se um padrão similar ao proveniente do aquecimento convencional. Essa constatação infere que, em tempos maiores de tratamento térmicos, com ou sem a ação de micro-ondas, tendem a convergir. Porém, um único par de amostras que apresentou diferenciação com ou sem a aplicação de radiação de micro-ondas: NdZr 13 e NdZr 14. Uma comparação entre os difratogramas destas amostras (figuras 26 e 27) revela sua semelhança, e embora a amostra NdZr 13 sugira um pico relacionado ao plano (100) do Nd_2O_3 hexagonal, essa característica pode ser confundida com ruído. Soma-se a isso a baixa intensidade desse pico, o que sugere que a predominância da estrutura é de natureza amorfa.

Ao analisar as amostras submetidas a um tratamento térmico de 30 minutos, observa-se que apenas a amostra NdZr 13 não apresentou uma estrutura cristalina, enquanto a amostra NdZr 14 revelou uma estrutura distinta da forma pirocloro. Nas demais amostras, a presença da fase amorfa pode ser atribuída a uma mistura de óxidos de neodímio e zircônio amorfo, ao ser comparada com estudos anteriormente relatados na literatura (Kępiński; Zawadzki; Miśta, 2004; Nishizawa *et al.*, 1982). Dessa forma, é possível compreender que o tempo durante o processo térmico da solução desempenha um papel significativo na homogeneização da estrutura final. Conforme observado por Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli (1995), as partículas precipitadas que se formam nos géis após o processo de gelatinização têm a tendência de se aglomerar. Desse modo, podemos inferir que a duração do tratamento térmico do gel está diretamente relacionada com a homogeneidade final do material, evitando a formação de fases com concentrações mais elevadas de zircônio e neodímio.

Ao observar as temperaturas de precipitação, nota-se que três das quatro amostras que resultaram unicamente em pirocloro em sua fase final estavam no nível mais elevado (70 °C). Adicionalmente, das 8 amostras que precipitaram em níveis superiores (NdZr 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15 e 16), cinco exibiram uma estrutura de pirocloro (NdZr 5, 7, 8, 15 e 16). Conforme mencionado por Sōmiya e Roy (2000), a temperatura de precipitação influencia na cristalinidade final do material. Além disso, como observado nos gráficos de FTIR, a presença da ligação Nd-O-H na estrutura dificulta a formação de $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ na configuração do pirocloro, resultando na formação do material em estado amorfo ou na cristalização do óxido de neodímio hexagonal.

Por fim, destaca-se que as amostras que resultaram exclusivamente em pirocloro eram todas de maior concentração, o que sugere que, em soluções multimetálicas, o aumento da concentração favorece a homogeneidade do material ao fim do processo de calcinação. Com isso, é possível inferir que soluções mais concentradas tendem a favorecer a formação mais uniforme do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Uma hipótese para explicar isso é que, em concentrações mais altas, há uma maior interação entre os átomos dos elementos metálicos, promovendo assim uma distribuição mais homogênea.

Com base no que foi discutido nos parágrafos anteriores, é possível analisar como cada variável contribuiu para a formação ou não formação da fase pirocloro, de acordo com o apresentado no quadro 10.

QUADRO 10 – Relação entre variáveis e formação das fases.

Variável	Nível da variável	Quantidades de amostras			
		Pirocloro somente	Pirocloros apenas com amorfo	Pirocloro com outras fases cristalinas	Sem fase pirocloro
[Nd ₂ Zr ₂ O ₇ (nitric.)]	+	4	2	2	0
	-	0	3	1	4
Temperatura de solução	+	3	1	1	2
	-	1	4	2	1
Tempo do tratamento térmico	+	2	4	0	2
	-	2	2	2	2
Tratamento com micro-ondas	+	2	1	1	2
	-	2	2	1	3

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Observando o quadro 10, é possível inferir que a concentração exerce um efeito positivo na formação da estrutura pirocloro. Isso significa que quanto maior a concentração, maior é a tendência de desenvolver a fase pirocloro. Nota-se que todas as amostras no nível mais alto apresentaram a estrutura pirocloro, sendo que metade delas exibiu somente essa fase. Em contrapartida, metade das amostras no nível mais baixo sequer apresentou a fase pirocloro. Assim, é possível compreender que, dentre as variáveis estudadas, essa é a mais significativa.

A temperatura da solução, que corresponde também à temperatura de precipitação, também exerce um efeito positivo. Isso é evidente pelo fato de que apenas 3 das amostras apresentaram exclusivamente a estrutura pirocloro, um número inferior à variável [Nd₂Zr₂O₇(nitric.)]. Além disso, 4 amostras de menor nível apresentaram a estrutura pirocloro junto com a estrutura amorfa.

O tempo de tratamento térmico revelou-se significativo para a formação da estrutura pirocloro. No nível mais alto, 4 amostras exibiram tanto a fase pirocloro quanto a fase amorfa, em comparação com 2 amostras nessas condições em níveis inferiores. O número de estruturas puramente pirocloro foi o mesmo para ambos os níveis. Considerando a quantidade de amostras com fases pirocloro e amorfa, pode-se inferir que o efeito do tempo de tratamento térmico é positivo, embora não seja muito significativo.

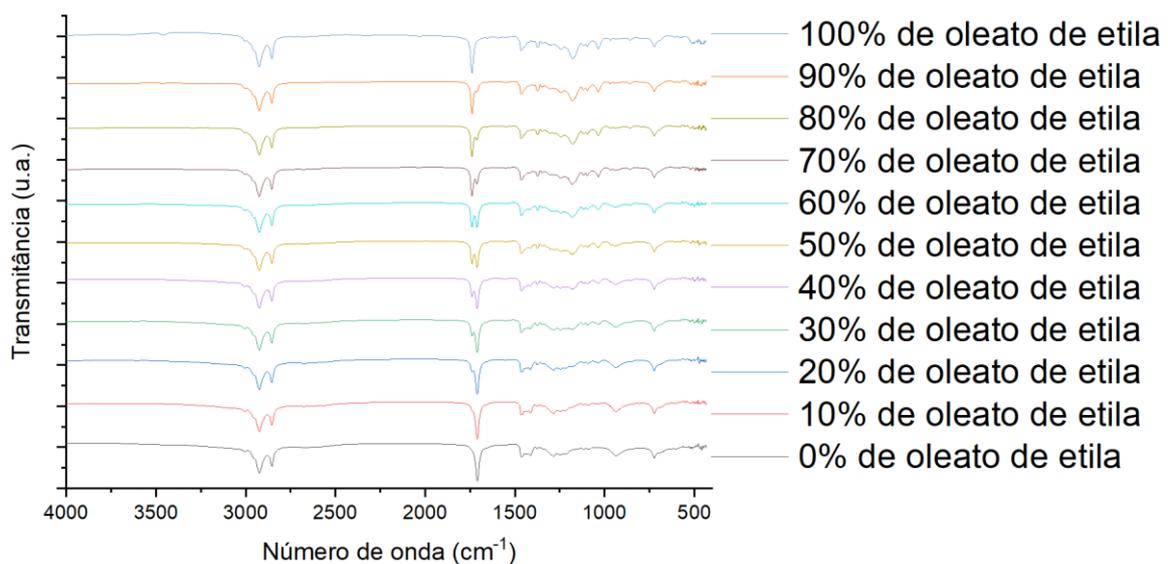
Por fim, ao observar os dados do tratamento de micro-ondas, não se notaram grandes diferenças em comparação com o panorama geral. Entretanto, como discutido anteriormente, a influência das micro-ondas só foi perceptível quando o tempo de tratamento térmico era menor. Assim, esse efeito é mascarado quando os dados são analisados em conjunto, como é o caso do quadro 10.

4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS

4.2.1 Curva de calibração

Na figura 55, estão representados os espectros de FTIR das misturas de oleato de etila com ácido oleico utilizadas para a criação da curva de calibração.

FIGURA 55 – ESPECTROS DE FTIR DAS MISTURAS DE OLEATO DE ETILA COM ÁCIDO OLEICO PARA A CRIAÇÃO DA CURVA DA CALIBRAÇÃO.

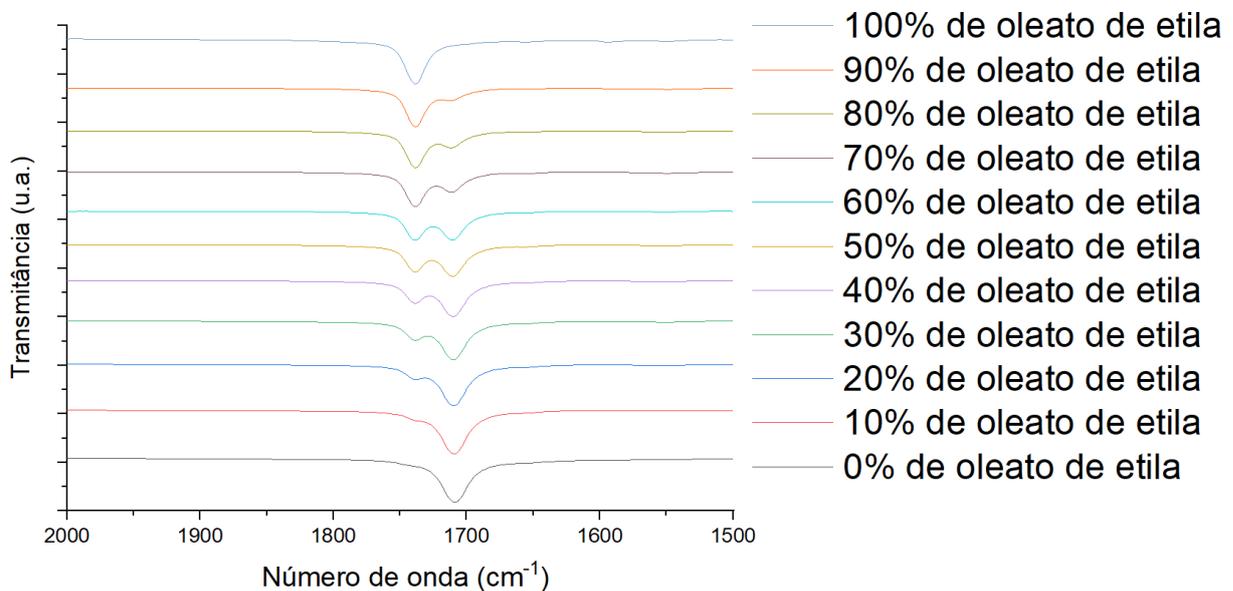


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A carbonila do ácido oleico apresenta um pico característico em 1717 cm^{-1} , enquanto a carbonila do éster do oleato de etila ocorre em 1747 cm^{-1} , regiões próximas às observadas na figura 55, que exibe picos em 1739 cm^{-1} e 1711 cm^{-1} , respectivamente (Pegoraro *et al.*, 2022). À medida que a razão de oleato de etila para ácido oleico aumenta, a proporção entre as áreas dos dois picos também aumenta, como é possível observar na figura 55.

Para o cálculo das áreas, foi selecionado o intervalo entre 2000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , e a deconvolução foi realizada utilizando um software por meio do método da função lorentziana (equação IV). Na figura 56, é apresentado um recorte dos intervalos analisados. Todos os parâmetros referentes à equação IV para cada uma das curvas deconvoluídas estão disponíveis no apêndice C.

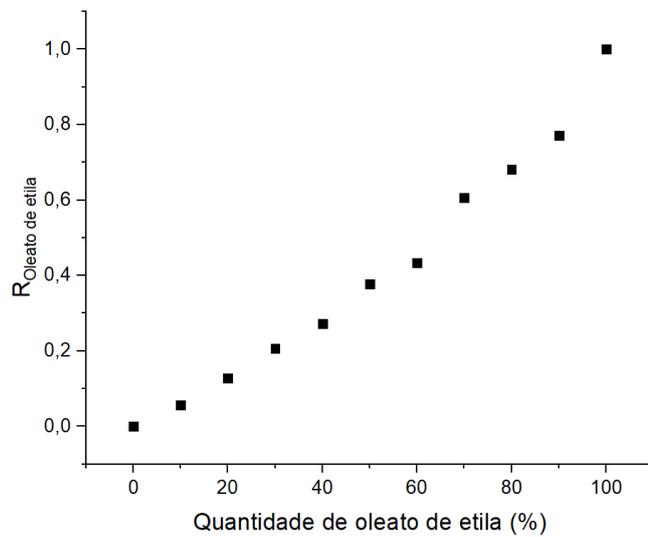
FIGURA 56 – SECÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR DAS MISTURAS DE OLEATO DE ETILA COM ÁCIDO OLEICO PARA A CRIAÇÃO DA CURVA DA CALIBRAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com base nos valores das áreas fornecidos no quadro do apêndice C e utilizando a equação III, calculou-se o $R_{\text{Oleato de etila}}$ para cada uma das misturas. O resultado desses cálculos foi utilizado para gerar o gráfico representado na figura 57.

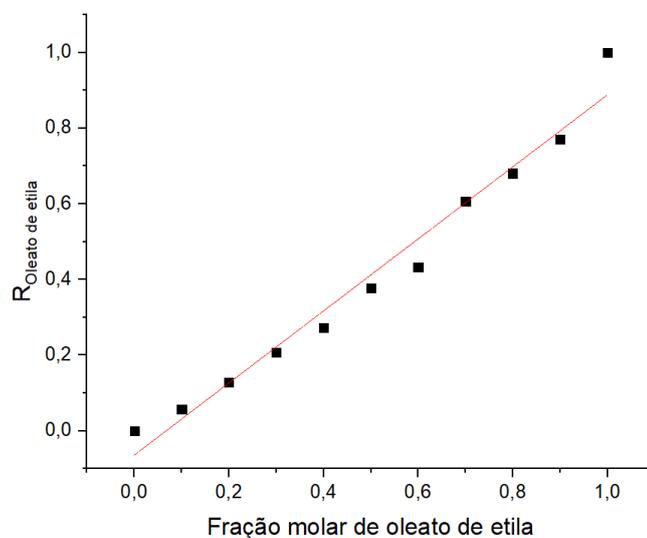
FIGURA 57 – ROLEATO DE ETILA DAS MISTURAS DO PONTO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Analisando a figura 57, nota-se que o valor de $R_{\text{oleato de etila}}$ aumenta conforme se incrementa a quantidade total de oleato de etila. Este comportamento é conforme o esperado, de acordo com Pegoraro et al. (2022). Para a construção da curva de calibração, os autores sugerem a utilização de uma regressão linear, considerando a suposição de que os pontos na figura 57 sigam esse padrão. O gráfico com a linha de regressão encontra-se apresentado na figura 58, e a equação gerada é representada pela equação V.

FIGURA 58 – REGRAÇÃO LINEAR DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

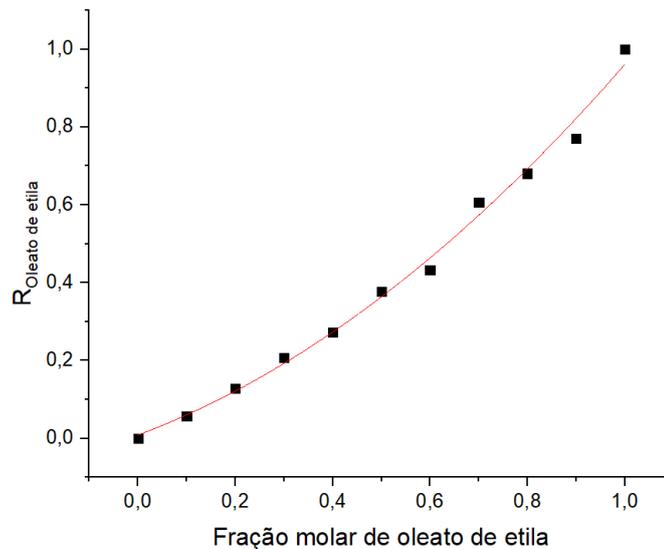
$$R_{oleato\ de\ etila} = x(0,95228 \pm 0,05219) - (0,06402 \pm 0,03087) \quad \text{Equação V}$$

O coeficiente de correlação de Pearson obtido foi de 0,98679. Através da equação V, é possível isolar a variável x , e ao multiplicar por 100%, obteremos a porcentagem molar equivalente de oleato de etila. Essa relação é representada pela equação VI.

$$\%_{oleato\ de\ etila} = \left[\frac{R_{oleato\ de\ etila}}{(0,95228 \pm 0,05219)} + (0,06402 \pm 0,03087) \right] 100\% \quad \text{Equação VI}$$

Utilizando uma função polinomial quadrática, foi gerado o gráfico apresentado na figura 59 e a equação correspondente é a equação VII.

FIGURA 59 – REGRESSÃO POLINOMIAL DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

$$R_{oleato\ de\ etila} = (0,46772 \pm 0,10346)x^2 + (0,48456 \pm 0,09965)x + (0,00867 \pm 0,02224) \quad \text{Equação VII}$$

Utilizando a fórmula de Bhaskara (Almeida, 2020), é possível determinar as raízes da equação X, as quais, ao serem multiplicadas por 100%, fornecerão a porcentagem de ácido oleico. Isso é representado pela equação VIII.

$$\%_{oleato\ de\ etila} = \left[\frac{-(0,48456 \pm 0,09965) \pm \sqrt{(0,48456 \pm 0,09965)^2 - 4(0,46772 \pm 0,10346)(0,00867 \pm 0,02224 - R_{oleato})}}{2(0,46772 \pm 0,10346)} \right] 100\% \text{ Equa\c{c}\~{a}o}$$

VIII

Serão obtidos dois valores possíveis para x (x_1 e x_2), um positivo e outro negativo. No entanto, apenas a raiz positiva será considerada, uma vez que não faz sentido ter uma fração molar negativa.

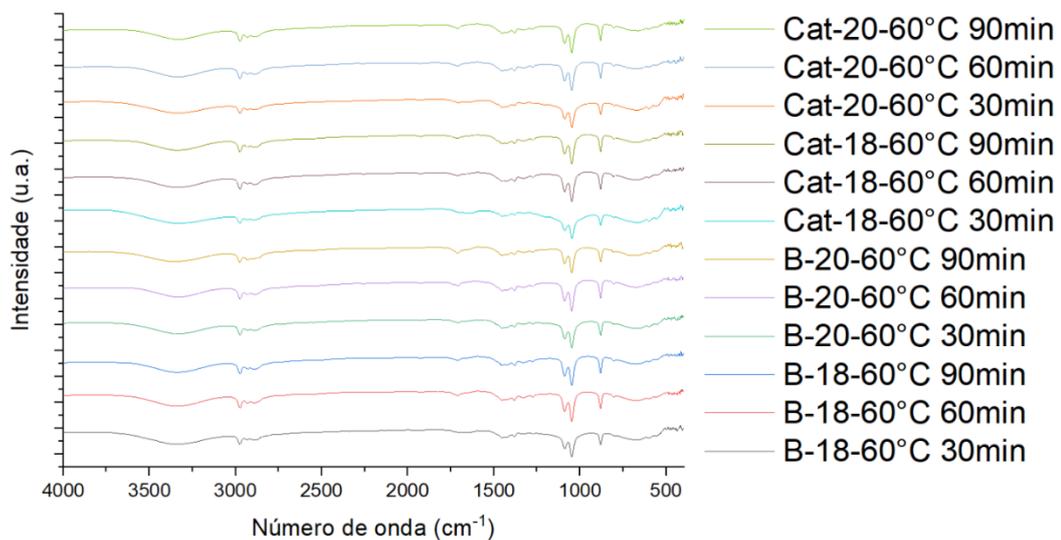
Com o objetivo de realizar uma comparação, serão calculadas as taxas de conversão utilizando as equações VII e VIII, as quais serão denominadas Eq_{lin} e Eq_{pol} , respectivamente. Vale destacar que a equação empregada por Pegoraro *et al.* (2022) para a construção da sua curva de calibração envolveu apenas a regressão linear e apenas incluiu os valores entre 10% e 90%. Essa equação é apresentada como equação IX e também será utilizada para fins de comparação, sendo denominada Eq_{Peg} .

$$\%_{oleato\ de\ etila} = \left[\frac{R_{oleato\ de\ etila}}{(0,844 \pm 0,0027)} - (0,006 \pm 0,012) \right] 100\% \text{ Equa\c{c}\~{a}o IX}$$

4.2.2 Taxa de conversão

Após a realização dos ensaios catalíticos, foram obtidos os espectrogramas apresentados na figura 60.

FIGURA 60 – GRÁFICOS FTIR DAS DOS ENSAIOS CATALÍTICOS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Na figura 60, é possível observar que ocorreram bandas em regiões próximas a 3300 cm^{-1} , bem como um pico na região de 1045 cm^{-1} . Essas características podem ser atribuídas às ligações O-H e C-O do etanol, respectivamente (Shlafstein; Hannah; Hao, 2021). Além disso, nota-se que as ligações características da carbolina do ácido oleico e oleato de etila (próximas da região de 1700 a 1740 cm^{-1}) ainda estão presentes. Para o cálculo das áreas, assim como para a curva de calibração, foi selecionado o intervalo entre 2000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , e a deconvolução foi realizada utilizando um software por meio do método da função lorentziana (equação IV). Os parâmetros obtidos estão no apêndice D.

Com base nos dados do apêndice D e nas equações X, Eq_{lin} , Eq_{pol} e Eq_{Peg} , foi calculada a taxa de conversão das reações, as quais estão apresentadas no quadro 11.

QUADRO 11 – Taxa de conversão dos ensaios realizados.

Reação	Equação utilizada	Quantidade de oletato de etila nos tempos			
		0 min	30 min	60 min	90 min
Cat-18-60°C	Eq_{lin} .	0%	17% \pm 3	39% \pm 8	48% \pm 5
	Eq_{pol} .	0%	16% \pm 3	43% \pm 8	52% \pm 5
	Eq_{Peg} .	0%	13% \pm 2	37% \pm 8	47% \pm 4
Cat-20-60°C	Eq_{lin} .	0%	20% \pm 3	37% \pm 4	37% \pm 4
	Eq_{pol} .	0%	21% \pm 3	41% \pm 4	42% \pm 4
	Eq_{Peg} .	0%	16% \pm 2	35% \pm 2	35% \pm 2
B-18-60°C	Eq_{lin} .	0%	20% \pm 9	37% \pm 9	45% \pm 5
	Eq_{pol} .	0%	20% \pm 9	41% \pm 9	50% \pm 5
	Eq_{Peg} .	0%	15% \pm 5	35% \pm 9	44% \pm 3
B-20-60°C	Eq_{lin} .	0%	29% \pm 4	51% \pm 5	43% \pm 15
	Eq_{pol} .	0%	32% \pm 4	55% \pm 5	48% \pm 16
	Eq_{Peg} .	0%	26% \pm 3	50% \pm 3	42% \pm 16

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Considerando a incerteza atribuída a cada grandeza, pode-se notar que os valores obtidos para $E_{q_{lin}}$, $E_{q_{pol}}$ e $E_{q_{peg}}$ são similares. Ao comparar os resultados de Cat-18-60°C com B-18-60°C e de Cat-20-60°C com B-20-60°C, observa-se que não houve aumento significativo. Além disso, a B-20-60°C apresentou, em geral, maior conversão do que a amostra com $Nd_2Zr_2O_7$. Esses resultados indicam que, nas condições experimentais estudadas, o $Nd_2Zr_2O_7$ não demonstra atividade catalítica.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No percurso deste estudo, foi realizada uma investigação sobre a síntese do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Com base nas observações dos dados apresentados e discutido ao longo do texto, verificou-se que a concentração interfere significativamente na estrutura cristalina obtida o final do processo. O aumento da concentração das amostras se correlacionou diretamente com uma maior tendência à formação da fase pirocloro. Esta inclinação é evidenciada pelo fato de que todas as amostras no nível mais elevado de concentração apresentaram a estrutura pirocloro, enquanto metade delas exibiu exclusivamente essa fase.

Outro fator determinante é a temperatura da solução, que também corresponde à temperatura de precipitação. A análise cuidadosa revelou que um aumento na temperatura produz um efeito positivo na formação da estrutura pirocloro. Além disso, verificou-se que amostras submetidas a níveis de temperatura mais baixos frequentemente exibiram tanto a estrutura pirocloro quanto a estrutura amorfa.

Em relação ao tempo de tratamento térmico, observou-se que, em condições de maior tempo de tratamento térmico, um número maior de amostras exibiu a estrutura pirocloro em conjunto com a fase amorfa. Esse fenômeno foi mais acentuado nas amostras de maior nível de tempo de tratamento térmico. Portanto, é possível inferir que o tempo de tratamento térmico desempenha um papel positivo na formação da fase pirocloro, embora a influência não seja tão substancial quanto a concentração dos íons Zr^{4+} e Nd^{3+} .

Sobre a irradiação de micro-ondas, constatou-se que, embora não apresentem grandes discrepâncias em relação ao panorama geral, seu efeito é mais evidente em situações de menor tempo de tratamento térmico. No entanto, essa influência tende a ser obscurecida quando se analisam os dados de maneira agregada.

Os testes catalíticos empregando etanol e ácido oleico revelaram que o $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ na estrutura pirocloro não demonstrou atividade catalítica. No entanto, é importante ressaltar que essa constatação se restringe exclusivamente às condições experimentais e contextos abordados neste estudo, e que possíveis atividades catalíticas poderiam surgir em diferentes condições ou sob variáveis ajustadas.

A presente pesquisa ressalta a importância crucial de fornecer detalhes minuciosos sobre as condições experimentais empregadas na síntese do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Aspectos como a concentração inicial da solução, tempo de tratamento térmico após a precipitação e o pH final após a adição de amônia emergem como fatores determinantes para a formação eficaz deste material. Embora sejam considerados parâmetros essenciais, muitos trabalhos publicados na literatura omitem

tais informações. Este estudo demonstrou que negligenciar esses detalhes pode comprometer a obtenção bem-sucedida do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ na estrutura desejada. Portanto, a completa descrição das condições experimentais não apenas enriquece a literatura científica, mas também serve como um guia valioso para os pesquisadores que buscam obter esse composto de forma consistente e reproduzível.

Para perspectivas de futuras pesquisas, sugere-se a investigação de diferentes níveis das variáveis examinadas neste estudo, com o objetivo de compreender de forma mais abrangente os efeitos desses parâmetros na formação do $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Além disso, explorar outros precursores para os elementos Nd e Zr, variar os valores de pH após a precipitação de amônia (neste estudo fixados em 8) e examinar um amplo espectro de temperaturas e tempos de calcinação também são possibilidades.

REFERÊNCIAS

- ABBE, E. Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. **Archiv für Mikroskopische Anatomie**, v. 9, n. 1, p. 413–468, 1 dez. 1873.
- ABID, N. *et al.* Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 102597, 1 fev. 2022.
- ALMEIDA, E. D. C. DE. História e aplicações da fórmula de Bháskara. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE**, v. 6, n. 1, p. 163–163, 8 abr. 2020.
- ARSENEV, P. A. *et al.* Investigation of Optic and Spectroscopic Properties of mono-crystals of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mixed compouds. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 27, n. 2, p. 297–298, 1982.
- BAGSHAW, A. N. Diverse structures based on the $Fd3m$ space group. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 144, n. 1–6, p. 53–63, 1 dez. 1976.
- BAI, Y. S. *et al.* Study of Preparation of Nano $\text{Nd}_x\text{Co}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ and its Catalytic Properties on Ammonium Perchlorate Thermal Decomposition. **Advanced Materials Research**, v. 602–604, p. 178–182, 2013.
- BARNES, R. B.; BONNER, L. G. The Early History and the Methods of Infrared Spectroscopy. **American Journal of Physics**, v. 4, n. 4, p. 181–189, dez. 1936.
- BRAGG, W. H. X-rays and Crystals. **Nature**, v. 90, n. 2243, p. 219–219, out. 1912a.
- BRAGG, W. L. The Specular Reflection of X-rays. **Nature**, v. 90, n. 2250, p. 410–410, dez. 1912b.
- BRAGG, W. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 89, n. 610, p. 248–277, 22 set. 1913.
- BRAINER, N. DOS S. *et al.* Prospecção Tecnológica de Catalisadores Empregados em Reações de Transesterificação e Esterificação. **Cadernos de Prospecção**, v. 12, n. 4, p. 965–965, 28 dez. 2019.
- BRUPBACHER, M. C. *et al.* Experimental characterization and physics-based modeling of the temperature-dependent diffuse reflectance of plasma-sprayed $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ in the near to short-wave infrared. **Applied Optics**, v. 57, n. 27, p. 7782–7792, 20 set. 2018.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.
- CALVALCANTE, P. M. M. *et al.* Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación química**, v. 26, n. 4, p. 319–329, 2015.

CARLOMAGNO, M. C.; ROCHA, L. C. DA. Como criar e classificar categorias para fazer análise de conteúdo: uma questão metodológica. **Revista Eletrônica de Ciência Política**, v. 7, n. 1, 18 jul. 2016.

CARRIELLO, G. M. *et al.* Pirocloros em Ciência dos Materiais: uma revisão dos trabalhos disponíveis na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações. **Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB**, 19 set. 2022.

CARRIELLO, G. M. *et al.* Síntese de óxido de nióbio(V) dopado com lantânio e sua aplicação na reação esterificação do ácido oleico com etanol. **Scientia Plena**, v. 19, n. 10, 9 nov. 2023

CHAMORRO, J. R.; MCQUEEN, T. M.; TRAN, T. T. Chemistry of Quantum Spin Liquids. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 5, p. 2898–2934, 10 mar. 2021.

CHAVES, E. S.; BARRETO, L. S.; SANTOS, V. B. **Caracterização estrutural e morfológica de pós de maganita de lantânio pura dopada com estrôncio**. . Anais apresentado em 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2013.

CHEN, S. *et al.* Effects of alpha irradiation on Nd₂Zr₂O₇ matrix for nuclear waste forms. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 54, n. 1, p. 33–38, 1 mar. 2018.

COUGO, C. D. G. **Utilização da Técnica Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para Estimativa das Concentrações de Carboidratos e de Lipídeos em Scenedesmus sp.** Dissertação de Mestrado—Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

DAS, R. S. *et al.* Graphene oxide-based zirconium oxide nanocomposite for enhanced visible light-driven photocatalytic activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 4, p. 1689–1705, 1 abr. 2019.

DAVIES, T. The history of near infrared spectroscopic analysis: Past, present and future “From sleeping technique to the morning star of spectroscopy”. **Analisis**, v. 26, n. 4, p. 17–19, 1 maio 1998.

DOROFEEV, G. A. *et al.* Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction. **Colloid Journal**, v. 74, n. 6, p. 675–685, 1 nov. 2012.

DOU, X. *et al.* Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 236–245, 1 ago. 2012.

DUTRA, R. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Importância da Preparação de Amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Investigação de Constituintes em Materiais Compostos. **Polímeros**, v. 5, n. 1, p. 14–17, 1995.

FABRICHNAYA, O. *et al.* Calorimetric investigation of the La₂Zr₂O₇, Nd₂Zr₂O₇, Sm₂Zr₂O₇ and LaYO₃ compounds and CALPHAD assessment of the La₂O₃–Y₂O₃ system. **Thermochimica Acta**, v. 526, n. 1, p. 50–57, 10 nov. 2011.

FABRICHNAYA, O. *et al.* Thermophysical properties of pyrochlore and fluorite phases in the Ln₂Zr₂O₇–Y₂O₃ systems (Ln=La, Nd, Sm): 1. Pure pyrochlores and phases in the

La₂Zr₂O₇-Y₂O₃ system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586, p. 118–128, 15 fev. 2014.

FENG, T. *et al.* Neodymium zirconate (Nd₂Zr₂O₇) transparent ceramics as a solid state laser material. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 15, p. 151105, 11 abr. 2011.

FILHO, S. A.; BACKX, B. P. Nanotecnologia e seus impactos na sociedade. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 16, n. 40, p. 1–15, 1 abr. 2020.

FINKELDEI, S. *et al.* Insights into the fabrication and structure of plutonium pyrochlores. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 5, p. 2387–2403, 4 fev. 2020.

FISCHER, C. *et al.* Direct Measurement of Surface Dissolution Rates in Potential Nuclear Waste Forms: The Example of Pyrochlore. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 32, p. 17857–17865, 19 ago. 2015.

FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. **Sitzungsberichte der Mathematisch-Physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften**, v. 2, p. 303–322, 1912.

FUENTES, A. F. *et al.* A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 19, p. 12093–12105, 1 out. 2018.

GARDNER, J. S.; GINGRAS, M. J. P.; GREEDAN, J. E. Magnetic pyrochlore oxides. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 1, p. 53–107, 26 jan. 2010.

GLAZER, A. M. The first paper by W.L. Bragg – what and when? **Crystallography Reviews**, v. 19, n. 3, p. 117–124, 1 jul. 2013.

GOUGH, W. The graphical analysis of a Lorentzian function and a differentiated Lorentzian function. **Journal of Physics A: General Physics**, v. 1, n. 6, p. 704, nov. 1968.

GREENBERG, B. Bragg's law with refraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 45, n. 3, p. 238–241, 1 mar. 1989.

GUO, L. *et al.* Phase structure evolution and thermal expansion variation of Sc₂O₃ doped Nd₂Zr₂O₇ ceramics. **Materials & Design**, v. 82, p. 114–118, 5 out. 2015.

GUO, L.; ZHANG, Y.; YE, F. Phase Structure Evolution and Thermo-Physical Properties of Nonstoichiometry Nd_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2} Pyrochlore Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 3, p. 1013–1018, 2014.

HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 1 out. 2016.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.

HOGARTH, D. D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. **American Mineralogist**, v. 62, n. 5–6, p. 403–410, 1 jun. 1977.

INKSON, B. J. 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Em: HÜBSCHEN, G. *et al.* (Eds.). **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2016. p. 17–43.

JENKIN, J. The Braggs, X-ray Crystallography, and Lawrence Bragg's Sound-ranging in World War I. **Interdisciplinary Science Reviews**, v. 40, n. 3, p. 222–243, 3 jul. 2015.

JÚNIOR, C. A. DA S. *et al.* Ensino de nanociência e nanotecnologias no Brasil: uma revisão sistemática. **International Journal Education and Teaching**, v. 3, n. 3, p. 1–18, 31 dez. 2020.

KALIYAPERUMAL, C. *et al.* Fluorite to pyrochlore phase transformation in nanocrystalline $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. **Materials Letters**, v. 228, p. 493–496, 1 out. 2018.

KARAVAEV, Y. N.; NEUIMIN; PALGUEV, S. F. Investigation of solid electrolytes of the $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system in the region of neodymium-zirconate-based solid-solutions. **Soviet Electrochemistry**, v. 26, n. 11, p. 1356–1360, 1990.

KARMALI, R. *et al.* Citrate gel route for synthesis of dense pyrochlores. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 1116–1120, 3 out. 2011.

KEPIŃSKI, L.; ZAWADZKI, M.; MIŚTA, W. Hydrothermal synthesis of precursors of neodymium oxide nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 6, n. 12, p. 1327–1336, 1 dez. 2004.

KLOBES, B. *et al.* A general and Eu specific perspective on lattice dynamics in pyrochlore and defect fluorite (EuNd)ZrO. **physica status solidi (b)**, v. 252, n. 9, p. 1940–1645, 2015.

KÖHLER, H. On Abbe's Theory of Image Formation in the Microscope. **Optica Acta: International Journal of Optics**, v. 28, n. 12, p. 1691–1701, 1 dez. 1981.

KOJIĆ-PRODIĆ, B. A century of X-ray crystallography and 2014 international year of X-ray crystallography. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 19–32, 2 jun. 2015.

KONG, L. *et al.* $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15, p. 3273–3285, 1 dez. 2013.

KONG, L. *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Nd}_2\text{Sn}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_7$ pyrochlore ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, Part A, p. 651–657, 1 jan. 2014.

KOTESWARA RAO, K. *et al.* Preparation and characterization of bulk and nano particles of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel method. **Materials Letters**, v. 54, n. 2, p. 205–210, 1 maio 2002.

KUTTY, K. V. G. *et al.* Oxide ion conductivity in some substituted rare earth pyrochlores. **Solid State Ionics**, v. 80, n. 1, p. 99–110, 1 ago. 1995.

LANG, M. *et al.* Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore response to irradiation and pressure. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Radiation Effects in Insulators. v. 268, n. 19, p. 2951–2959, 1 out. 2010.

- LEAMY, H. J. Charge collection scanning electron microscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 6, p. R51–R80, jun. 1982.
- LEOPOLDO, C. DE J.; VECHIO, G. H. D. Nanotecnologia e suas aplicações: uma revisão quanto aos seus conceitos, potencial de uso, riscos e tendências. **Revista Interface Tecnológica**, v. 17, n. 2, p. 144–154, 18 dez. 2020.
- LILJA, J. *et al.* Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182–183, p. 555–563, 31 maio 2002.
- LIU, Z.-G.; OUYANG, J.-H.; ZHOU, Y. Heat capacities and derived thermodynamic functions of neodymium–gadolinium zirconates from 298.15 to 1050K. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, n. 1, p. 21–24, 5 maio 2009.
- LOK, R.; BUDAK, E.; YILMAZ, E. Structural characterization and electrical properties of Nd₂O₃ by sol–gel method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 4, p. 3111–3118, 1 fev. 2020.
- LUDVIGSSON, M.; LINDGREN, J.; TEGENFELDT, J. FTIR study of water in cast Nafion films. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 14, p. 2267–2271, 31 mar. 2000.
- LUTIQUE, S. *et al.* Low temperature heat capacity of Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 6, p. 955–965, 1 jun. 2003.
- MANGLA, O.; ROY, S. Monoclinic Zirconium Oxide Nanostructures Having Tunable Band Gap Synthesized under Extremely Non-Equilibrium Plasma Conditions. **Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 10, 2018.
- MARCONE, G. P. DE S. Nanotecnologia e nanociência: aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do Brasil. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 2, p. 1–1, 2015.
- MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, p. 1434–1446, 2012.
- MCCAULEY, R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 1, p. 290–294, 9 jul. 2008.
- MCMILLEN, C. *et al.* Hydrothermal Single-Crystal Growth of Lu₂O₃ and Lanthanide-Doped Lu₂O₃. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 10, p. 4386–4391, 5 out. 2011.
- MCMULLAN, D. Scanning electron microscopy 1928–1965. **Scanning**, v. 17, n. 3, p. 175–185, 1995.
- MIKRAJUDDIN, A.; KHAIRURRIJAL, K. Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course. **Jurnal Nanosains & Nanoteknologi**, v. 1, 1 jan. 2008.
- MIRANDA, M. A. R. **O limite de aplicação da Equação de Scherrer**. Tese (Doutorado em Física)—Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2017.

- MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M. The limit of application of the Scherrer equation. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 74, n. 1, p. 54–65, 1 jan. 2018.
- MOESSNER, R.; RAMIREZ, A. P. Geometrical frustration. **Physics Today**, v. 59, n. 2, p. 24–29, fev. 2006.
- NANDI, C. *et al.* Influence of synthesis atmosphere on the solid solubility of uranium at B-site of Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore. **Journal of Nuclear Materials**, v. 574, p. 154175, 1 fev. 2023.
- NISHIZAWA, H. *et al.* Crystallization and Transformation of Zirconia Under Hydrothermal Conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 7, p. 343–346, 1982.
- PAYNE, J. L.; TUCKER, M. G.; EVANS, I. R. From fluorite to pyrochlore: Characterisation of local and average structure of neodymium zirconate, Nd₂Zr₂O₇. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 205, p. 29–34, 1 set. 2013.
- PEGORARO, G. M. *et al.* Use of FTIR for preliminary analysis of the Conversion rate of oleic acid to ethyl oleate. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, v. 23, n. 2, p. 85–97, 19 out. 2022.
- PEGORARO, G. M. *et al.* Polyurethane and rare-earth materials: a review. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 9, n. 3, p. 15627–01e, 5 abr. 2023.
- PESKETT, J. M.; UNDERWOOD, F. A. Proving the Bragg Law. **American Journal of Physics**, v. 34, n. 11, p. 1067–1068, nov. 1966.
- PYDA, W.; HABERKO, K.; ŻUREK, Z. Zirconia stabilized with a mixture of the rare earth oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 10, n. 6, p. 453–459, 1 jan. 1992.
- QING, Q. *et al.* Irradiation response of Nd₂Zr₂O₇ under heavy ions irradiation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 2068–2073, 1 abr. 2018.
- RAMIREZ, A. P. Strongly Geometrically Frustrated Magnets. **Annual Review of Materials Science**, v. 24, n. 1, p. 453–480, 1994.
- RAMOS, L. P. *et al.* Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.
- REYES, G. B. D. LOS *et al.* Charge transfer state emission dynamics in blue-emitting functionalized silicon nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 44, p. 30125–30133, 5 nov. 2015.
- RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, n. 130, p. 0–0, 2011.
- SAAD, A. A.; MARTINEZ, C.; TRICE, R. W. Ablation performance of rare earth oxide (REO)-stabilized tetragonal and cubic zirconia coatings as a thermal protection system (TPS) for carbon/carbon composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 14, p. 6449–6460, 1 nov. 2023.

- SAGADEVAN, S.; PODDER, J.; DAS, I. Hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanoparticles and its characterization. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 6, p. 5622–5627, 1 jun. 2016.
- SALAVATI-NIASARI, M.; DADKHAH, M.; DAVAR, F. Pure cubic ZrO₂ nanoparticles by thermolysis of a new precursor. **Polyhedron**, v. 28, n. 14, p. 3005–3009, 23 set. 2009.
- SANKAR, J.; KUMAR, S. S. Synthesis of Rare Earth Based Pyrochlore Structured (A₂B₂O₇) Materials for Thermal Barrier Coatings (TBCs) -A Review. **Current Journal of Applied Science and Technology**, v. 21, p. 601, 18 fev. 2021.
- SANTOS, T. R. T. D. *et al.* Aplicação da nanotecnologia no tratamento de água: uma revisão. **Uningá Review**, v. 34, n. 2, p. 51–72, 20 jun. 2019.
- SARAVANAN, K. *et al.* Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172–173, p. 108–115, 1 ago. 2015.
- SCHÜTZ, M. B. *et al.* Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides. **International Materials Reviews**, v. 63, n. 6, p. 341–374, 18 ago. 2018.
- SHIMAMURA, K. *et al.* Thermophysical Properties of Rare-Earth-Stabilized Zirconia and Zirconate Pyrochlores as Surrogates for Actinide-Doped Zirconia. **International Journal of Thermophysics**, v. 28, n. 3, p. 1074–1084, 1 jun. 2007.
- SHLAFSTEIN, M.; HANNAH, E.; HAO, L. **Determining the Ethanol Concentrations in Ethyl Alcohol-Based Hand Sanitizers with Different Expiration Dates Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)**. ChemRxiv, 6 jul. 2021. Disponível em: <<https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/60e35b7df7373f9ea3455b89>>. Acesso em: 15 ago. 2023
- SOLOMON, S. *et al.* Preparation, Characterization, and Ionic Transport Properties of Nanoscale Ln₂Zr₂O₇ (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb) Energy Materials. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 1, p. 28–37, 1 jan. 2015.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Química Orgânica - Vol. 1: Volume 1**. 12^a edição ed. [s.l.] LTC, 2018.
- SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 6, p. 453–460, 1 jan. 2000.
- STICHERT, W.; SCHÜTH, F. Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 7, p. 2020–2026, 1 jul. 1998.
- SUPRIYA, S. Influence of rare earth coordinated elements in titanium-based pyrochlores and their dielectric phenomena. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 493, p. 215319, 15 out. 2023.
- SYNGE, E. H. XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 6, n. 35, p. 356–362, 1 ago. 1928.

- TOMKELSKI, M. L.; SCREMIN, G.; FAGAN, S. B. Ensino de Nanociência e Nanotecnologia: perspectivas manifestadas por professores da educação básica e superior. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 25, p. 665–683, 7 out. 2019.
- TONET, M. D.; LEONEL, A. A. Nanociência e Nanotecnologia: uma revisão bibliográfica acerca das contribuições e desafios para o ensino de Física. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 36, n. 2, p. 431–456, 2019.
- TONG, Y. *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln=La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1, p. 280–284, 6 out. 2008.
- TRUMP, B. A. *et al.* Universal geometric frustration in pyrochlores. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2619, 5 jul. 2018.
- VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, v. 13, n. 4, p. 40–44, 1 jul. 2000.
- WANG, J. D. *et al.* Thermal Conductivity of the New Candidate Materials for Thermal Barrier Coatings. **Key Engineering Materials**, v. 280–283, p. 1503–1506, 2005.
- WANG, Y. L. *et al.* Preparation and thermophysical properties of a novel dual-phase and single-phase rare-earth-zirconate high-entropy ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 938, p. 168551, 25 mar. 2023.
- WOOLFSON, M. M. The development of structural x-ray crystallography. **Physica Scripta**, v. 93, n. 3, p. 032501, jan. 2018.
- WU, J. *et al.* Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 3031–3035, 2002.
- XIAO, H. Y. *et al.* Zirconate pyrochlores under high pressure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 39, p. 12472–12477, 29 set. 2010.
- XIE, H.; WANG, L.; LUO, D. M. Vibrational Spectrum and XPS Contrastive Studies on Pyrochlore-Type Oxygen-Rich $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ and Oxygen-Defective $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Phases. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 34, n. 6, p. 1518–1523, 15 jun. 2014.
- YAKOUT, S. M.; HASSAN, H. S. Adsorption Characteristics of Sol Gel-Derived Zirconia for Cesium Ions from Aqueous Solutions. **Molecules**, v. 19, n. 7, p. 9160–9172, jul. 2014.
- YANO, K. *et al.* Applications of Fourier transform infrared spectroscopy, Fourier transform infrared microscopy and near-infrared spectroscopy to cancer research. **Journal of Spectroscopy**, v. 17, p. 315–321, 2003.
- YULIANI, H. *et al.* Analysis of structure and antimicrobial activity of CeO_2 and Nd_2O_3 nanoparticles. **Spektra: Jurnal Fisika dan Aplikasinya**, v. 4, n. 3, p. 105–112, 30 dez. 2019.
- ZHANG, A. *et al.* Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE=La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization. **Solid State Sciences**, v. 10, n. 1, p. 74–81, 1 jan. 2008.

ZHANG, Y. *et al.* Effects of non-stoichiometry on the mechanical properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Zr}_{2+x}\text{O}_{7+x/2}$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) ceramics. **Materials Letters**, v. 136, p. 157–159, 1 dez. 2014.

ZHAO, X. *et al.* Effect of Phase Structure Evolution on Thermal Expansion and Toughness of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) Ceramics. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 2, p. 192–197, 1 fev. 2017.

ZHOU, W. *et al.* Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Em: ZHOU, W.; WANG, Z. L. (Eds.). **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**. New York, NY: Springer, 2007. p. 1–40.

ZINATLOO-AJABSHIR, S. *et al.* Facile preparation of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-ZrO}_2$ nanocomposites as an effective photocatalyst via a new route. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 315–323, mar. 2017.

ZINATLOO-AJABSHIR, S. *et al.* Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 767, p. 1164–1185, 30 out. 2018.

ZINATLOO-AJABSHIR, S. *et al.* Effect of zirconia on improving NO_x reduction efficiency of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanostructure fabricated by a new, facile and green sonochemical approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, p. 105376, 1 mar. 2021.

ZINATLOO-AJABSHIR, S.; GHASEMIAN, N.; SALAVATI-NIASARI, M. Green synthesis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$) ceramic nanostructures using extract of green tea via a facile route and their efficient application on propane-selective catalytic reduction of NO_x process. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 66–73, 1 jan. 2020.

ZINATLOO-AJABSHIR, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Photo-catalytic degradation of erythrosine and eriochrome black T dyes using $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanostructures prepared by a modified Pechini approach. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 77–85, 31 maio 2017.

ZOZ, E. I.; YAKOVENKO, N. G.; NIKOLAENKO, A. A. Solid-Solutions of the System $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. **Inorganic Materials**, v. 15, n. 2, p. 245–247, 1979.

ZUNIGA, J. P. *et al.* Size, structure, and luminescence of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles by molten salt synthesis. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 19, p. 12411–12423, 1 out. 2019.

APÊNDICE – A

QUADRO 12 – Condições relatadas na literatura para síntese de Nd₂Zr₂O₇ na estrutura pirocloro.

Referencia	pH	Tt/P	Tt/C	Prec.	[Nd ³⁺ Zr ⁴⁺]	Notas
(FINKELDEI <i>et al.</i> , 2020)	NR	T _{amb}	Etapa 1: 600 °C por 2h. Etapa 2: 1450 °C por 10h em pressão de MPa 707.	ZrOCl ₂ Nd(NO ₃) ₃	e 0,1 mol L ⁻¹ , aquosa.	Calцинаção em atmosfera redutora (95% Ar + 5% H ₂)
(GUO; ZHANG; YE, 2014)	12	T _{amb}	800°C por 5h.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, nítrica.	-
(KALIYAPER UMAL <i>et al.</i> , 2018)	11	T _{amb}	800 – 1300 °C, por 2h em cada temperatura em intervalos de 100 °C.	ZrOCl ₂ Nd(NO ₃) ₃	e NR, aquosa.	-
(KLOBES <i>et al.</i> , 2015)	NR	T _{amb}	Etapa 1: 600 °C por 2h. Etapa 2: 1500 °C por 5h.	ZrOCl ₂ Nd(NO ₃) ₃	e 0,1 mol L ⁻¹ , aquosa.	-
(KONG <i>et al.</i> , 2013)	8 – 8,3	45 °C por 3h.	Etapa 1: 800 °C por 4h. Etapa 2: 1200 – 1400 °C, por 50h em cada temperatura em intervalos de 100 °C em pressão de 2,0-2,5 MPa.	ZEC Nd(NO ₃) ₃	e 0,083 mol L ⁻¹ , aquosa.	Manteve o sistema em agitação por 2h T _{amb} após adição de NH ₄ OH
(FABRICHNA YA <i>et al.</i> , 2011)	9	60°C por 1-2h.	1600 °C por 100 °C ou 1200 °C por 350. Ambos casos foram sinterização, mas não relatou a pressão utilizada.	Zr(CH ₃ COO) ₄ Nd(NO ₃) ₃	e NR, acética.	-
(LIU; OUYANG; ZHOU, 2009)	NR	T _{amb}	Etapa 1: 800 °C por 5h em pressão de 280 MPa. Etapa 2: 1600 °C por 10h em pressão de 280 MPa.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, nítrica.	-
(LUTIQUE <i>et al.</i> , 2003)	11	T _{amb}	1700 °C por 72.	ZrOCl ₂ Nd(NO ₃) ₃	e NR, aquosa.	-
(PAYNE; TUCKER; EVANS, 2013)	NR	T _{amb}	800 °C por 16h, 800 °C por 300h e 1000 °C por 300h.	ZrOCl ₂ Nd(NO ₃) ₃	e NR, aquosa.	Manteve o sistema em agitação por várias horas em T _{amb} após adição de NH ₄ OH
(SOLOMON <i>et al.</i> , 2015)	NR	T _{amb}	Etapa 1: 700°C por sem relatar tempo. Etapa 2: 1325 °C por 2h em pressão de 100 MPa.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, aquosa.	-
(WU <i>et al.</i> , 2002)	NR	T _{amb}	1600 °C por 24h.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, aquosa.	-
(ZHANG <i>et al.</i> , 2014)	>12	T _{amb}	800 °C por 5 h.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, nítrica.	-
(ZHAO <i>et al.</i> , 2017)	>12	T _{amb}	900 °C por 5 h.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, nítrica.	-
(KUTTY <i>et al.</i> , 1995)	NR	T _{amb}	Etapa 1: 1200 °C por 8h. Etapa 2: 1400 °C por 10h. Foi sinterização, mas não relatou a pressão utilizada.	ZrOCl ₂ e Nd ₂ O ₃	NR, nítrica.	-

Legenda e observações:

pH: pH da solução após adição do hidróxido de amônio.

Tt/P: Temperatura da precipitação e tempo de tratamento térmico do precipitado na solução.

Tt/C: Temperatura e tempo na calcinação para obtenção do Nd₂Zr₂O₇ na estrutura pirocloro. Trabalhos que também produziram *pellets* ou calcinaram em mais de uma etapa, mas não relataram a temperatura da formação tiveram explicitadas todas calcinações realizadas, inclusive a calcinação do processo sinterização, com a determina pressão utilizada.

Prec.: Precursores.

[Nd³⁺Zr⁴⁺]: Concentração de íons Nd³⁺e Zr⁴⁺ na solução. O termo *aquosa* se referenciará que a solução possuía apenas água como solvente, o termo *nítrica* se referenciará que o solvente era uma solução de ácido nítrico e o termo *acética* se referenciará que o solvente era uma solução de ácido nítrico

NR: Não relata.

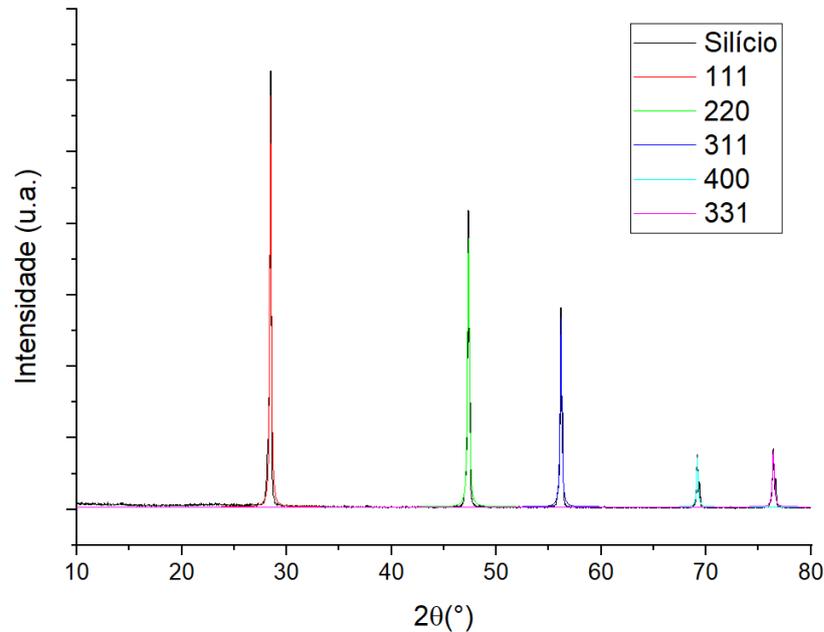
T_{amb}: Temperatura ambiente. Trabalhos classificados desta forma em Tt/P não apresentaram tratamento térmico.

ZEC: Bis(dietilcitrato)driproxóxido de zircônio(IV).

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

APÊNDICE – B

FIGURA 61 – DIFRATOGRAMA DO PADRÃO DE SILÍCIO E SUA DECONVOLUÇÃO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

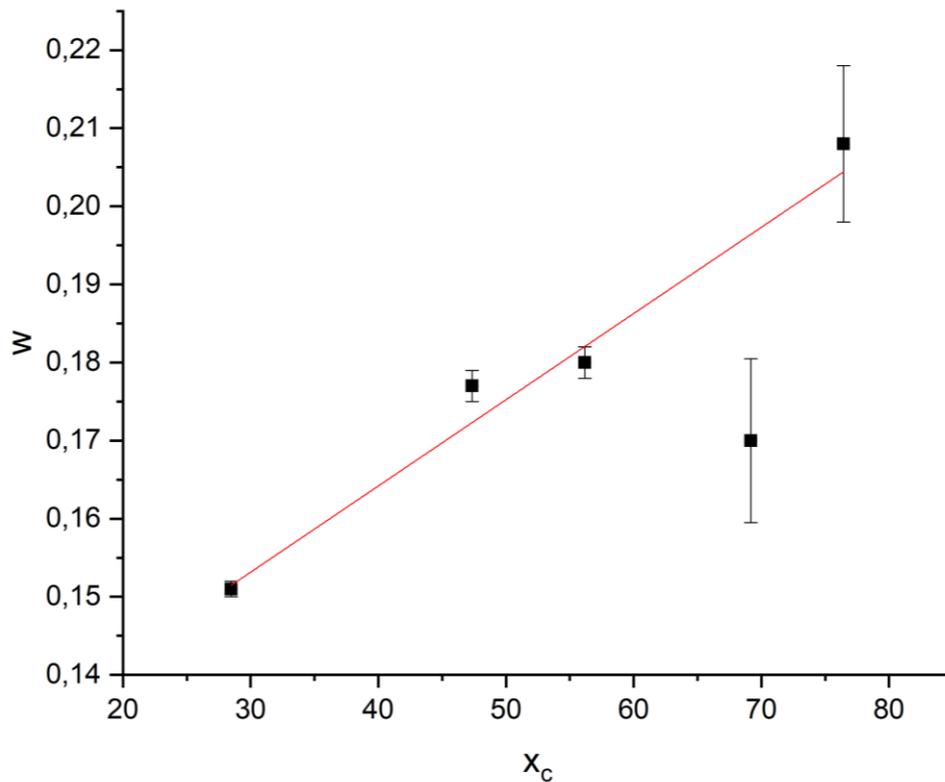
QUADRO 13 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para cada curva gaussiana deconvoluída para o padrão de silício.

Parâmetro	111	220	311	400	331
y_0	$35,350 \pm 0,957$	$35,350 \pm 0,957$	$35,350 \pm 0,957$	$35,350 \pm 0,957$	$35,350 \pm 0,957$
x_c	$28,474 \pm 0,001$	$47,344 \pm 0,001$	$56,171 \pm 0,001$	$69,181 \pm 0,004$	$76,429 \pm 0,003$
w	$0,151 \pm 0,001$	$0,177 \pm 0,002$	$0,180 \pm 0,002$	$0,170 \pm 0,0105$	$0,208 \pm 0,010$
A	$1463,582 \pm 7,558$	$1165,924 \pm 8,170$	$751,276 \pm 8,260$	$183,313 \pm 8,023$	$257,937 \pm 8,870$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com os valores de w para cada um dos picos, plota-se os valores em um gráfico em função de x_c . Executando-se a regressão linear, obterá uma equação que correlacionará o w para qualquer x_c , podendo-se descobrir o alargamento respectivo para cada região do difratograma. Tal gráfico e equação estão dispostos na figura 62 e a equação X.

FIGURA 62 – W EM FUNÇÃO DE x_c PARA OS PICOS DO DIFRATOGRAMA DO PADRÃO DE SILÍCIO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

$$w = x_c(0,0011 \pm 0,0001) + (0,1200 \pm 0,0055) \quad \text{Equação X}$$

Visto que o valor de x_c poderá, nas condições estudadas, variar de 5 a 85, nota-se que a influência deste termo da equação é menor do que a do termo independente. Por tais razões, irá se considerar, para fins de ajustes, apenas o valor do termo independente da Equação X.

APÊNDICE – C

**PARÂMETROS PARA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO**

QUADRO 14 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1709 cm^{-1} das misturas de oleato de etila e ácido oleico para curva de calibração.

Parâmetro	Quantidade de oleato de etila										
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
y_0	103,35593 ± 0,03784	100,91181 ± 0,01287	101,24777 ± 0,01563	101,53538 ± 0,01335	101,71752 ± 0,01356	101,9346 ± 0,01291	102,05008 ± 0,01296	102,18832 ± 0,01533	102,31872 ± 0,01551	102,421 ± 0,01683	-
x_c	1708,73825 ± 0,06514	1709,37127 ± 0,02354	1709,61786 ± 0,03018	1709,80143 ± 0,02741	1709,95231 ± 0,02996	1710,18743 ± 0,03285	1710,28647 ± 0,03592	1710,63824 ± 0,06596	1710,74987 ± 0,08459	1710,93686 ± 0,14177	-
W	25,34679 ± 0,20008	23,59667 ± 0,07746	23,20079 ± 0,09928	22,38537 ± 0,0901	21,86252 ± 0,09845	20,99646 ± 0,10789	20,55887 ± 0,11796	20,14154 ± 0,21663	19,99752 ± 0,27785	20,50125 ± 0,46539	-
A	-1767,54267 ± 10,69018	-1671,24085 ± 4,59816	-1541,70804 ± 5,49658	-1377,06669 ± 4,63323	-1237,52293 ± 4,66712	-1013,40727 ± 4,37214	-900,79637 ± 4,34305	-568,34836 ± 5,18848	-444,68592 ± 5,26395	-302,81993 ± 5,93042	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 15 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico em 1739 cm^{-1} das misturas de oleato de etila e ácido oleico para curva de calibração.

Parâmetro	Quantidade de oleato de etila										
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
y_0	-	100,91181 ± 0,01287	101,24777 ± 0,01563	101,53538 ± 0,01335	101,71752 ± 0,01356	101,9346 ± 0,01291	102,05008 ± 0,01296	102,18832 ± 0,01533	102,31872 ± 0,01551	102,421 ± 0,01683	107,26285 ± 0,04183
x_c	-	1739,66582 ± 0,19496	1739,49016 ± 0,09899	1739,34377 ± 0,0567	1739,21366 ± 0,04598	1738,99457 ± 0,03422	1738,90148 ± 0,03126	1738,54868 ± 0,03013	1738,45568 ± 0,02864	1738,3197 ± 0,02932	1738,3568 ± 0,06323
W	-	15,37427 ± 0,64664	14,77644 ± 0,32768	15,26654 ± 0,18761	15,4877 ± 0,1521	15,81962 ± 0,11309	15,98697 ± 0,10323	16,24662 ± 0,09967	16,37935 ± 0,09479	16,48004 ± 0,09735	18,86262 ± 0,19011
A	-	-100,89222 ± 3,63056	-227,24627 ± 4,28702	-358,79445 ± 3,75542	-461,81309 ± 3,86467	-615,06157 ± 3,74712	-688,84234 ± 3,78773	-876,3275 ± 4,62073	-947,57744 ± 4,72827	-1020,96229 ± 5,27764	-1347,37897 ± 10,19309

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

APÊNDICE – D
PARÂMETROS PARA TAXA DE CONVERSÃO
CAT-18-60°C

QUADRO 16 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1709 cm^{-1} dos ensaios Cat-18-60°C.

Parâmetro	Cat-18-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$100,12329 \pm 0,018$	$102,71415 \pm 0,02065$	$96,60722 \pm 0,0189$
x_c	$1710,40912 \pm 0,17757$	$1709,60499 \pm 0,30044$	$1708,73635 \pm 0,22013$
W	$36,86212 \pm 0,79668$	$37,98174 \pm 1,02882$	$33,49768 \pm 0,82629$
A	$-168,87602 \pm 5,22164$	$-397,60524 \pm 20,20078$	$-249,43432 \pm 11,70013$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 17 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1739 cm^{-1} dos ensaios Cat-18-60°C.

Parâmetro	Cat-18-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$100,12329 \pm 0,018$	$102,71415 \pm 0,02065$	$96,60722 \pm 0,0189$
x_c	$1735,23061 \pm 0,44402$	$1734,32221 \pm 1,10712$	$1733,55882 \pm 0,88676$
W	$20,14082 \pm 1,68851$	$41,44576 \pm 2,27212$	$46,7452 \pm 1,76788$
A	$-18,89334 \pm 2,29062$	$-140,46029 \pm 18,17726$	$-160,69962 \pm 13,19073$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

CAT-20-60°C

QUADRO 18 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1709 cm^{-1} dos ensaios Cat-20-60°C.

Parâmetro	Cat-20-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$97,00444 \pm 0,02007$	$97,82028 \pm 0,01344$	$96,75653 \pm 0,01532$
x_c	$1709,65251 \pm 0,11729$	$1708,56396 \pm 0,13818$	$1709,09375 \pm 0,15609$
W	$38,29254 \pm 0,59938$	$33,98054 \pm 0,47325$	$33,88295 \pm 0,40732$
A	$-264,50531 \pm 6,34254$	$-314,22856 \pm 6,38443$	$-351,29114 \pm 6,50616$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 19 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1739 cm^{-1} dos ensaios Cat-20-60°C.

Parâmetro	Cat-20-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$97,00444 \pm 0,02007$	$97,82028 \pm 0,01344$	$96,75653 \pm 0,01532$
x_c	$1736,35259 \pm 0,29651$	$1735,68882 \pm 0,38666$	$1736,14404 \pm 0,4317$
W	$23,75215 \pm 1,07541$	$35,56402 \pm 1,07256$	$36,10173 \pm 1,14658$
A	$-38,93946 \pm 2,64762$	$-127,26738 \pm 6,34967$	$-146,67764 \pm 7,02695$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

B-18-60°C

QUADRO 20 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1709 cm^{-1} dos ensaios B-18-60°C.

Parâmetro	B-18-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$97,83694 \pm 0,03286$	$102,89361 \pm 0,04182$	$95,50447 \pm 0,01712$
x_c	$1709,13637 \pm 0,69678$	$1709,22473 \pm 0,71607$	$1708,64996 \pm 0,19588$
W	$41,72281 \pm 3,03512$	$39,78576 \pm 2,22606$	$34,11052 \pm 0,73894$
A	$-202,38338 \pm 22,29999$	$-416,94375 \pm 49,78181$	$-279,83879 \pm 11,35582$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 21 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1739 cm^{-1} dos ensaios B-18-60°C.

Parâmetro	B-18-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$97,83694 \pm 0,03286$	$102,89361 \pm 0,04182$	$95,50447 \pm 0,01712$
x_c	$1735,79659 \pm 1,64084$	$1733,49261 \pm 3,00779$	$1733,64522 \pm 0,79302$
W	$25,76326 \pm 5,76079$	$47,96083 \pm 4,83002$	$45,828 \pm 1,59312$
A	$-28,95745 \pm 11,09743$	$-168,40773 \pm 48,74768$	$-161,38678 \pm 12,21182$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

B-20-60°C

QUADRO 22 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1709 cm^{-1} dos ensaios B-20-60°C.

Parâmetro	B-20-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$97,55049 \pm 0,01878$	$91,97312 \pm 0,55503$	$96,65 \pm 0,1946$
x_c	$1708,31133 \pm 0,25958$	$1707,94367 \pm 0,12957$	$1712,22015 \pm 1,68667$
W	$36,6422 \pm 1,16228$	$30,6415 \pm 0,57134$	$37,20575 \pm 5,34539$
A	$-294,06004 \pm 13,04971$	$-298,13187 \pm 9,35096$	$-699,44079 \pm 163,75625$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

QUADRO 23 – Parâmetros y_0 , x_c , w e A para as gaussianas referente ao pico 1739 cm^{-1} dos ensaios B-20-60°C.

Parâmetro	B-20-60°C		
	30 min	60 min	90 min
y_0	$97,55049 \pm 0,01878$	$91,97312 \pm 0,55503$	$96,65 \pm 0,1946$
x_c	$1736,90376 \pm 0,60704$	$1735,17823 \pm 0,42174$	$1738,6194 \pm 3,16721$
W	$29,15244 \pm 1,84915$	$42,89088 \pm 1,28705$	$37,21093 \pm 7,50647$
A	$-80,79823 \pm 7,85449$	$-216,59097 \pm 10,93194$	$-376,83618 \pm 147,84401$

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).