



## Síntese de Perovskitas $AFeO_3$ a partir de óxidos de terra raras ( $A = Dy, Nd, Pr$ ) via moagem mecânica de alta energia

Giovanna Brasil do Nascimento<sup>1\*</sup>, Sérgio Michielon de Souza<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Física de Materiais, Laboratório de Materiais, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

\*[brasil.do@ufam.edu.br](mailto:brasil.do@ufam.edu.br)

**Palavras-Chave:** Difração de raios-x, perovskita, terras raras.

### Introdução

As perovskitas de fórmula geral  $ABO_3$  têm sido amplamente estudadas devido à sua versatilidade estrutural e diversidade de propriedades físicas, como condutividade elétrica, magnetismo e multifuncionalidade<sup>[1]</sup>. Dentre elas, destacam-se as ortoferritas  $RFeO_3$  ( $R =$  terras-raras), como  $NdFeO_3$ ,  $PrFeO_3$  e  $DyFeO_3$ , que apresentam estrutura ortorrômbica do grupo espacial  $Pnma$  e propriedades magnéticas complexas, com potencial aplicação em sensores, dispositivos magnéticos e sistemas magneto-ópticos<sup>[2]</sup>.

Apesar de compartilharem a mesma topologia estrutural, essas perovskitas diferem ligeiramente em seus parâmetros de rede e na distorção dos octaedros  $FeO_6$ , principalmente devido às variações no raio iônico dos cátions  $R^{3+}$ . Essas diferenças estruturais levantam uma questão fundamental para o planejamento experimental: As estruturas são suficientemente semelhantes para formar uma fase única, ou diferente o bastante para resultarem em múltiplas fases quando misturadas? Essa distinção é essencial. Se forem estruturalmente compatíveis, espera-se a formação de uma solução sólida, com os íons  $R^{3+}$  distribuídos na mesma rede cristalina.

Para explorar essa possibilidade, propõe-se a síntese de misturas dessas perovskitas por moagem mecânica de alta energia, uma rota eficiente para promover reações em estado sólido e formar fases metaestáveis.<sup>[3]</sup> Este estudo visa avaliar a estabilidade estrutural das misturas e compreender o comportamento cristalino das amostras obtidas, investigando também o potencial de contribuição para o crescimento econômico do país. Além disso, busca-se analisar como três elementos do grupo dos lantanídeos — neodímio (Nd), praseodímio (Pr) e disprósio (Dy) — se comportam quando combinados em uma mesma matriz perovskita.

Um aspecto relevante para o desenvolvimento desses compostos é a adoção de métodos de síntese verde, que buscam minimizar o uso de reagentes tóxicos, reduzir o consumo energético e ampliar a sustentabilidade dos processos de produção. Esse enfoque não apenas responde a preocupações ambientais, mas também se alinha às diretrizes internacionais de inovação responsável, fortalecendo a relevância desses materiais para aplicações futuras.

### Material e Métodos

A Figura 1 mostra a reação da síntese de um óxido misto do tipo perovskita ortorrômbico ( $AFeO_3$ ) a partir de dois óxidos simples:

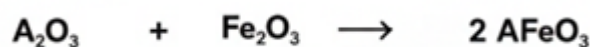


Figura 1. Reação estequiométrica da perovskita.

O composto  $A_2O_3$  é um óxido que contém o cátion trivalente  $A^{3+}$  (como  $Dy^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  ou  $Pr^{3+}$ ). Na reação com o óxido de ferro (III),  $Fe_2O_3$ , que fornece íons  $Fe^{3+}$ , forma-se a fase cristalina alvo  $AFeO_3$ . Nesta estrutura, que tipicamente possui uma estrutura perovskita, o cátion  $A^{3+}$  ocupa o sítio A, e o cátion  $Fe^{3+}$  ocupa o sítio B, estando rodeado por octaedros formados por íons óxido ( $O^{2-}$ ).<sup>[4]</sup>

Os óxidos serão misturados e posteriormente submetido à moagem de alta energia por diferentes horas sendo retirado uma alíquota para realização de DRX. A moagem será feita em um moinho vibratório (modelo SPEX 8000M), a relação de massa entre as esferas e a amostra (BPR) será de 4:1.

As amostras serão analisadas por Difração de Raios X (DRX), método do pó, em difratômetro Panalytical Empyrean operando em modo de reflexão com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) do Instituto de Ciências Exatas da UFAM (Labmat), operando com a radiação 40 kV e corrente de 40 mA, no intervalo  $2\theta$  de  $10$  a  $90^\circ$  para matéria-prima com um tamanho de passo de  $0,01313$  serão refinados usando o método Rietveld com o software GSAS-I para obter informações cristalográficas.

A etapa final envolve a calcinação do material obtido, a  $800^\circ C$  por 3h, logo após a estabilidade alcançada na moagem final.

### Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta os padrões de difração de raios X referentes aos CIFS de  $PrFeO_3$  (ICSD 27274),  $NdFeO_3$  (ICSD código 27275) e  $DyFeO_3$  (ICSD código 27278).<sup>[4]</sup>

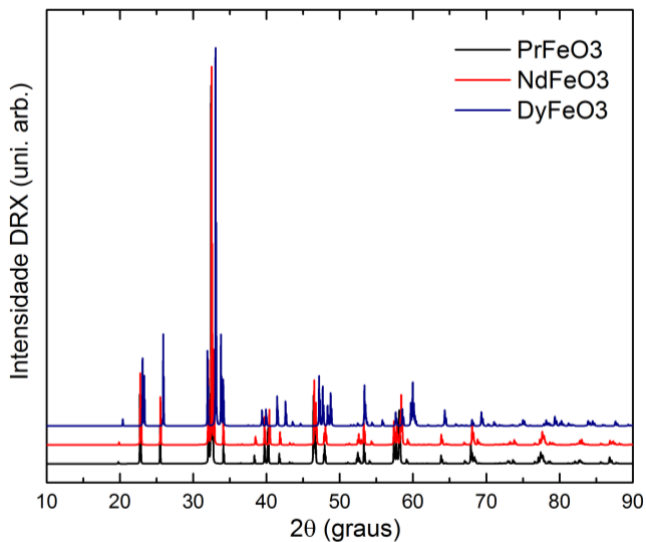


Figura 2. Difração de raios-X dos precursores utilizados.

Os padrões de Difração de Raios X (DRX) dos precursores (óxidos  $A_2O_3$ ), conforme exibido na Figura 2, mostram picos principais muito próximos e que são observados em um ângulo de  $2\theta$  entre  $31$  e  $33^\circ$ .

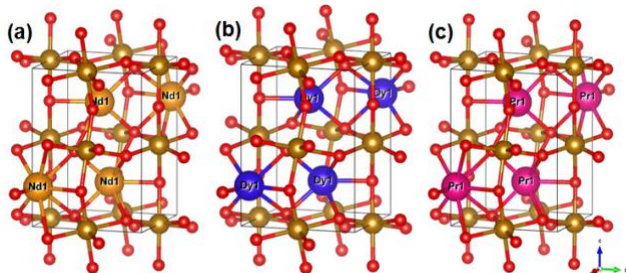


Figura 3. Célula unitária do tipo  $AFeO_3$  dos precursores utilizados, obtida a partir dos CIFs. (a)  $Nd_2O_3$ , (b)  $Dy_2O_3$  e (c)  $Pr_2O_3$

A Figura 3 representa a célula unitária das perovskita de  $AFeO_3$  utilizando óxidos de  $Dy_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ . A formação das perovskitas ortorrômbicas  $AFeO_3$  ( $A = Dy, Nd, Pr$ ) está diretamente associada à capacidade dos cátions de terras raras em ocupar o sítio A da rede cristalina do tipo  $ABO_3$ . A célula unitária dos óxidos de terras raras, caracterizada por cátions  $Ln^{3+}$  de elevado raio iônico e elevada coordenação com oxigênios, fornece estabilidade estrutural e favorece o ajuste destes íons na rede perovskita.<sup>[8]</sup> O raio iônico do cátion  $A^{3+}$ , em combinação com o cátion  $B^{3+}$  ( $Fe^{3+}$ ), determina o fator de tolerância de Goldschmidt, parâmetro crítico que governa a simetria da estrutura cristalina. Dessa forma, a natureza da célula unitária inicial dos óxidos de Dy, Nd e Pr exerce influência direta na estabilização da rede perovskita, condicionando distorções estruturais típicas da série ortoferrita.

A estrutura prévia da célula unitária dos óxidos de terras raras possibilita a acomodação mais eficiente dos cátions  $Ln^{3+}$  no sítio A, contribuindo para a nucleação e crescimento da rede perovskita  $AFeO_3$  ao longo do processo mecanoquímico.

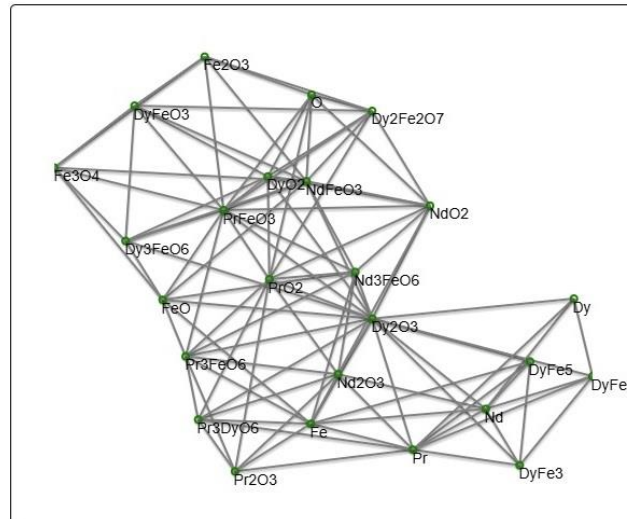


Figura 4. Diagrama de fase.

O diagrama de fases fornece uma visão fundamental das possíveis combinações entre os óxidos de terras raras ( $Dy_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ) e os óxidos de ferro ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), indicando regiões de estabilidade e a tendência de formação das fases ortoferritas do tipo  $AFeO_3$ . As interações observadas nos diagramas revelam que essas fases perovskíticas apresentam uma janela termodinâmica favorável de estabilidade, a qual orienta a escolha dos precursores e a rota de síntese. Dessa forma, a análise prévia do equilíbrio de fases permite prever quais compostos intermediários podem surgir durante o processo de moagem e tratamento térmico, bem como otimizar as condições para favorecer a formação direta da estrutura perovskita.

## Conclusões

O presente estudo sobre  $(Dy, Nd, Pr)FeO_3$  reforça a importância da investigação de óxidos de terras raras em estruturas do tipo  $ABO_3$ , dada a sua versatilidade estrutural e o amplo espectro de propriedades funcionais. A utilização da moagem de alta energia, associada à difração de raios X e ao refinamento Rietveld, revela-se uma rota eficaz para avaliar a formação de fases cristalinas, compreender os efeitos das variações no raio iônico dos cátions  $Ln^{3+}$  e analisar a estabilidade estrutural das soluções sólidas formadas. A compreensão dessas características, intimamente relacionadas ao fator de tolerância de Goldschmidt, constitui um passo fundamental para elucidar os mecanismos de nucleação, crescimento e distorção estrutural típicos das ortoferritas de terras raras.

Do ponto de vista aplicado, se os resultados esperados forem obtidos apresentado neste estudo, apresentará uma grande relevância em setores estratégicos que dependem de ímãs permanentes de  $NdFeB$ , utilizados em motores de veículos elétricos, sistemas de conversão de energia e aparelhos de ressonância magnética. A escolha pelo estudo dos óxidos, em detrimento das ligas metálicas, amplia as possibilidades de aplicação e conecta-se diretamente a questões de sustentabilidade, particularmente no que se refere à reciclagem e reaproveitamento de resíduos industriais de terras raras. Neste contexto, a adoção de metodologias alinhadas aos princípios da síntese verde,

como a mecanossíntese de alta energia, contribui não apenas para a redução do consumo energético e de reagentes tóxicos, mas também para o desenvolvimento de rotas mais limpas e ambientalmente responsáveis para a obtenção de materiais funcionais.

Adicionalmente, abre-se uma perspectiva promissora para a exploração das propriedades emergentes desses óxidos, especialmente no campo da termoelectricidade, em que as correlações entre estrutura cristalina, transporte de carga e estabilidade térmica podem revelar comportamentos inéditos e aplicações inovadoras. Assim, os resultados esperados transcendem a caracterização estrutural, buscando estabelecer uma base de conhecimento sólida que integre desempenho funcional, sustentabilidade e inovação.

Dessa forma, este trabalho não apenas aprofunda a compreensão fundamental das perovskitas ortoferritas de terras raras, como também projeta caminhos futuros em que ciência básica, síntese verde e inovação tecnológica convergem para o desenvolvimento de materiais estratégicos, sustentáveis e de elevado impacto social e econômico.

## Agradecimentos

CNPQ pelo suporte financeiro e o DFMat-ICE-UFAM, por apoiar o Labmat.

## Referências

- [1] Rao, C. N. R., & Raveau, B. (1998). *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*. World Scientific.
- [2] Blasco, J., et al. (2000). *Structural, magnetic and electrical properties of  $RFeO_3$  perovskites ( $R = \text{rare earth}$ )*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**(21), 4051.
- [3] Balachandran, P. V. et al. Predictions of New ABO<sub>3</sub> Perovskite Compounds by Combining Machine Learning and Density Functional Theory. *Physical Review Materials*. v.2 p.1-45, 2018.
- [4] Marezio, M.; Remeika, J.P.; Dernier, P.D. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26, p. 2008-2022, 1970.