

SUBMETIDO 21/07/2022

APROVADO 14/09/2022

PUBLICADO ON-LINE 19/09/2022

PUBLICADO 10/07/2024

EDITORES ASSOCIADOS

Hugo Plínio de Andrade Alves e
Mariana Amorim Fraga

 Giovanni Miraveti Carriello ^{[1]*}

 Guilherme Manassés Pegoraro ^[2]

 Lucas Repecka Alves ^[3]

 Giovanni Pimenta Mambrini ^[4]

[1] giovannimiraveti@estudante.ufscar.br

[2] guilherme.pegoraro@estudante.ufscar.br

[3] lucasrepecka@estudante.ufscar.br

Universidade Federal de São
Carlos (UFSCar), Brasil

[4] gpmambrini@ufscar.br

Departamento de Física, Química e
Matemática, Universidade Federal de São
Carlos (UFSCar), Brasil

DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-0306a2022id7107>

ARTIGO ORIGINAL

Pirocloros em Ciência dos Materiais: uma revisão dos trabalhos disponíveis na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações

RESUMO: Com os recentes avanços das pesquisas da área de Ciência dos Materiais, materiais com estruturas do tipo pirocloro vêm sendo investigados e indicados como vantajosos para diversas aplicações, como a utilização como catalisadores, supercondutores ou revestimento térmico. Com esse avanço, levanta-se a dúvida sobre como as pesquisas de pós-graduação no Brasil estão investigando essa temática. Para tal, o presente trabalho relata uma revisão bibliográfica executada na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD), que buscou os trabalhos que abordam estruturas do tipo pirocloro. Constatou-se, após o término da revisão, que tais estruturas aparecem em trabalhos das áreas de Geologia e de Ciência dos Materiais, sendo que, dentro da área de Ciência dos Materiais, somente após 2007 essas estruturas foram pesquisadas como o cerne do trabalho. Ainda se constatou uma predominância de pesquisas envolvendo estruturas do tipo pirocloro com elementos terras raras, o que pode ser benéfico para o Brasil, visto que uma das maiores reservas mundiais do minério do qual esses elementos são extraídos está em solo brasileiro. Ademais, constatou-se também uma falta de diversidade nos trabalhos sobre síntese de pirocloros, os quais se limitam à reação do estado sólido ou à reação combustão.

Palavras-chave: Ciência dos Materiais; pirocloro; revisão bibliográfica; Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD).

Pyrochlores in Materials Science: a review of the works available in the Brazilian Digital Library of Theses and Dissertations

ABSTRACT: With recent advances in research in Materials Science, materials with pyrochlore-type structures have been investigated and indicated as

*Autor para correspondência.

advantageous for various applications, such as use as catalysts, superconductors, or thermal coating. With this advance, the question arises as to how postgraduate research in Brazil is investigating this issue. To this end, the present work reports a bibliographic review carried out in the Brazilian Digital Library of Theses and Dissertations (BDTD), which sought works addressing pyrochlore-type structures. It was found after the end of the review that such structures appear in works in the areas of Geology and Materials Science and, within the area of Materials Science, only after 2007 these structures were researched as the core of the work. There was still a predominance of research involving pyrochlore-type structures with rare earth elements, which can be beneficial for Brazil since one of the largest world reserves of the ore from which these elements are extracted is in Brazilian soil. Furthermore, there was also a lack of diversity in the works about synthesis of pyrochlores, which are limited to the solid state reaction or combustion reaction.

Keywords: *bibliographic review; Materials Science; pyrochlore; Brazilian Digital Library of Theses and Dissertations (BDTD).*

1 Introdução

Os pirocloros são, conforme Hogarth (1977) e Reis Junior (2009), um grupo de estruturas com fórmula geral de $A_{2-m}B_2O_6\phi_{1-n} \cdot pH_2O$, sendo o átomo A um elemento com valência 1+, 2+ ou 3+, B um elemento com valência 3+, 4+, 5+ ou 6+ e ϕ sendo O, OH ou F. O valor de m pode variar de 0 até 2, o de n pode variar de 0 até 1 e p varia entre 0 e 1. Por exemplo, o titanato de térbio, relatado por Gardner *et al.* (2001), possui fórmula $Tb_2Ti_2O_7$: comparando-o com a fórmula geral dos pirocloros, percebe-se que $A = Tb^{3+}$, $m = 0$, $B = Ti^{4+}$, $n = 0$, $\phi = O$ e $p = 0$.

A descoberta da estrutura pirocloro ocorreu em 1930, mas foi só a partir de 1953 que essa estrutura começou a receber atenção de pesquisadores, devido a descobertas de suas propriedades ferroelétricas (McCauley, 1980). Em pesquisas mais recentes da Ciência dos Materiais e áreas correlatas, outras estruturas piroclóricas apresentam características interessantes, como a supercondutividade do $Cd_2Re_2O_7$ (Hiroi *et al.*, 2018; Matsubayashi *et al.*, 2018), a coexistência de propriedades metálicas e não metálicas no $Lu_2Rh_2O_7$ (Hallas *et al.*, 2019), a criticidade ferromagnética do $Lu_2V_2O_7$ (Su *et al.*, 2019) e inclusive a possível existência de partículas com monopolos magnéticos na estrutura piroclórica $Dy_2Ti_2O_7$ (Morris *et al.*, 2009).

Mandal e Tyagi (2010) e Jitta *et al.* (2015) destacam que tais propriedades podem fazer com que materiais com esse tipo de estrutura apresentem um potencial tecnológico para uma diversidade de aplicações, tal como a condutividade iônica, fotocatalise, armazenamento de lixo nuclear e aplicações relacionadas à luminescência. Outras potenciais aplicações podem ser encontradas na literatura, como em Li *et al.* (2019), Bansal e Zhu (2007), Wu *et al.* (2022) e Sankar e Kumar (2021), que afirmam que os pirocloros à base de terras raras podem ser utilizados como barreira térmica. Shang *et al.* (2019) afirmam que iridatos de terras raras podem ser utilizados para catalisar a oxidação em água ácida. Martínez-Coronado *et al.* (2011) e Anantharaman e Dasari (2021) discorrem acerca da potencialidade que estruturas do tipo pirocloros têm de serem utilizadas em células combustíveis, com Rajakumaran *et al.* (2021) relatando que nanopartículas de $Pr_2Sn_2O_7$ podem ser aplicadas para a detecção de fármacos em amostras biológicas e

Kaviyarasu *et al.* (2020) indicando, após ensaios experimentais, que o $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pode ser aplicado para a degradação da rodamina-B, um corante.

Todavia, todos os autores supracitados são estrangeiros. Soares (2018) diz que o Brasil possui uma carência de instituições de pesquisas que foquem em pesquisas aplicadas, visto que a maior parte tenta apenas solucionar problemas da própria academia, desvinculando-se das necessidades e potencialidades reais da sociedade brasileira.

Tendo em vista esses pontos, o presente artigo tem como objetivo investigar e compreender, através de uma revisão bibliográfica das dissertações e teses de programas de pós-graduação, como as estruturas do pirocloro vêm sendo pesquisadas no Brasil, com um enfoque na área de Ciência dos Materiais. Com esse fim, no restante deste trabalho, os autores explicam a metodologia utilizada (seção 2), que se baseou na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações para o levantamento dos trabalhos, categorizando-os, primeiramente, quanto à grande área, para selecionar aqueles que se enquadravam em Ciência dos Materiais (seção 3). Posteriormente (seção 4), analisou-se o tipo da abordagem do trabalho e, subsequentemente, com pirocloros como temáticas centrais foram analisados quanto ao enfoque da pesquisa (se o trabalho era de cunho teórico, de caracterização ou de síntese de pirocloro). Por fim, na seção 5, apresentam-se as considerações finais deste artigo.

2 Metodologia

O levantamento das dissertações e teses para a revisão bibliográfica foi executado na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD), do Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia (IBICT). Utilizou-se uma metodologia adaptada de Alves *et al.* (2021), a qual consiste em inserir como operador booleano na opção de busca avançada da BDTD os termos principais do assunto investigado em português e inglês. Na presente pesquisa, utilizaram-se os buscadores booleanos “Pyrochlore OR Pirocloro OR Pyrochlores OR Pirocloros”, sem as aspas. Para tal, acessou-se o link <https://bdtb.ibict.br/vufind/Search/Advanced> e, no campo de busca avançada, colocou-se o buscador booleano anteriormente citado e realizou-se a busca. A pesquisa ocorreu em maio de 2022, não sendo delimitada nenhuma faixa de tempo para a busca. Dessa forma, qualquer dissertação ou tese que estivesse disponível na BDTD poderia aparecer nos resultados, independente da data da defesa.

Posteriormente, analisaram-se todos os trabalhos, desconsiderou-se uma cópia dos resultados que retornaram de forma duplicada, criaram-se categorias e subcategorias para melhor organização. Tais categorias foram criadas tendo como base os apontamentos de Carlomagno e Rocha (2016), os quais dizem 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 sobre 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).

3 Resultados e discussão

Ao total, obtiveram-se 56 trabalhos, já desconsiderando aqueles que apareceram em duplicata na plataforma e somando todas as dissertações e teses. Em um primeiro momento, classificaram-se os trabalhos quanto à sua área. Para isso, criaram-se duas categorias: a de Geologia e a de Ciência dos Materiais. Os critérios de cada uma delas, seguindo os apontamentos de Carlomagno e Rocha (2016), e as quantidades de trabalhos classificados em cada uma delas podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 ▶

Dados obtidos após o levantamento das dissertações e teses, classificadas quanto à área.
Fonte: dados da pesquisa

Categoria (Área)	Critério	Total de trabalhos encontrados (dissertações e teses)
Geologia	Trabalhos com enfoque nos minérios e suas características geoquímicas, sendo os minérios analisados <i>in situ</i> ou não.	27
Ciência dos Materiais	Trabalhos que investigam um material, em níveis experimentais ou por modelagem teórica, não contemplando aqui trabalhos envolvendo minérios.	29
	Total	56

Conforme Blattmann e Santos (2009), a BDTD é uma iniciativa que tenta viabilizar a divulgação, em um único lugar, das dissertações e teses encontradas nos repositórios institucionais das universidades em que esses trabalhos são produzidos. Segundo Dias e Carvalho-Segundo (2021), atualmente a BDTD agrega mais de meio milhão de dissertações e teses, oriundas de mais de 100 instituições brasileiras de pós-graduação. Todavia, como Braga, Gomes e Cardoso (2019) ressaltam, é necessária uma parceria entre a instituição de ensino onde a pesquisa ocorreu e o IBICT para que uma eficaz divulgação dos trabalhos na plataforma possa ocorrer. Assim sendo, o valor de 56, disposto na Tabela 1, se refere apenas aos trabalhos disponíveis naquela plataforma quando o levantamento foi realizado (abril de 2022); esse valor pode variar caso a pesquisa seja refeita em tempos posteriores, seja por novos trabalhos sendo desenvolvidos ou por trabalhos já realizados em instituições de ensino, mas que ainda não tinham sido indexados na plataforma até abril de 2022.

Ademais, ao observar a Tabela 1, nota-se que as quantidades totais de trabalhos (nas duas áreas) são próximas. Os trabalhos classificados em Geologia, em suma, abordam estudos geológicos de minerais em regiões localizadas na América do Sul, onde alguns minerais naturalmente encontrados possuem em sua composição estruturas do tipo pirocloro, como pode ser visto, por exemplo, nos trabalhos de Imbernon (1993) – que inclusive é o trabalho mais antigo encontrado na presente revisão –, Rojas (2005), Giovannini (2017) e Manfredi (2019).

Os trabalhos classificados na área de Ciência dos Materiais podem ser categorizados tendo como critério a forma como o pirocloro é abordado – se como tema central ou como tema secundário. Em síntese, notaram-se nos trabalhos analisados dois tipos de abordagens quanto aos pirocloros, os quais estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 ▶

Classificação dos trabalhos da área de Ciência dos Materiais quanto à abordagem do pirocloro.
Fonte: dados da pesquisa

Categoria (Abordagem)	Critério	Total de trabalhos encontrados (dissertações e teses)
Central	O eixo principal do trabalho é alguma estrutura do tipo pirocloro.	13
Secundário	O eixo principal do trabalho não é uma estrutura do tipo pirocloro, porém em seu desenvolvimento esse tipo de estrutura é abordado.	16
Total		29

Uma semelhança entre 14 dos 16 trabalhos classificados como secundários (Badillo, 2011; Dias, 2013; Droescher, 2009; Felix, 2009; Lima, 2011; Martel, 1991; Mazon, 1997; Nahime, 2016; Paris, 2000, 2005; Queiroz, 2009; Reis, 2009; Rodrigues, 2009; Sousa, 2014) é que a estrutura do pirocloro é vista como algo indesejável na estrutura do principal material investigado nas respectivas pesquisas. A maioria dos trabalhos envolvia algum material cerâmico à base de chumbo como principal objeto de estudo.

Os outros dois trabalhos classificados como secundários foram os de Lopes (2016) e de Stancioli (2018). Em ambos, foram estudados os spins de gelo, também chamados de gelo de spin, em estruturas sólidas. Ambos os autores concordam que estruturas piroclóricas de lantanídeos tendem a apresentar spins de gelo, os quais podem ser entendidos utilizando um tetraedro e o modelo de Ising. Nessa situação, o tetraedro com átomos em seus vértices estaria ligado pelo próprio vértice com outros tetraedros. Nessa estrutura, haveria o caso de spin de gelo quando dois spins de átomos do tetraedro estivessem no sentido da direção central do tetraedro, enquanto os spins dos outros dois átomos estariam em direções opostas ao centro do tetraedro. Essa regra é, conforme os autores citados, conhecida como regra do gelo ou regra *two-in two-out*.

Embora os números de trabalhos com pirocloros como temática central e secundária sejam próximos, como visto na Tabela 2, a sua distribuição ao longo dos anos não foi homogênea, como pode ser visto na Figura 1, que mostra a quantidade desses trabalhos em função do tempo.

Figura 1 ▶

Classificação dos trabalhos da área de Ciência dos Materiais quanto à abordagem do pirocloro em função dos anos.
Fonte: dados da pesquisa

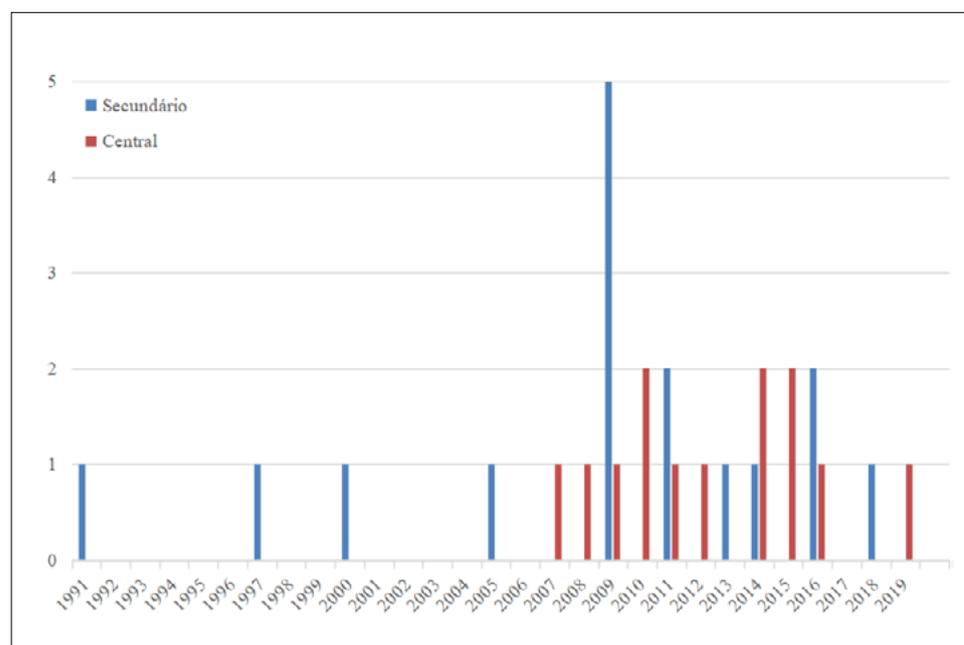


Tabela 3 ▼

Dados obtidos após o levantamento das dissertações e teses, classificadas quanto ao enfoque.

Fonte: dados da pesquisa

A Figura 1 revela que houve, a partir de 2007, uma constância em trabalhos com pirocloros como temática central, o que vai ao encontro do que Trump *et al.* (2018) dizem: que nos últimos anos as pesquisas envolvendo pirocloro aumentaram, principalmente por causa das aplicações que esses materiais podem ter devido às suas diversas propriedades, tais como as ferroelétricas, magnéticas, catalíticas, luminescentes, entre outras.

Pode-se classificar os trabalhos que possuíam a estrutura pirocloro como eixo central em três categorias, quanto ao enfoque do trabalho. Tais categorias, assim como a descrição dos critérios, estão dispostas na Tabela 3. Percebe-se que houve predominância dos trabalhos que investigaram as características de pirocloros, seguidos por trabalhos de sínteses.

Categoria (Enfoque)	Critério	Total de trabalhos encontrados (dissertações e teses)
Teórico	O trabalho não apresenta parte experimental, limitando-se a simulações e modelagens teóricas que envolvem estruturas piroclóricas ou a propriedades de estruturas de pirocloros.	1
Caracterização	O trabalho investiga experimentalmente a propriedade e características de algum pirocloro, todavia não há investigação quanto ao método de síntese do material. Pode-se apresentar o relato de síntese no trabalho, porém o processo de síntese em si não é explorado.	7
Síntese	O trabalho investiga experimentalmente a síntese de um pirocloro, não se limitando apenas a reproduzir uma rota de síntese da literatura. Os trabalhos aqui apresentam também estudos da caracterização do material, porém o fato de o trabalho ter investigado a síntese fez com que ele fosse classificado nesta categoria e não na categoria de caracterização.	5
Total		13

No Quadro 1 há a referência dos trabalhos, o(s) pirocloro(s) estudado(s) e a sua classificação quanto ao enfoque.

Quadro 1 ►

Trabalhos que tiveram pirocloros como sua abordagem central, separados por classificação do enfoque e o(s) pirocloro(s) estudado(s).

Fonte: dados da pesquisa

Categoria (Enfoque)	Referência	Pirocloro(s) estudado(s)
Teórico	Santos (2008)	Não há
Caracterização	Reis Junior (2009)	$H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$, com $x = 0,00, 0,20, 0,33, 0,50, 0,57, 0,80$ e $1,00$
Caracterização	Portela (2010)	$Gd_{2-x}Y_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0$ e $2,0$
Caracterização	Marques (2010)	$Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$, com $x = 0,0, 0,1, 0,2, 1,0$ e $2,0$
Caracterização	Silva (2012)	$Bi_2Sn_2O_7$
Caracterização	Marques (2014)	$Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M = Y$ ou Ho e $x = 0,00, 0,20, 0,33, 0,50, 0,57, 0,80$ e $1,00$
Caracterização	Ramón (2015)	$Gd_{2-x}Y_xTi_2O_7$, com $x = 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,7$ e 1 .
Caracterização	Ishida (2019)	$Sm_2Ti_2O_7$ e $Nd_2Ti_2O_7$
Síntese	Silva (2007)	$Bi_{1,5}ZnNb_{1,5}O_7$
Síntese	Lopes (2011)	$Ln_2Ce_2O_7$, com $Ln = La, Nd$ ou Th
Síntese	Alves (2014)	$(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$, com $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,66, 0,7, 0,8, 0,9$ e $1,0$
Síntese	Bezerra (2015)	$Pr_2Sn_2O_7$
Síntese	Ramon (2016)	$La_2Zr_2O_7$ dopado com Ni, Co e $Ru, La_2Ce_2O_7$ e $La_2Sn_2O_7$ dopados com Ce e Sn , respectivamente

Analisando o Quadro 1, nota-se que, com base na fórmula geral dos pirocloros – $A_{2-m}B_2O_6\phi_{1-n}\cdot pH_2O$ –, a maior parte dos trabalhos estudaram materiais com $p = 0$, $\phi = 0$ e $n = 0$, sendo as únicas exceções os trabalhos realizados por Reis Junior (2009) e por Santos (2008), este último categorizado como teórico. Outra observação é que 38% dos trabalhos – os de Reis Junior (2009), Marques (2010, 2014), Silva (2007) e Alves (2014) – investigaram estruturas piroclóricas em um material no qual a posição A ou B podia ser ocupada por dois elementos diferentes.

Nota-se também, no Quadro 1, que pirocloros envolvendo cátions trivalentes de elementos lantanídeos na posição A representam 69% de todos os trabalhos. Esses íons são de elementos que fazem parte do grupo conhecido como terras raras, o qual, conforme Serra (2011) e Sousa Filho e Serra (2014), é um grupo composto pelos metais lantanídeos mais o ítrio e o escândio.

Matović *et al.* (2021) dizem que estruturas do tipo pirocloros com elementos terras raras vêm sendo amplamente investigadas devido às suas interessantes propriedades, as quais podem ser potencialmente utilizadas para aplicações tecnológicas. Tal constatação pode explicar o observado no Quadro 1, todavia, conforme Souza, Nascimento e Giese (2019), um dos empecilhos para a produção de tecnologia que envolve terras raras é a difícil extração desses elementos da natureza. Inclusive, conforme Serra (2011), o termo “terras raras” é usado devido à dificuldade de separação desses elementos após serem extraídos da natureza.

Conforme Sousa Filho e Serra (2014), os elementos terras raras são extraídos de minérios que são vastamente encontrados em solo brasileiro, o que fez com que o Brasil fosse o principal exportador mundial de monazita, minério do qual esses elementos são extraídos. O Brasil liderou a posição até o ano de 1914, quando a Índia ultrapassou as exportações brasileiras. Atualmente, a China é o país que ocupa o papel de maior exportador de minérios e tecnologias envolvendo terras raras (Dang *et al.*, 2021; Ganguli; Cook, 2018; Peixoto *et al.*, 2022), sendo que o solo chinês é o que possui a maior porcentagem das reservas mundiais dos minérios de terras raras – aproximadamente 40% (Dang *et al.*, 2021; Ganguli; Cook, 2018).

Rocio *et al.* (2012) dizem que atualmente, no Brasil, as maiores regiões de possível exploração de minérios de terras raras ocorrem nos municípios de Presidente Figueiredo e Catalão, nos estados do Amazonas e Goiás, respectivamente. Em um nível global, Dang *et al.* (2021) mostram que o Brasil possui a terceira maior reserva de minérios de terras raras do mundo, com 18% da reserva mundial. Segundo os autores, esse valor é próximo do segundo colocado, o Vietnã, que possui uma reserva de 19%.

Entretanto, como Sousa Filho e Serra (2014) ressaltam, a mera exploração desses minérios para produção de terras raras não significa que o Brasil estará mais próximo da independência de produção de tecnologia dos materiais que envolvem esses elementos, tais como eletrônicos e catalisadores. Segundo os autores, isso ocorre porque o que agrega valor a esses elementos não é a sua extração como matéria-prima, mas sim o produto final após o processamento. Nesse ponto, Dang *et al.* (2021) trazem que o Brasil nem sequer explora suas reservas, o que também é observado no Vietnã. Em contrapartida, há países como os Estados Unidos da América e o Canadá que, embora possuam reservas bem menores que as brasileiras, produzem mais elementos terras raras em um âmbito global do que o Brasil. Essas observações de Dang *et al.* (2021) vão ao encontro do que Sousa Filho e Serra (2014) e Serra (2011) já alertavam: que o Brasil possui uma maior potencialidade tanto na produção de matéria-prima para terras raras quanto no processamento tecnológico; todavia, o Brasil não explora essas tecnologias. Nesse ponto, os trabalhos de

Marques (2010, 2014), Portela (2010), Ishida (2019), Lopes (2011), Alves (2014), Bezerra (2015), Ramón (2015) e Ramon (2016) se apresentam com uma alta significância para o desenvolvimento nacional dentro do que Jesus (2020) chamou de Guerra Comercial e Tecnológica Sino-Americana, já que a China se aproveita do seu domínio de mercado dos elementos terras raras, assim como da tecnologia produzida utilizando esses elementos, para ocasionar a dependência econômica que o mundo ocidental tem tido em relação à China.

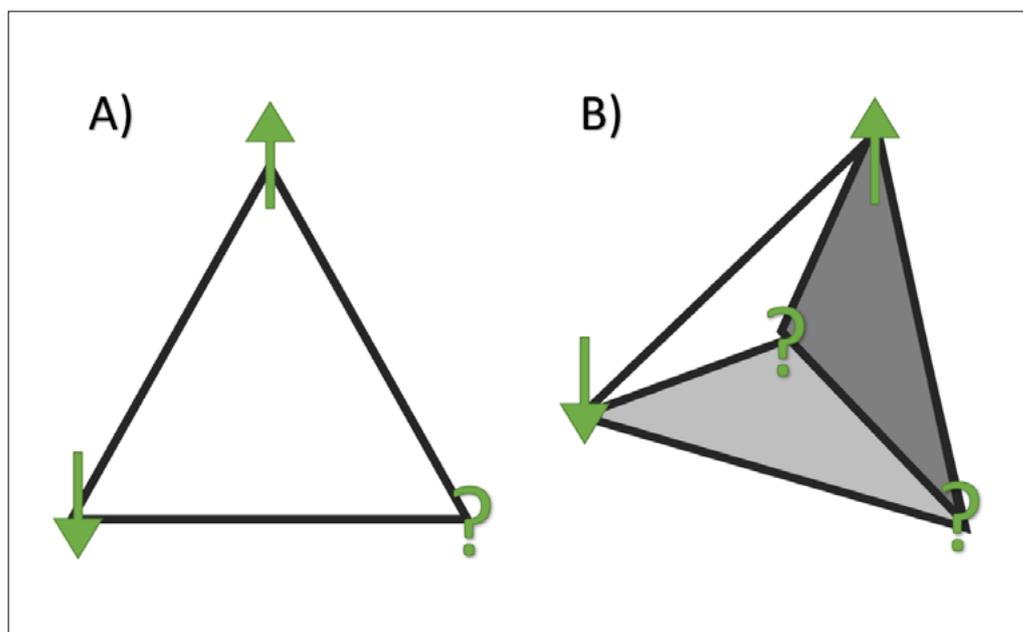
O único trabalho classificado como teórico foi o de Santos (2008), o qual estudou de forma teórica a estrutura pirocloro quanto às suas frustrações.

Tendo como base Ramirez (1994), Moessner e Ramirez (2006) e Nascimento (2020), entende-se que redes geometricamente frustradas são aquelas que, utilizando o modelo de Ising, não são possíveis de se alinhar. Conforme Costa (2006), o modelo de Ising trata os átomos como se eles possuíssem spins, se comportando de forma a depender do comportamento do seu vizinho. No caso dos pirocloros, Gardner, Gingras e Greedan (2010) dizem que a frustração é oriunda da estrutura tetraédrica do material – o fato de este ter faces triangulares com átomos em seus vértices faz com que, caso se tenha dois átomos com spins contrários, cada um em um vértice, o spin do átomo do terceiro vértice será incerto, ou seja, frustrado. Isso pode ser ilustrado pela Figura 2.

Figura 2 ▶

A) Face de um tetraedro frustrado – o sinal de interrogação indica a posição do átomo com spin incerto. B) Três faces de um tetraedro frustrado – sinais de interrogações indicam os átomos com spins incertos.

Fonte: arquivo dos autores



O trabalho de Santos (2008) foi motivado pelas propriedades supercondutoras do renato de cádmio ($\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$). Segundo o autor, esse composto foi o primeiro relatado na literatura como um óxido piroclórico com supercondutividade e foi o responsável por intensificar o interesse de cientistas em sistemas com frustrações geométricas. Em seu trabalho, é relatado um estudo detalhado da supercondutividade em redes piroclóricas, utilizando-se uma rede tabuleiro de xadrez para tal análise. Todavia, como o próprio autor afirma, embora a motivação do trabalho partisse das propriedades do $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, o trabalho não teve como intuito descrever as propriedades específicas desse material.

Quadro 2 ▼

4 Os trabalhos de síntese de pirocloros

Características dos métodos de síntese de pirocloros com terras raras, conforme Sankar e Kumar (2021).
Fonte: dados da pesquisa

Para a classificação dos métodos de síntese do Quadro 1, utilizaram-se como categorias as cinco formas de obtenção de pirocloros de terras raras, trazidos por Sankar e Kumar (2021). Os critérios das categorias estão dispostos no Quadro 2, enquanto os trabalhos classificados estão dispostos no Quadro 3:

Método de síntese	Características
Reação do estado sólido	Os precursores, que nesse caso obrigatoriamente devem ser os óxidos dos respectivos metais da estrutura pirocloro desejada, são misturados de forma estequiométrica e aquecidos, sem que haja fusão deles, para que, por efeito da difusão, o novo material seja formado
Coprecipitação	Os precursores são dissolvidos em meio aquoso e são precipitados simultaneamente, de forma que o precipitado forme um complexo hidratado como precipitado, o qual deve ser aquecido para a obtenção da estrutura pirocloro
Combustão	Os precursores são dissolvidos em meio aquoso e posteriormente são precipitados simultaneamente, de forma que se obtenha um complexo como precipitado, todavia, ao contrário do método de coprecipitação, no qual o complexo formado é hidratado, o complexo por esse método deve ser combustível, para que reaja com o oxigênio em uma reação de combustão, deixando como resíduo só a estrutura pirocloro desejada
Hidrotermal	Tal como o método de coprecipitação, os precursores são dissolvidos por meio aquoso e simultaneamente são precipitados, de forma que o precipitado forme um complexo hidratado como precipitado, todavia por esse método a precipitação ocorre por variações do pH e o complexo hidratado é tratado em uma autoclave
Sol-gel	Os precursores são dissolvidos em um meio não aquoso e posteriormente precipitados em forma de complexos poliméricos orgânicos. Esse precipitado é aquecido para degradação da parte orgânica, restando então a estrutura pirocloro

Quadro 3 ►

Classificação quanto ao método dos trabalhos do Quadro 1 que foram classificados como síntese, tendo como referência Sankar e Kumar (2021).
Fonte: dados da pesquisa

Trabalho	Precursores	Pirocloro(s) sintetizado(s)	Método de síntese investigado
Silva (2007)	Combustão: Bi_2O_3 , $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$ e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Reação do estado sólido: Bi_2O_3 , ZnO e Nb_2O_5	$\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$	Combustão e reação do estado sólido
Lopes (2011)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$	$\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, com $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ou Th	Combustão
Alves (2014)	G_2O_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 e Ta_2O_5	$(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,66, 0,7, 0,8, 0,9$ e $1,0$	Reação do estado sólido
Bezerra (2015)	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	Combustão
Ramon (2016)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopado com Ni , Co e Ru , $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ dopados com Ce e Sn , respectivamente	Combustão

Percebe-se no Quadro 3 que apenas dois tipos dos métodos de síntese descritos por Sankar e Kumar (2021) foram detectados: combustão e reação do estado sólido. Tais métodos também foram utilizados pelos pesquisadores que tiveram seus trabalhos categorizados como caracterização, embora estes, como explicado na Tabela 3, não tenham tido como cerne do trabalho o método de síntese. Todavia, o Quadro 3 ressalta a carência de pesquisas brasileiras em níveis de pós-graduação para síntese de materiais pirocloros por métodos diferentes da reação de estado sólido ou da combustão de sólidos combustíveis obtidos por precipitação em meio aquoso.

Silva (2007) sintetizou $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$ por dois métodos; o primeiro foi o que a autora chamou de método dos precursores poliméricos, o qual, pelo motivo de ocorrer por precipitação de um complexo combustível em meio aquoso, foi classificado como combustão, conforme o Quadro 2. O segundo método foi, conforme a autora, chamado de mistura de óxidos, o qual se apresentou como o mesmo tipo de método que Sankar e Kumar (2021) definiram como reação do estado sólido, por isso está classificado como tal no Quadro 3.

No que se trata do método de combustão, Silva (2007) dissolveu o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em uma solução aquosa de amônia, formando $\text{Nb}(\text{OH})_5$, que foi complexado por ácido cítrico. Posteriormente, foi adicionada solução $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CO}_3)_2$ e dissolvido Bi_2O_3 em ácido nítrico. Após tratamento em refluxo na presença de ureia ou de etilenoglicol, realizou-se evaporação do meio, para se obter uma resina combustível, a qual foi calcinada para obtenção do pirocloro.

Quanto à reação de estado sólido trazida por Silva (2007), as amostras foram obtidas após a mistura dos precursores descritos no Quadro 3 e a sua calcinação por 2 horas, variando as temperaturas de tal forma que cada temperatura gerasse uma amostra diferente. As temperaturas estudadas pela autora foram de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.

Posteriormente, Silva (2007) tratou termicamente as estruturas obtidas pelos dois métodos estudados a fim de conseguir compactos do material. Para isso, a autora estudou duas formas de aquecimento: por aquecimento convencional, em que o calor chega à amostra por condução, e por aquecimento assistido por micro-ondas a 2,45 GHz.

Por fim, Silva (2007) constatou que o material final estava na escala nanométrica, que a utilização da ureia no método de precursores poliméricos faz com que o material combustível seja eliminado em temperatura menor se comparado à utilização do etilenoglicol e que não há diferenças das propriedades elétricas para os materiais que foram compactados por aquecimento assistido por micro-ondas quando comparados aos materiais compactados por aquecimento convencional. A autora ainda ressalta que o método por aquecimento assistido por micro-ondas apresenta uma vantagem econômica, pois ele consegue atingir o mesmo resultado que o aquecimento convencional em um menor tempo e gastando menos energia.

Lopes (2011) sintetizou pirocloros de estrutura $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, com Ln sendo La, Nd ou Th, a partir do minério monazita-alanita, que possui estrutura principalmente composta por $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$. Para tal, o pesquisador triturou e fundiu o mineral utilizando carbonato de sódio para a obtenção dos óxidos dos elementos metálicos do precursor. Posteriormente, os óxidos foram solubilizados em ácido nítrico quente e precipitados com oxalato de amônio. Esse precipitado foi calcinado a 900 °C para a obtenção da estrutura pirocloro com cátions trivalentes mistos dos elementos La, Nd ou Th, e tendo o Ce como metal tetravalente. Com isso, Lopes (2011) mostrou ser possível a obtenção de estruturas pirocloros a partir da síntese direta a partir de minério de monazita.

Alves (2014) sintetizou e caracterizou amostras de $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,66, 0,7, 0,8, 0,9$ e $1,0$ pela reação do estado sólido em $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas. A pesquisadora obteve estruturas cristalinas cúbicas para os valores de x estudados de $0,0$ a $0,6$, cúbicas mistas com romboédricas para x estudados de $0,66$ a $0,8$ e romboédricas puras para $x = 0,9$ e $x = 1,0$. Após a caracterização, a pesquisadora concluiu que os parâmetros de rede, tanto da fase cúbica quanto da fase romboédrica, tendem a diminuir linearmente conforme a concentração de Gd cresce, considerando o intervalo com valores de x em que tais fases são obtidas. Os materiais estudados, quando na forma cúbica, apresentaram um componente paramagnético, enquanto na forma romboédrica apresentaram dois componentes. Conforme a autora, isso pode ser um indicativo de que a frustração magnética pode ter sido quebrada para o ferro nessas estruturas estudadas.

Bezerra (2015) sintetizou $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ por um método similar ao que Silva (2007) usou para sintetizar o $\text{Bi}_{1,5}\text{ZnNb}_{1,5}\text{O}_7$. Bezerra (2015) dissolveu lentamente o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em uma solução aquosa de ácido cítrico. Posteriormente adicionou hidróxido de amônio para a precipitação do citrato de estanho, o qual foi separado para posteriormente ser lavado e filtrado a vácuo.

Bezerra (2015) utilizou o citrato de estanho produzido em sua pesquisa para produzir uma resina polimérica, dissolvendo o composto em uma solução aquosa na presença do ácido nítrico. A essa mistura foi adicionada outra mistura contendo o $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em água na presença de ácido cítrico, à qual, após homogeneização, foi adicionado etilenoglicol, formando um precipitado polimérico combustível que foi calcinado para a obtenção da estrutura pirocloro.

Após as caracterizações, Bezerra (2015) concluiu que o material sintetizado apresentou cristais na escala nanométrica, em torno de 3 nm a 10 nm , dependendo do tempo e da temperatura de calcinação. Os materiais ainda se apresentaram como monofásicos, com potencial aplicabilidade na fotocatalise para degradação de matéria orgânica e com sinais de luminescência em $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Ramon (2016) sintetizou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dopado com Ni, Co e Ru, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ dopados com Ce e Se, respectivamente, com metodologia similar às desenvolvidas por Bezerra (2015) e Silva (2007). Ramon (2016) dissolveu, para cada pirocloro desejado, os nitratos dos respectivos metais em uma solução aquosa, à qual foi adicionado ácido cítrico. Posteriormente, foi adicionado etilenoglicol na amostra, mantendo-a sob aquecimento e agitação, para a formação da resina polimérica. Posteriormente essa resina foi separada, seca e calcinada.

Após as caracterizações, Ramon (2016) constatou que todas as amostras sintetizadas possuem metais ativos. Além disso, a pesquisadora avaliou o empenho catalítico dos pirocloros estudados para a reforma seca do metano, constatando que os materiais sintetizados que apresentam Sn e Ce na posição de B em uma estrutura pirocloro ($\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{O}_6\phi_{1-n} \cdot p\text{H}_2\text{O}$) não possuem atividades catalíticas na reação estudada.

5 Considerações finais

A presente revisão, realizada na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações, constatou que a temática de pirocloros vem obtendo espaço nas pesquisas acadêmicas em Ciência dos Materiais, com destaque para o ano de 2007, no qual o primeiro trabalho de pós-graduação com pirocloros como uma temática central foi defendido. Antes disso, a temática de pirocloros dentro da Ciência dos Materiais se restringia apenas

a pontos secundários das pesquisas, comumente correlacionando essa estrutura como algo indesejado enquanto se estudava outro material. Além disso, as estruturas do tipo pirocloro aparecem comumente em trabalhos relacionados à Geologia, devido a minérios que naturalmente apresentam essa estrutura.

Dentro do universo de trabalhos de Ciência dos Materiais que estudaram estruturas piroclóricas como cerne da pesquisa, destacaram-se pirocloros envolvendo elementos lantanídeos em suas estruturas, tendo estes sido encontrados na maior parte dos trabalhos. Isso pode ser visto como algo benéfico para o Brasil, já que o país possui uma das maiores reservas mundiais dos minérios que servem de matéria-prima para extração desses elementos.

Todavia, no que se refere às pesquisas de sínteses de pirocloros, foi observada pouca variedade nos métodos utilizados, se comparados aos tipos de métodos de síntese que a literatura traz, tendo as pesquisas se limitado a métodos que envolvem a reação do estado sólido de óxidos metálicos e a métodos que envolvem a combustão de uma resina polimérica.

Tendo em vista as potenciais aplicações que os pirocloros vêm apresentando conforme a literatura e o fato de que o Brasil possui uma das maiores reservas de minérios de lantanídeos do mundo, faz-se importante que mais pesquisas envolvendo pirocloros de lantanídeos se desenvolvam em solo nacional, assim como novos métodos de síntese que não se limitem à reação do estado sólido e à combustão, além de novas combinações de elementos em estruturas piroclóricas.

Por fim, como a presente revisão se limitou às dissertações e teses brasileiras disponibilizadas na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações, sugere-se a realização de novas pesquisas temáticas que envolvam outros tipos de trabalhos acadêmicos em outros bancos de dados.

Financiamento

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 00.

Conflito de interesses

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Referências

ALVES, L. R.; CARRIELLO, G. M.; PEGORARO, G. M.; FERNANDES FILHO, J. Aplicações de hidrogéis como biomateriais: uma revisão de dissertações e teses brasileiras desde 2017. **Disciplinarum Scientia: Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 22, n. 2, p. 53-79, 2021. DOI: <https://doi.org/10.37779/nt.v22i2.4031>.

ALVES, T. J. B. **Síntese e caracterização de Pirocloros do tipo $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$** . 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014. Disponível em: http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/09/tayla_jaqueline_barragan_alves_2014.pdf. Acesso em: 8 abr. 2022.

ANANTHARAMAN, A. P.; DASARI, H. P. Potential of pyrochlore structure materials in solid oxide fuel cell applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 4, p. 4367-4388, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.012>.

BADILLO, F. A. L. **Processamento e caracterização de cerâmicas transparentes do sistema ferroelétrico PMN-PT dopado com lantânio**. 2010. 155 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/4934>. Acesso em: 8 abr. 2022.

BANSAL, N. P.; ZHU, D. Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings. **Materials Science and Engineering: A**, v. 459, n. 1-2, p. 192-195, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.069>.

BEZERRA, M. M. M. **Síntese e Caracterização de Óxido Semicondutor a Base de Estanatos pelo Método Precursor Polimérico**. 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4918>. Acesso em: 8 abr. 2022.

BLATTMANN, U.; SANTOS, R. N. M. Acesso e uso de tecnologias em teses de dissertações: o caso BDTD. In: CONGRESSO DA ASSOCIATION INTERNATIONALE POUR LA RECHERCHE INTERCULTURELLE, 12., 2009, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: Association Internationale pour la Recherche Interculturelle, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/10085>. Acesso em: 23 abr. 2022.

BRAGA, K. S. L.; GOMES, J. F.; CARDOSO, E. V. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD): ferramenta de democratização e equidade de informação para a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) - Paraíba (PB). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE BIBLIOTECONOMIA E DOCUMENTAÇÃO, 28., 2019, Vitória. **Anais [...]**. Vitória: Federação Brasileira de Associações de Bibliotecários, 2019. Disponível em: <http://repositorio.febab.org.br/items/show/3356>. Acesso em: 30 abr. 2022.

CARLOMAGNO, M. C.; ROCHA, L. C. Como criar e classificar categorias para fazer análise de conteúdo: uma questão metodológica. **Revista Eletrônica de Ciência Política**, v. 7, n. 1, p. 173-188, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/recp.v7i1.45771>.

COSTA, L. M. O Modelo de Ising 2D. **Física Estatística**, p. 1-5, 2006. Disponível em: https://www.academia.edu/7675810/F%C3%ADsica_Estat%C3%ADsica_O_Modelo_de_Ising_2D_1_O_Modelo_de_Ising_2D. Acesso em: 30 abr. 2022.

DANG, D. H.; THOMPSON, K. A.; MA, L.; NGUYEN, H. Q.; LUU, S. T.; DUONG, M. T. N; KERNAGHAN, A. Toward the circular economy of Rare Earth Elements: a review of abundance, extraction, applications, and environmental impacts. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 81, n. 4, p. 521-530, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00867-7>.

DIAS, M. C. F. **Sintetização, microestrutura e condutividade elétrica da céria-gadolínia com adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.85.2013.tde-12082013-153752>.

DIAS, T. M. R.; CARVALHO-SEGUNDO, W. L. R. Validação automática dos currículos da plataforma Lattes à Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações (BDTD). **Páginas A&B: Arquivos e Bibliotecas**, série 3, n. esp., p. 164-168, 2021. Disponível em: <https://www.brapci.inf.br/index.php/res/v/161547>. Acesso em: 17 set. 2022.

DROESCHER, R. E. **Obtenção e caracterização microestrutural e elétrica de cerâmicas PZT-PMN**. 2009. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/17559>. Acesso em: 8 abr. 2022.

FELIX, A. A. **Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos**. 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/92014>. Acesso em: 9 abr. 2022.

GANGULI, R.; COOK, D. R. Rare earths: A review of the landscape. **MRS Energy & Sustainability**, v. 5, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>.

GARDNER, J. S.; GINGRAS, M. J. P.; GREEDAN, J. E. Magnetic pyrochlore oxides. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 1, p. 53-107, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.53>.

GARDNER, J. S.; GUALIN, B. D.; BERLINSKY, A. J.; WALDRON, P.; DUNSIGER, S. R.; RAJU, N. P.; GREEDAN, J. E. Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$. **Physical Review B**, v. 64, n. 22, 224416, 2001. DOI: <https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.224416>.

GIOVANNINI, A. L. **Mineralogia e geoquímica do depósito de nióbio de Morro dos Seis Lagos: rocha primária, lateritas e mineralização associada de elementos terras raras**. 2017. 228 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/174853>. Acesso em: 9 abr. 2022.

HALLAS, A. M.; SHARMA A. Z.; MAUWS, C.; CHEN, Q.; ZHOU, H. D.; DING, C.; GONG, Z.; TACHIBANA, M.; SARTE, P. M.; ATTFIELD, J. P.; LUKE, G. M.; WIEBE, C. R. Coexistence of metallic and nonmetallic properties in the pyrochlore $Lu_2Rh_2O_7$. **npj Quantum Materials**, v. 4, n. 1, 9, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41535-019-0148-1>.

HIROI, Z.; YAMAURA, J.; KOBAYASHI, T. C.; MATSUBAYASHI, Y.; HIRAI, D. Pyrochlore oxide superconductor $Cd_2Re_2O_7$ revisited. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 87, n. 2, 024702, 2018. DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.024702>.

HOGARTH, D. D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. **American Mineralogist**, v. 62, n. 5-6, p. 403-410, 1977. Disponível em: http://www.minsocam.org/ammin/am62/am62_403.pdf. Acesso em: 20 abr. 2022.

IMBERNON, R. A. L. **Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, Goiás**. 1993. 132 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.44.1993.tde-28082015-143236>.

ISHIDA, L. **Antiferromagnetismo nos Titanatos Geometricamente Frustados $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$** . 2019. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2018. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.43.2019.tde-01022019-104912>.

JESUS, T. Q. S. As “terras raras” como instrumento geoeconômico chinês na Guerra Comercial e Tecnológica Sino-Americana. *In*: ROCHA, M.; FIGUEIREDO, E. L. (org.). **Estudos estratégicos & relações internacionais: o protagonismo da China no século 21**. Niterói: Luzes, 2020. p. 91-102. Disponível em: <https://www.encontroinest.com/LivroProtagonismodaChinanoSeculo21.pdf>. Acesso em: 9 abr. 2022.

JITTA, R. R.; GUNDEBOINA, R.; VELDURTHI, N. K.; GUJE, R.; MUGA, V. Defect pyrochlore oxides: as photocatalyst materials for environmental and energy applications: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 11, p. 1937-1948, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.4745>.

KAVIYARASU, K.; MAGDALANE, C. M.; JAYAKUMAR, D.; SAMSON, Y.; BASHIR, A. K. H.; MAAZA, M.; LETSHOLATHEBE, D.; MAHMOUD, A. H.; KENNEDY, J. High performance of pyrochlore like $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ heterojunction photocatalyst for efficient degradation of rhodamine-B dye with waste water under visible light irradiation. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 2, p. 1516-1522, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.12.006>.

LI, F.; ZHOU, L.; LI, J.-X.; LIANG, Y.; ZHANG, G.-J. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 8, n. 4, p. 576-582, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0342-4>.

LIMA, E. C. **Estrutura e propriedades de filmes finos ferroelétricos do sistema PZT**. 2011. 116 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/100883>. Acesso em: 9 abr. 2022.

LOPES, F. W. B. **Estudo dos Óxidos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ e ABO_3 a base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas**. 2011. 108 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Institut Materiaux Microelectronique et Nanosciences de Provence da Université de Toulon, Natal, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15919>. Acesso em: 8 abr. 2022.

LOPES, R. J. C. **Análise da termodinâmica e da fenomenologia de Gelos de Spin artificiais em geometrias exóticas**. 2016. 65 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/handle/123456789/7709>. Acesso em: 8 abr. 2022.

MANDAL, B. P.; TYAGI, A. K. Pyrochlores: potential multifunctional materials. **Barc Newsletter**, v. 313, p. 6-13, 2010. Disponível em: https://www.barc.gov.in/barc_nl/2010/20100304.pdf. Acesso em: 8 abr. 2022.

MANFREDI, T. R. **Mineralogia, geoquímica e geocronologia do carbonatito Fazenda Varela, Correia Pinto, SC**. 2019. 179 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de

Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/21582>. Acesso em: 10 abr. 2022.

MARQUES, M. D. R. **Caracterização estrutural, microestrutural e magnética de amostras tipo $Gd_{2-x}Ho_xRu_2O_7$** . 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/1439>. Acesso em: 8 abr. 2022.

MARQUES, M. D. R. **Efeito da dopagem nas propriedades físicas das famílias de pirocloros rutenatos $Gd_{2-x}M_xRu_2O_7$, com $M = Ho$ ou Y e nos novos supercondutores $Zr_{1-x}Nb_xB_2$** . 2014. 170 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/12273>. Acesso em: 8 abr. 2022.

MARTEL, G. G. **Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$** . 1991. 102 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.54.1991.tde-02042015-151449>.

MARTÍNEZ-CORONADO, R.; AGUADERO, A.; CALLE, C.; FERNÁNDEZ, M. T.; ALONSO, J. A. Evaluation of the R_2RuMnO_7 pyrochlores as cathodes in solid-oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 9, p. 4181-4186, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.091>.

MATOVIĆ, B.; ZAGORAC, D.; CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I.; ZAGORAC, J.; BUTULIJA, S.; ERČIĆ, J.; HANZEL, O.; SEDLÁK, R.; LISNICHUCK, M.; TATARKO, P. Fabrication and characterization of high entropy pyrochlore ceramics. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 62, n. 1, p. 66-76, 2023. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.11.002>.

MATSUBAYASHI, Y.; HASEGAWA, T.; OGITA, N.; YAMAURA, J.; HIROI, Z. High-pressure Raman study on the superconducting pyrochlore oxide $Cd_2Re_2O_7$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 536, p. 600-603, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.030>.

MAZON, T. **Obtenção de niobato de chumbo e zinco (PZN) com fase e microestrutura controladas**. 1997. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 1997. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/92086>. Acesso em: 8 abr. 2022.

MCCAULEY, R. A. Structural characteristics of pyrochlore formation. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 1, p. 290-294, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.327368>.

MOESSNER, R.; RAMIREZ, A. P. Geometrical frustration. **Physics Today**, v. 59, n. 2, p. 24-29, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2186278>.

MORRIS, D. J. P.; TENNANT, D. A.; GRIGERA, S. A.; KLEMKE, B.; CASTELNOVO, C.; MOESSNER, R.; CZTERNASTY, C.; MEISSNER, M.; RULE, K. C.; HOFFMANN, J.-U.; KIEFER, K.; GERISCHER, S.; SLOBINSKY, D.; PERRY, R. S. Dirac strings and magnetic monopoles in the spin ice $Dy_2Ti_2O_7$. **Science**, v. 326, n. 5951, p. 411-414, 2009. DOI: <https://dx.doi.org/10.1126/science.1178868>.

NAHIME, B. O. **Estabilização da fase perovskita e propriedades estruturais de filmes finos relaxores do sistema PLZT**. 2016. 84 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2016. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/138275>. Acesso em: 9 abr. 2022.

NASCIMENTO, R. M. L. **Frustração magnética em um modelo de Ising triangular com anisotropia rotacional**. 2020. 48 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/10735>. Acesso em: 8 abr. 2022.

PARIS, E. C. **Estudo da influência do Sm e Er em cerâmicas de PbTiO₃**. 2005. 211 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6353>. Acesso em: 8 abr. 2022.

PARIS, E. C. **Estudo de pós cerâmicos de PbTiO₃ utilizando-se o método dos precursores poliméricos**. 2000. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2000. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6508>. Acesso em: 8 abr. 2022.

PEIXOTO, J. P.; COSTA, G. M. O.; STEFANI, S. R.; SANTOS, P.; FERREIRA, R.; FERREIRA, D. A escassez das matérias-primas tem implicações diretas no risco da atividade de uma empresa. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 5, e15211524822, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i5.24822>.

PORTELA, F. S. **Efeito da diluição magnética pela dopagem com ítrio nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do pirocloro Gd₂Ru₂O₇**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6525>. Acesso em: 8 abr. 2022.

QUEIROZ, T. B. **Caracterizações estruturais e espectroscópicas de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras trivalentes**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.76.2009.tde-10032009-111852>.

RAJAKUMARAN, R.; SUKANYA, R.; CHEN, S. M.; KARTHIK, R.; BRESLIN, C. B.; SHAFI, P. M. Synthesis and characterization of pyrochlore-type praseodymium stannate nanoparticles: an effective electrocatalyst for detection of nitrofurazone drug in biological samples. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 2464-2476, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03377>.

RAMIREZ, A. P. Strongly geometrically frustrated magnets. **Annual Review of Materials Research**, v. 24, n. 1, p. 453-480, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>.

RAMON, A. P. **Síntese e desempenho de catalisadores com estrutura do tipo pirocloro para produção de gás de síntese**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8769>. Acesso em: 8 abr. 2022.

RAMÓN, J. G. A. **Vacâncias de Oxigênio e Diluição de Ítrio no Pirocloro Geometricamente Frustrado $Gd_2Ti_2O_7$** . 2015. 130 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.43.2016.tde-22022016-170657>.

REIS, R. N. **Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/102529>. Acesso em: 8 abr. 2022.

REIS JUNIOR, D. V. **Espectroscopia vibracional e de Impedância de $A_{1-x}A'_xTaWO_6.nH_2O$ (A=H, Li, A'=Ag, H)**. 2009. 122 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/11925>. Acesso em: 8 abr. 2022.

ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 35, p. 369-420, 2012. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1527>. Acesso em: 1 maio 2022.

RODRIGUES, D. C. M. **Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo método dos precursores óxidos**. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2009. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/92015>. Acesso em: 8 abr. 2022.

ROJAS, G. E. E. **Petrogênese da suíte alcalina da Ilha Monte de Trigo, SP**. 2005. 312 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. DOI: <https://doi.org/10.11606/T.44.2006.tde-04022014-164218>.

SANKAR, J.; KUMAR, S. Synthesis of rare earth based pyrochlore structured ($A_2B_2O_7$) materials for Thermal Barrier Coatings (TBCs): a review. **Current Applied Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 601-617, 2021. Disponível em: <https://li01.tci-thaijo.org/index.php/cast/article/view/249076>. Acesso em: 20 maio 2022.

SANTOS, E. G. S. **Supercondutividade BCS na Rede Tabuleiro de Xadrez**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/12171>. Acesso em: 8 abr. 2022.

SERRA, O. A. Terras raras: Brasil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 809-810, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000500001>.

SHANG, C.; CAO, C.; YU, D.; YAN, Y.; LIN, Y.; LI, H.; ZHENG, T.; YAN, X.; YU, W.; ZHOU, S.; ZENG, J. Electron correlations engineer catalytic activity of pyrochlore iridates for acidic water oxidation. **Advanced Materials**, v. 31, n. 6, 1805104, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201805104>.

SILVA, R. X. **Propriedades vibracionais e transição de fase do pirocloro $Bi_2Sn_2O_7$** . 2012. 150 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012. Disponível em: <http://tedebc.ufma.br:8080/jspui/handle/tede/739>. Acesso em: 9 abr. 2022.

SILVA, S. A. **Processamento e sinterização de niobato de bismuto e zinco nanoparticulado com estrutura pirocloro cúbica: um estudo comparativo**. 2007. 101 f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/ITA_f0ee7cf3115625238ae142f506a6629c. Acesso em: 8 abr. 2022.

SOARES, P. C. Contradições na pesquisa e pós-graduação no Brasil. **Estudos avançados**, v. 32, n. 92, p. 289-313, 2018. DOI: <https://doi.org/10.5935/0103-4014.20180020>.

SOUSA, D. G. **Síntese e caracterização das matrizes cerâmicas TiFeNbO₆ com adição de Bi₂O₃ e análise de aplicações em micro-ondas e radiofrequência**. 2014. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Teleinformática) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10870>. Acesso em: 8 abr. 2022.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.

SOUZA, A. C. S. P.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Desafios para a extração sustentável de minérios portadores de terras raras. **HOLOS**, v. 1, p. 1-23, 2019. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2019.8274>.

STANCIOLI, R. A. **Termodinâmica de um gelo de spin artificial regravável**. 2018. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018. Disponível em <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SMRA-BBKFXG>. Acesso em: 8 abr. 2022.

SU, N.; LI, F.; JIAO, Y.; LIU, Z.; SUN, J.; WANG, B.; SUI, Y.; ZHOU, H.; CHEN, G.; CHENG, J. Asymmetric ferromagnetic criticality in pyrochlore ferromagnet Lu₂V₂O₇. **Science Bulletin**, v. 64, n. 17, p. 1222-1227, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.06.025>.

TRUMP, B. A.; KOOHPAYEH, S. M.; LIVI, K. J. T.; WEN, J.-J.; ARPINO, K. E.; RAMASSE, Q. M.; BRYDSON, R.; FEYGENSON, M.; TAKEDA, H.; TAKIGAWA, M.; KIMURA, K.; NAKATSUJI, S.; BROHOLM, C. L.; MCQUEEN, T. M. Universal geometric frustration in pyrochlores. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 2619, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05033-7>.

WU, J. WEI, X.; PADTURE, N. P.; KLEMENS, P. G.; GELL, M.; GARCÍA, E.; MIRANZO, P.; OSENDI, M. I. 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. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>.