



**Universidade Estadual de Maringá**  
**Centro de Ciências Exatas**  
**Departamento de Física**

---

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DE ÓXIDOS VIA SOL-GEL**

Acadêmica: Mayra Saretti Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antônio Custódio de Melo

---

Maringá

2023



**Universidade Estadual de Maringá**  
**Centro de Ciências Exatas**  
**Departamento de Física**

---

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ÓXIDOS VIA SOL-GEL

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de Física da  
Universidade Estadual de Maringá como  
requisito parcial para a obtenção do título de  
bacharel em Física

Acadêmica: Mayra Saretti Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Maurício Antônio Custódio de Melo

---

Maringá

2023

# Sumário

Agradecimentos.....	4
Abstract.....	5
Resumo .....	6
<u>CAPÍTULO 1</u>	
1. Introdução.....	7
<u>CAPÍTULO 2</u>	
2. Fundamentação Teórica .....	8
2.1. Ligas de Alta Entropia .....	9
2.2. Definição das HEAs.....	10
2.3. Óxidos de Alta Entropia .....	12
2.4. Método Sol-Gel.....	14
2.5. Difração de Raios X.....	19
<u>CAPÍTULO 3</u>	
3. Metodologia .....	23
<u>CAPÍTULO 4</u>	
4. Resultados e Discussões.....	24
<u>CAPÍTULO 5</u>	
5. Considerações Finais.....	32
Referências .....	33

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha família pelo apoio incondicional ao longo desta jornada. Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauricio A. C. de Melo, pelo auxílio e orientação. Aos amigos e colegas de curso, pelas trocas e momentos de aprendizado juntos. Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho. Obrigada!

Mayra Saretti Ferreira

## Abstract

High-entropy oxides, a recent research topic, are being extensively investigated due to their potential applications in emerging technologies and innovations across various fields. In this study, individual samples of  $\text{CaFeO}_3$ ,  $\text{CeFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$ , and  $\text{PrFeO}_3$  were synthesized using the sol-gel method to evaluate the feasibility of this approach in producing high-entropy oxides. Characterization of the samples by X-ray diffraction revealed significant findings, providing relevant insights to guide future studies in this promising field. These findings contribute to advancing the understanding and potential applications of high-entropy oxides.

Keywords: *Oxides, Sol-Gel, HEO's.*

## Resumo

Os óxidos de alta entropia, um tópico recente, estão sendo extensivamente pesquisados devido ao seu potencial de aplicação em tecnologias emergentes e inovações em diversas áreas. No âmbito desta pesquisa, foram sintetizadas amostras individuais de  $\text{CaFeO}_3$ ,  $\text{CeFeO}_3$ ,  $\text{NdFeO}_3$  e  $\text{PrFeO}_3$  utilizando o método sol-gel, com o objetivo de avaliar a viabilidade desse método na produção de óxidos de alta entropia. A caracterização das amostras por difração de raios X revelou resultados significativos, proporcionando resultados relevantes para orientar futuros estudos nesse campo promissor. Esses achados contribuem para o avanço do entendimento e potencial aplicação dos óxidos de alta entropia.

Palavras-chave: *Óxidos, Sol-Gel, HEOs.*

# CAPÍTULO 1

## 1. Introdução

O constante avanço tecnológico e a busca por materiais inovadores têm desempenhado um papel fundamental na evolução das aplicações industriais e tecnológicas ao longo dos tempos. Dentro desse cenário, os óxidos de alta entropia emergem como uma classe de materiais promissora, oferecendo propriedades únicas e versatilidade para uma ampla gama de aplicações. Desde os primórdios da civilização, o desenvolvimento de materiais tem sido intrinsecamente ligado ao progresso humano, passando de materiais naturais na Idade da Pedra até a sofisticação das ligas metálicas durante a Revolução Industrial que marcou um ponto crucial na evolução dos materiais introduzindo novos elementos e ligas comerciais, incluindo aços inoxidáveis e ligas de titânio (MURTY et al., 2019).

No entanto, a história das ligas de alta entropia, especialmente aquelas baseadas em óxidos, adiciona uma dimensão fascinante a esse percurso. A compreensão desses materiais vai além das propriedades convencionais, desafiando as premissas estabelecidas e oferecendo novas perspectivas para aplicações avançadas. Ao conhecermos a história dessas ligas, somos conduzidos por uma narrativa de descobertas, desde os primeiros estudos de Karl Franz Achard no século XVIII até as pesquisas inovadoras de Brian Cantor e outros cientistas contemporâneos (MURTY et al., 2019).

Nesta pesquisa, propomos explorar o fascinante universo dos óxidos de alta entropia, analisando de forma abrangente suas propriedades estruturais e funcionais, com o intuito de examinar suas potenciais aplicações em diversas áreas. Com esse propósito, delineamos como objetivo principal deste trabalho a investigação da viabilidade do método sol-gel na produção de óxidos de alta entropia.

A fabricação dos óxidos individuais por meio do método sol-gel foi conduzida, visando obter uma compreensão mais aprofundada das condições ideais de síntese e das características resultantes. Este estudo pretende contribuir para o avanço do conhecimento sobre os óxidos de alta entropia, fornecendo resultados que podem ser relevantes para sua aplicação em tecnologias emergentes e inovações em diversas áreas.

# CAPÍTULO 2

## 2. Fundamentação Teórica

No panorama da pesquisa em materiais avançados, as ligas de alta entropia assumiram um papel central e significativo no campo de pesquisa de materiais desafiando paradigmas tradicionais na concepção de estruturas metálicas. Originando-se no início do século XXI, esse campo inovador destaca-se pela combinação de múltiplos elementos em proporções equimolares, visando criar estruturas com propriedades únicas e desempenho superior. Juntamente com as ligas, os óxidos de alta entropia têm sido objeto de crescente interesse, ampliando as fronteiras do conhecimento sobre materiais de alta complexidade. A compreensão profunda desses materiais requer métodos analíticos sofisticados, e a difração de raio X destaca-se como uma ferramenta essencial. Desde suas origens no início do século XX, a difração de raio X tem sido fundamental na caracterização estrutural de materiais, pois fornece informações valiosas sobre a organização atômica e molecular. No contexto das ligas e óxidos de alta entropia, a difração de raio X assume um papel crucial na revelação das intrincadas estruturas cristalinas que atribuem características únicas a esses materiais. Complementarmente, o método sol-gel se destaca como uma abordagem versátil na síntese de materiais, oferecendo controle preciso sobre a composição química e a estrutura morfológica. Sua aplicação na produção de ligas de alta entropia e óxidos tem proporcionado avanços significativos, consolidando-se como uma técnica indispensável na manipulação controlada de propriedades físicas e químicas.

Este capítulo explorará a evolução histórica das ligas de alta entropia, a ascensão dos óxidos de alta entropia, a contribuição vital da difração de raio X para a compreensão estrutural desses materiais, e o papel preponderante do método sol-gel na síntese eficiente e customizada. Ao compreender o contexto histórico e as técnicas fundamentais associadas a esses materiais, este estudo visa estabelecer uma base sólida para a investigação que se segue, delineando o caminho para a exploração aprofundada dessas inovadoras fronteiras da ciência dos materiais.

## 2.1. Ligas de Alta Entropia

A história das ligas começa com Karl Franz Achard, um cientista e metalurgista alemão do final do século XVIII, que desempenhou um papel fundamental ao estudar ligas multicomponentes com cinco a sete elementos (MURTY et al., 2019). Ele realizou testes em todas as ligas, incluindo densidade, dureza, resistência, ductilidade, resistência a ar seco, ar úmido e ácido clorídrico, e sulfeto de hidrogênio úmido. Achard foi pioneiro ao perceber que as propriedades das ligas são distintas e imprevisíveis em comparação com os metais puros, marcando um marco importante na história da metalurgia e da ciência dos materiais. Seu trabalho foi publicado em 1788 em um livro intitulado "*Recherches sur les Propriétés des Alliages Métallique*" (MURTY et al., 2019).

Entretanto, foi somente em 1981 que o renomado cientista de materiais e metalurgista britânico, Brian Cantor, propôs o conceito inovador de ligas de alta entropia (HEA). Reconhecido por suas contribuições significativas para o campo das ligas de alta entropia e materiais avançados, Cantor realizou estudos pioneiros sobre a microestrutura e propriedades dessas ligas, demonstrando suas características únicas e potencialidades. Uma de suas principais contribuições foi a pesquisa realizada em 1981, juntamente com seu aluno Alain Vincent, na qual produziram várias ligas equiatômicas misturando muitos componentes diferentes em proporções iguais (MURTY et al., 2019). Eles conseguiram criar uma liga com 20 componentes diferentes, cada um em 5%,  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  o que estabeleceu um recorde na época. Ele observou que ligas equiatômicas com 20 componentes são multifásicas e frágeis. Cantor também descobriu que uma liga de cinco componentes formava uma solução sólida cúbica de face centrada (FCC), enquanto ligas de seis a nove componentes apresentavam dendritas primárias da fase FCC. Ele concluiu que o número total de fases nessas ligas era inferior ao máximo permitido pela regra de fases de Gibbs. Esses estudos foram fundamentais para o desenvolvimento inicial do conceito de ligas de alta entropia. Suas contribuições foram fundamentais para o avanço do entendimento e aplicação das ligas de alta entropia em diversas aplicações tecnológicas e industriais. (MURTY et al., 2019).

Buscando melhorar a mistura entre componentes e reduzir fases nas HEAs, na década de 1990, Jien-Wei Yeh iniciou pesquisas nas Ligas de Alta Entropia (HEAs) e produziu o primeiro lingote por fusão a arco em cadinho refrigerado. Foram preparadas cerca de 40 ligas equiatômicas, cada uma com 59 componentes, e investigações

detalhadas foram realizadas em microestrutura, dureza e resistência à corrosão. Com base nesses resultados, Yeh escolheu 20 ligas experimentais para sua tese de mestrado em 1996, abrangendo elementos como Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Zr, Pd e Al, categorizadas em três séries equiatômicas. Todas exibiram estrutura dendrítica no estado de fundição, com alta dureza. Os padrões de difração de raios-X sugeriram potenciais estruturas cristalinas novas. As ligas mostraram resistência à corrosão em soluções ácidas devido à adição de elementos como Cr e Mo, juntamente com benefícios de baixa energia livre pela alta entropia de mistura. O estudo revelou efeitos como alta entropia, distorção de rede e difusão lenta. (GAO et al., 2016).

Atualmente há grandes programas de pesquisa em andamento em muitos países e milhares de artigos sendo publicados a cada ano sobre o assunto. Além disso, há muitos fenômenos e propriedades desses materiais que ainda precisam ser completamente explorados e compreendidos, como a segregação durante a solidificação, a dinâmica de deposição de vapor, as estruturas de defeitos pontuais, a interdifusão multicomponente, a ordenação e aglomeração de curto alcance, a recristalização e o desenvolvimento de textura, a estrutura e propriedades de fronteiras de grãos, a fadiga e a fluência, a fragilização por intersticiais, as propriedades elétricas e magnéticas, a resistência ao desgaste, a soldagem e união, os efeitos da irradiação, entre outros (BAKER; CANTOR; YEH, 2023). Portanto, há muito trabalho a ser feito e muitas descobertas emocionantes a serem feitas no campo dos materiais de alta entropia.

## 2.2. Definição das HEAs

A definição de ligas de alta entropia está relacionada à alta entropia de mistura e ao número de elementos principais na liga. De acordo com GAO et al. (2016), uma definição operacional de HEAs é baseada na mudança da entropia configuracional, onde HEAs são caracterizadas por uma entropia configuracional maior ou igual a 1,5 R (equação 3). Embora a entropia total de mistura tenha quatro contribuições, como entropia configuracional, vibracional, dipolo magnético e aleatoriedade eletrônica, a entropia configuracional é dominante sobre as outras três contribuições (FULTZ, 2010; SWALIN, 1972; apud GAO et al., 2016).

Existem diferentes modelos para calcular a entropia configuracional, dependendo da complexidade da estrutura cristalina, mas o modelo mais simples é o modelo de solução sólida, que assume que todos os átomos são distribuídos aleatoriamente em uma

única posição cristalográfica, ou seja, é útil para substâncias em que a mistura dos átomos é homogênea e não há preferência por posições específicas na rede cristalina (DIPPO; VECCHIO; 2021).

De acordo com GAO et al. (2016), o cálculo da entropia fornece a previsão das energias livres de Gibbs, fases energeticamente favoráveis e se o aumento da entropia pode estabilizar uma determinada fase. A partir da termodinâmica estatística, a equação de Boltzmann pode ser usada para calcular a entropia de configuração de um sistema

$$\Delta S_{conf} = B \ln n, \quad (1)$$

onde B é a constante de Boltzmann e n é o número de maneiras pelas quais a energia disponível pode ser distribuído entre as partículas do sistema. Assim, a mudança na entropia de configuração por mol para a formação de uma solução sólida a partir de n elementos com fração molar  $x_i$  é

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (2)$$

Essa equação baseia-se na suposição de que os componentes têm igual probabilidade de estar em qualquer posição de rede. Se esses componentes também estiverem em proporção atômica igual entre si, ou seja, equiatômica, sua entropia de configuração por mol pode ser calculada como

$$\Delta S_{conf} = -B \ln w = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (3)$$

onde R é a constante dos gases, 8.314J/K mol (Gao et al., 2016) (Dippo; Vecchio; 2021).

No contexto de materiais de alta entropia, as entropias configuracionais são frequentemente classificadas como alta ( $\Delta S_{conf} \geq 1.5R$ ), média ( $1.5R \geq \Delta S_{conf} \geq 1R$ ) e baixa ( $\Delta S_{conf} \leq 1R$ ).

## 2.3. Óxidos de Alta Entropia

Os óxidos de alta entropia, também conhecidos como High-Entropy Oxides (HEOs), são uma classe de materiais avançados que compartilham algumas características comuns com as ligas de alta entropia. Dado o caráter emergente dessa área, os HEOs surgiram como uma extensão do sistema das ligas de alta entropia por Rost et al. (apud SARKAR, 2018) e vem ganhado destaque nos últimos anos devido ao seu potencial para aplicações em diversas áreas, incluindo eletrônica, catálise, eletroquímica e materiais para coleta de energia (GAO et al., 2016).

De acordo com LIU et al (2023), os óxidos de alta entropia podem apresentar quatro efeitos principais: o efeito de alta entropia, o efeito de difusão lenta, o efeito de distorção severa da rede e o efeito de coquetel. O efeito de alta entropia permite que esses óxidos acomodem diferentes elementos de forma estável, resultando em uma alta possibilidade de estabilização de uma estrutura cristalina de fase única. O efeito de difusão lenta pode contribuir para a estabilidade química dos óxidos de alta entropia, controlando a difusão de espécies químicas através do material. A distorção severa da rede pode diminuir a condutividade térmica e elétrica dos óxidos de alta entropia, mas aumenta a resistência do material à pressão e reduz a geração de defeitos após ciclos de carga e descarga. O efeito coquetel pode fornecer propriedades únicas que podem melhorar as funções do material.

Os HEOs podem ser preparados por meio de diversos métodos, incluindo reações de estado sólido de alta temperatura entre sais metálicos, método sol-gel, coprecipitação, métodos solvotérmicos, hidrotérmicos, mecanoquímicos, sonoquímicos, de combustão em solução, de pirólise por spray e de redução química. (LIU et al., 2023). Além disso, a moagem de bolas, secagem, pré-calcinação, moagem secundária, prensagem a seco e têmpera em alta temperatura são algumas etapas comuns no processo de preparação de HEOs. A seleção do método de preparação depende das demandas específicas e do propósito do estudo, bem como das propriedades desejadas do material resultante. Por exemplo, o método sol-gel é vantajoso para a preparação de HEOs com ingredientes mais complexos, enquanto a reação de estado sólido é mais adequada para HEOs com ingredientes relativamente simples e seguros. A maioria dos óxidos de alta entropia é preparada por meio de reações clássicas de estado sólido em altas temperaturas entre sais metálicos devido à facilidade de manipulação observada em estudos recentes (LIU et al., 2023).

O óxido de alta entropia  $(\text{GdTbDyHoEr})_2\text{O}_3$  foi sintetizada usando um método de aprisionamento estérico polimérico (sol-gel) (TSENG et al., 2019). Os precursores foram sais de nitrato  $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ) e  $\text{L}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). Os nitratos em uma proporção equimolar foram dissolvidos em água e, em seguida, solução de álcool polivinílico (PVA) foi adicionada. A solução foi agitada à temperatura ambiente por 2 horas, seguida de evaporação da água a  $200^\circ\text{C}$ . Após a mistura, o PVA de cadeia longa aprisionou homogeneamente os cinco cátions em uma estrutura orgânica em orgânica homogênea e amorfa. O pó seco foi moído e calcinado a  $600^\circ\text{C}$  e após foi feito diversos tratamentos térmicos ( $700^\circ\text{C}$  a  $1200^\circ\text{C}$ ). Gd, Tb, Dy, Ho e Er foram escolhidos pois apresentam a mesma estrutura cúbica  $\text{A}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ia}^{3+}$ ), quando preparados individualmente pelo método de Sol Gel.

Em 2018, DABROWA et al. obtiveram amostras de  $(\text{CrFeMnNiCo})_3\text{O}_4$  usando um moinho de bolas. Amostras similares ao de DABROWA et al.,  $(\text{CrFeMnNiZn})_3\text{O}_4$  e  $(\text{CrFeMnCoZn})_3\text{O}_4$ , foram obtidas pelo método sol-gel por MAO et al. em 2020. Os dois métodos de preparação, neste caso, resultam em amostras análogas.

A seleção dos elementos para óxidos de alta entropia baseia-se na consideração de simetrias da estrutura cristalina dos óxidos individuais, os raios catiônicos e nos estados de oxidação (YANG et al., 2023) (DABROWA et al., 2018) (MAO et al., 2020). Todos os óxidos individuais do Cr, Fe, Mn, Co, Ni e Zn possuem a estrutura cristalina  $\text{Fd}_{-3m}$  e o mesmo estado de oxidação  $\text{M}^{+2}$ , o que levou a formação do óxido de alta entropia  $(\text{CrFeMnNiZn})_3\text{O}_4$  e  $(\text{CrFeMnCoZn})_3\text{O}_4$ . Em alguns casos, a estrutura cristalina inicial não é importante. Por exemplo, DABROWA et al. (2018) partiu de óxidos individuais com estruturas cristalinas bem diferentes, no processo de moinho de bolas, e resultou no  $(\text{CrFeMnNiCo})_3\text{O}_4$ . Formação do óxido de alta entropia aqui é porque os cátions de Co, Cr, Fe, Mn e Ni possuem raios iônicos similares, podem existir no estado  $\text{M}^{+2}$  e exibem alta solubilidade entre eles. Outro exemplo de conjunto de óxidos individuais que não apresentam a estrutura cristalina uniforme é o caso do  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$  (ROST et al., 2015). A razão da formação é a eletronegatividade e a coordenação catiônica.

Uma revisão completa sobre os óxidos de alta entropia é apresentada no trabalho de AKRAMI et al. (2021) e OSES; TOHER; CURTAROLO (2020). Na Tabela 1 abaixo, estão apresentados alguns óxidos de alta entropia.

**Tabela1.** Alguns óxidos de alta entropia realizados e os respectivos métodos e autores.

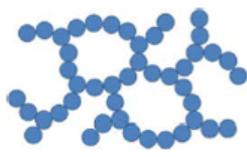
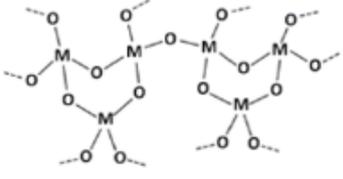
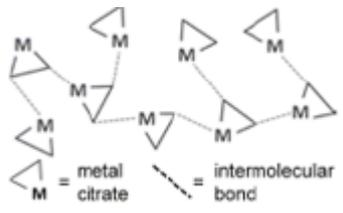
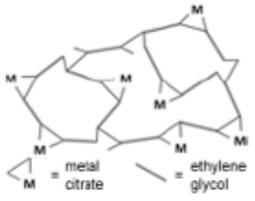
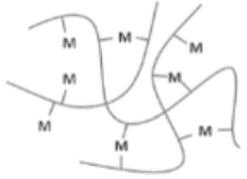
HEA	Método	Referência
$(\text{CrMnFeCoNi})_3\text{O}_4$	Moinho de bolas Fritsch Pulverisette 7.	CIESLAK et al. (2021)
$(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$	Reação de estado sólido	ROST et al. (2015)
$(\text{GdTbDyHoEr})_2\text{O}_3$	Sol Gel	TSENG et al. (2019)
$(\text{CrFeMnNiCo})_3\text{O}_4$	Moinho de bolas RETSCH MM 400	DABROWA et al. (2018)
$(\text{CrFeMnNiZn})_3\text{O}_4$ e $(\text{CrFeMnCoZn})_3\text{O}_4$	Sol Gel	MAO et al. (2020)

## 2.4. Método Sol-Gel

A metodologia sol-gel teve origens na nanociência em 1921, desenvolvendo-se na década de 1960 devido às necessidades da indústria nuclear. O método ganhou destaque em 1984, com contribuições notáveis de pesquisadores como Dr. Jeffrey Brinker, Dongyuan Zhao e David Avnir. Até 2011, experimentou um desenvolvimento significativo, tornando-se a tecnologia mais atrativa para diversas aplicações, sendo amplamente utilizada (MAHATO et al., 2023). Esse método é utilizado para criar materiais como vidros, cerâmicas, filmes finos e nanopartículas e suas vantagens incluem baixas temperaturas de reação, controle preciso da composição, alta pureza e capacidade de aplicação em larga escala (MAHATO et al., 2023). Em comparação com técnicas convencionais, como deposição por vapor e eletroquímica, o sol-gel é vantajoso por não exigir equipamentos caros ou tratamento em alta temperatura, resultando em revestimentos de alto desempenho a custos mais baixos (YANG; ZHU; LI, 2022).

No processo sol-gel, existem várias maneiras diferentes de formar um gel. Às vezes, os mesmos precursores podem resultar em estruturas muito diferentes com apenas pequenas alterações nas condições. A Tabela 2 destaca os cinco principais tipos de gel que são destaque no método sol-gel (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

**Tabela 2.** Cinco tipos principais de gel presentes no método sol-gel. *Fonte adaptada de DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016.*

Tipo de gel	Ligação	Fonte	Diagrama do gel
Coloidal	Partículas conectadas por forças de Van der Waals ou ligação de hidrogênio	Sóis de óxidos ou hidróxidos metálicos	
Polímero metal-oxano	Polímeros inorgânicos interconectados por ligações covalentes ou intermoleculares	Hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos, por exemplo, SiO <sub>2</sub> a partir de ortossilicato de tetrametila	
Complexo metálico	Complexos metálicos fracamente interligados	Solução concentrada de complexo metálico, por exemplo, citrato metálico aquoso ou ureia metálica etanólica. Frequentemente formam resinas ou sólidos vítreos em vez de géis	
Complexo polimérico I Complexo polimerizável in situ (método 'Pechini')	Polímeros orgânicos interconectados por ligações covalentes e coordenadas	Esterificação entre álcool polihidroxílico (por exemplo, etilenoglicol) e ácido carboxílico com complexo metálico (por exemplo, metal-citrato)	
Complexo polimérico II Polímeros coordenados e reticulados	Polímeros orgânicos interconectados por ligações coordenadas e intermoleculares	Polímero coordenado (por exemplo, alginato) e solução de sal metálico (tipicamente aquosa)	

No estudo de CHEN; SOUTAR (2009), é descrito o processo sol-gel para a síntese de cerâmicas, que consiste em quatro etapas principais:

a) Formação de um sol estável pela dissolução de precursores em solventes, com fatores de controle incluindo variação de solventes, teor de água, pH, condições de envelhecimento e concentração de reagentes.

b) Gelificação do sol, frequentemente por condensação de alcóxidos metálicos, oxidação e oxolação de precursores.

c) Secagem do gel monolítico com controle crucial da taxa de volatilização do solvente para manter a estrutura do gel e minimizar a agregação de partículas.

d) Tratamento térmico, com variações no processo baseadas nos precursores usados para a cerâmica em massa e dopantes, como alcoóxidos metálicos, misturas de alcoóxidos e sais, ou somente sais.

A formação de um sol ocorre por meio da hidrólise e condensação de precursores de alcoóxidos metálicos, mas um sol pode ser definido de forma mais geral como uma suspensão coloidal, que abrange uma variedade mais ampla de sistemas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). A formação do sol pode ser controlada por vários fatores, como a escolha do precursor, o tipo de solvente, a concentração de reagentes, o pH e a temperatura (CHEN; SOUTAR, 2009). A gelificação do sol é a seguinte etapa à formação do sol no processo sol-gel, onde envolve a transformação do sol em um gel. Durante a gelificação, ocorre a condensação dos precursores presentes no sol, formando ligações químicas entre as partículas coloidais e levando à formação de uma rede tridimensional, o gel. A gelificação pode ser realizada por diferentes métodos, como a adição de um agente gelificante, a evaporação do solvente ou a mudança de pH. O tratamento térmico ocorre após a gelificação do sol e envolve a aplicação de calor para transformar o gel em uma cerâmica sólida e densa. Durante o tratamento térmico, ocorrem várias transformações físicas e químicas no gel, incluindo a remoção de solventes e a queima dos precursores para formar ligações químicas mais fortes entre as partículas coloidais. A temperatura e o tempo de tratamento térmico podem ser ajustados para controlar as propriedades da cerâmica final, como a densidade, a porosidade, a cristalinidade e a microestrutura. O tratamento térmico pode ser realizado em diferentes atmosferas, como ar, nitrogênio ou vácuo, dependendo dos requisitos da cerâmica final (CHEN; SOUTAR, 2009).

A escolha do precursor é crucial, influenciando as características do material sólido resultante. Além disso, fatores como taxa de evaporação, tratamento térmico e métodos de processamento também impactam a estrutura e porosidade. Por exemplo, durante a gelificação ou após ela, podem ocorrer reações químicas que levam à formação de sólidos insolúveis, os precipitados. Os precipitados são sólidos que se formam a partir de uma solução líquida quando ocorre uma reação química que produz um composto insolúvel. Esses sólidos são formados por partículas que se agregam e se separam da solução, formando uma fase sólida separada. A formação de precipitados é influenciada por fatores como a presença de certos íons na solução e a taxa de formação das partículas (LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).

A homogeneidade na geração de produtos de fase pura é essencial para garantir propriedades previsíveis, e o processo sol-gel, ao permitir a síntese a partir de precursores em solução, assegura uma mistura completa e maior homogeneidade na composição do produto final, resultando em maior pureza de fase. Além disso, a redução de temperaturas de síntese é vantajosa, possibilitando a produção de materiais sólidos com menor consumo de energia. O método sol-gel viabiliza sínteses em temperaturas mais baixas, especialmente útil para materiais sensíveis ou que requerem condições específicas de processamento. Isso contribui para um método mais eficiente, econômico e adaptável na produção de materiais sólidos com propriedades controladas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Após a finalização do método sol-gel, diversos métodos e técnicas podem ser utilizados para estudar o sólido resultante. Alguns exemplos de técnicas utilizadas para caracterizar processos sol-gel e o tipo de informações que podem fornecer estão listados na Tabela 3 abaixo:

**Tabela 3.** Métodos usados para caracterizar processos Sol-Gel. *Fonte: adaptada de CARTER; NORTON (2012a).*

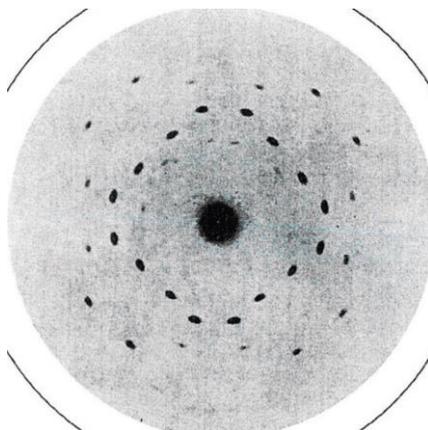
Técnica	O que é medido	Como é usado
Elipsometria	Espessura, constantes ópticas de filmes	Medir mudanças na espessura do filme, por exemplo, durante a secagem
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	Frequências vibracionais de ligações químicas, identificação qualitativa e quantitativa de grupos funcionais	Mudanças químicas durante gelificação, secagem e queima.
Espectroscopia Raman	Frequências vibracionais de ligações químicas, identificação de compostos, ordem estrutural e transições de fase	Mudanças químicas e estruturais durante gelificação, secagem e queima.
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido	Interação entre momentos magnéticos nucleares em átomos na amostra com ondas eletromagnéticas de radiofrequência, indicador sensível das propriedades estruturais e de ligação química; identificação de fase e ambiente	Cinética de polimerização, evolução temporal de espécies condensadas. Os deslocamentos químicos na RMN de $^{29}\text{Si}$ são funções do estado de polimerização do silício, caracterizando o ambiente de ligação local.
Microscopia eletrônica de transmissão	Cristalinidade e identificação de fase por difração, microestrutura em alta resolução espacial	Transformação de amorfo para cristalino durante a queima; experimentos podem ser realizados in situ.
Difração de raios-X	Cristalinidade e identificação de fase, informações microestruturais médias	Transformação de amorfo para cristalino durante a queima; experimentos podem ser realizados in situ.

Neste estudo, soluções aquosas diluídas de PVA (10% p/v) e nitrato metálico saturado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) foram preparadas separadamente e depois misturadas em certas proporções de unidade metal: monômero. A principal função do polímero na reação é fornecer uma rede polimérica para impedir a mobilidade dos cátions, permitindo a manutenção da estequiometria local e minimizando a precipitação de fases indesejadas. A solução foi mantida à temperatura ambiente sob agitação durante 2 horas e depois aquecida a  $300^\circ\text{C}$  sob agitação até a evaporação total da água e degradação térmica parcial do polímero. Este produto foi denominado pó precursor. Os materiais nanoestruturados foram obtidos após calcinação dos pós precursores sob atmosfera de ar a  $400^\circ\text{C}$ . Desta forma, foram preparadas nanopartículas de ZnO dopadas com Fe contendo diferentes concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (1, 2, 5, 7, 9 e 10% em mol). Essas

amostras foram chamadas Zn100 (ZnO) e Fe(X)Zn(100-X) (dopado com X mol% de Fe<sup>3+</sup> ions).

## 2.5. Difração de Raios X

Em novembro de 1912, em Cambridge, ocorreu a palestra de Max von Laue sobre a difração de raios X, na qual ele apresentou os resultados experimentais obtidos por seus colegas Walter Friedrich e Paul Knipping. Esses resultados marcaram a primeira observação da difração de raios X por um cristal, utilizando o mineral sulfeto de zinco (ZnS). Ele propôs que os raios X poderiam ser difratados por um arranjo tridimensional de átomos em um cristal, confirmando assim a natureza ondulatória dos raios X. A descoberta de Max von Laue lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1914 (THOMAS, 2012).



**Figura 1.** A foto de difração de raios X de ZnS tirada por Max Laue revelou pontos de formas e intensidades variadas. *Fonte: THOMAS, 2012.*

Os pontos na foto resultante da difração de raios X de ZnS (Figura 1), conforme capturada por Max von Laue, representam padrões específicos de difração causados pela interação dos raios X com a estrutura cristalina do sulfeto de zinco (THOMAS, 2012). A disposição e as características desses pontos carregam informações valiosas sobre a estrutura atômica do cristal. Quando um feixe de raios X é direcionado para um cristal, ele é difratado em diferentes direções pelos átomos do cristal, produzindo um padrão de pontos na placa fotográfica. Cada ponto na foto representa um feixe de raios X difratado em uma direção específica. A forma e a intensidade dos pontos estão relacionadas à disposição dos átomos no cristal e às propriedades de difração do material. A análise desses padrões permite aos cientistas inferir a estrutura tridimensional do cristal, incluindo a posição dos átomos e a distância entre eles. Essa observação provou que os

raios X possuíam natureza ondulatória, resolvendo uma controvérsia que persistia desde a descoberta dos raios X, há 17 anos (THOMAS, 2012).

A descoberta de Max von Laue em relação à difração de raios X foi fundamental para o trabalho subsequente de William Lawrence Bragg (THOMAS, 2012). Com a confirmação de que os raios X podiam sofrer difração por um cristal, durante o verão de 1912 na Universidade de Leeds, no Reino Unido, Bragg teve uma ideia revolucionária quando retornou à Universidade de Cambridge no final das férias. Lawrence Bragg percebeu que os resultados de Laue poderiam ser interpretados como o resultado da reflexão de raios X por planos de átomos dentro do cristal. Ele reconheceu que as observações de raios X, como as iniciadas por Laue, poderiam fornecer evidências valiosas sobre a disposição dos átomos em um cristal. Essa percepção levou à formulação da Lei de Difração de raios X de Bragg. (THOMAS, 2012).

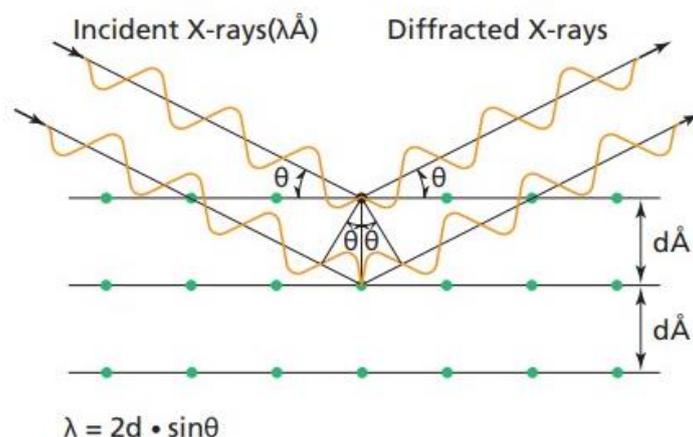
A lei de Bragg descreve a difração de raios X como um fenômeno que ocorre quando um feixe estreito de raios X incide sobre um cristal e é disperso em direções específicas devido à interação com os átomos no cristal (BRAGG, 1922). Esse processo resulta em padrões de difração que podem ser observados e analisados para determinar a estrutura cristalina do material. A lei de Bragg descreve matematicamente como ocorre a difração de raios X em um cristal. Ela estabelece que a difração ocorre quando a diferença de caminho percorrido pelos raios X refletidos por dois planos de átomos adjacentes em um cristal é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. A lei de Bragg é expressa pela equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (4)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância entre os planos de átomos adjacentes no cristal,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X e  $\theta$  é o ângulo de difração dos raios X (BRAGG, 1922).

Essa equação mostra que a difração de raios X ocorre em ângulos específicos e que a distância entre os planos de átomos no cristal pode ser determinada a partir do comprimento de onda dos raios X e dos ângulos de incidência e difração (BRAGG, 1922).

Na Figura 2 abaixo é ilustrado a lei de Bragg.

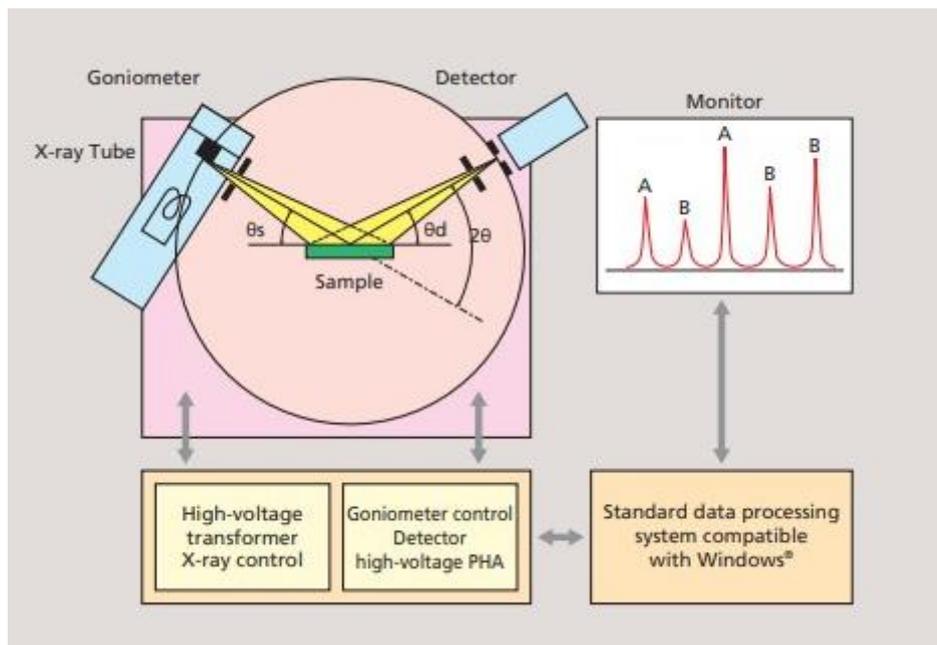


**Figura 2.** Ilustração da lei de Bragg, onde  $d$  é a distância entre os planos paralelos adjacentes. *Fonte: (SHIMADZU CORPORATION, 2020)*

A abordagem dos Bragg forneceu uma maneira confiável de determinar a arquitetura interna de todos os sólidos cristalinos e, assim, explicar suas propriedades (THOMAS, 2012). Uma vez que a estrutura do diamante foi descoberta - com sua matriz infinita de átomos de carbono fortemente ligados a outros em três dimensões - sua dureza pôde ser compreendida. Da mesma forma, quando a cristalografia de raios X revelou a estrutura do grafite na década de 1930, sua maciez fez sentido. Diamante e grafite têm a mesma composição, mas suas estruturas os tornam mecanicamente, quimicamente e eletronicamente muito diferentes (THOMAS, 2012).

Um difratômetro é um instrumento utilizado para realizar análises de difração de raios-X em amostras cristalinas, e o funcionamento geralmente segue os princípios da difração de raios-X por cristais. O difratômetro utiliza uma fonte de raios-X, que neste caso pode ser o *XRD-7000* na qual foi usado neste experimento, para gerar raios-X focalizados. A amostra a ser analisada é fixada no eixo do espectrômetro, geralmente chamado de goniômetro, no caso do *XRD-7000* (SHIMADZU CORPORATION, 2020). A unidade vertical goniométrica  $\theta/2\theta$  permite a análise de amostras em diversos estados, pois a amostra e o detector giram em relação à fonte de raios X; quando um se move através de  $\theta$ , o outro se move através de  $2\theta$ . Alternativamente, a amostra pode ser mantida fixa, e o detector e a fonte giram em direções opostas. A geometria convencional de XRD é frequentemente chamada de geometria de Bragg-Brentano. A fórmula de Scherrer afirma que  $\Delta\theta \cdot \Delta x = 2\pi$ , onde  $\Delta\theta$  é a largura do pico (meia largura do ângulo de espalhamento) e  $\Delta x$  é o diâmetro médio da partícula (CARTER; NORTON, 2012b).

O resultado final é conhecido como o padrão de difração de raios-X da amostra. Esse padrão consiste em picos que correspondem às reflexões de raios-X pelos planos cristalinos da amostra. A análise computacional das posições e intensidades dos picos no padrão de difração permite realizar análises qualitativas. Pode-se determinar a constante de rede, avaliar tensões na amostra e realizar análises de filmes finos, entre outras aplicações (SHIMADZU CORPORATION, 2020). Um diagrama do difratômetro é mostrado na Figura 3 abaixo:



**Figura 3.** Diagrama de um difratômetro. Fonte: (SHIMADZU CORPORATION, 2020)

O Powder Diffraction File (PDF) é uma valiosa fonte de informações sobre dados de estrutura cristalina, contendo mais de 80.000 padrões de difração de raios X em pó de fase única (CARTER; NORTON, 2012b). Os padrões são apresentados em tabelas de espaçamentos interplanares e intensidades relativas de picos. A Difração de Raios X em Pó (XRD) é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar cerâmicas, permitindo a análise de grãos em todas as orientações possíveis. A identificação de fases é uma aplicação crucial da XRD em pó, facilitada por computadores que contêm o PDF (CARTER; NORTON, 2012b).

## CAPÍTULO 3

### 3. Metodologia

As amostras preparadas pelo método de sol gel foram:

- nitrato de Praseodímio + nitrato de Ferro + PVA;
- nitrato de Neodímio + nitrato de Ferro + PVA;
- nitrato de Cério (III) + nitrato de Ferro + PVA;
- nitrato de Cério (IV) + nitrato de Ferro + PVA;
- nitrato de Calcio + nitrato de Ferro + PVA

Maiores detalhes sobre as amostras estão dispostos na Tabela 4.

Estas amostras foram feitas para determinar a fase, pois no futuro pretende-se fazer uma única amostra com todos estes elementos, constituindo-se um óxido de alta entropia.

As amostras de Ce (III e IV) foram tratadas inicialmente a 900 °C. Como as mesmas não apresentaram uma única fase, foi realizado um tratamento a 1200 °C. As amostras de Nd e Pr foram tratadas somente a 1200 °C. A amostra de Ca foi tratada a 900 °C e o tratamento a 1200 °C degradou a amostra.

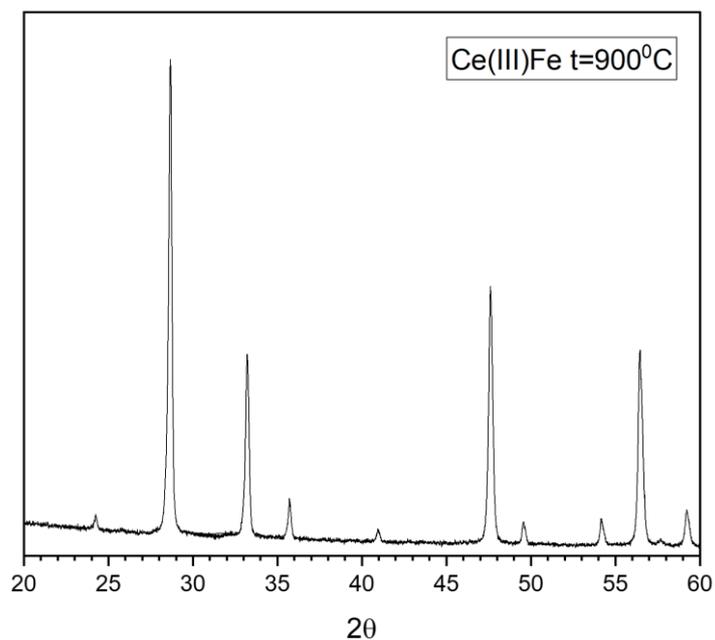
**Tabela 4.** Informações dos compostos químicos utilizados.

	Pureza	Massa	Marca
Nitrato de Praseodímio $Pr(NO_3)_3$	99,9%	416,99 g/mol	-
Nitrato de Neodímio $Nd(NO_3)_3$	99,9%	420,34 g/mol	-
Nitrato de Ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98%	404 g/mol	Vetec
Nitrato de Cério amoniacoal $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	98.5%	548,22 g/mol	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cerio (III) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99%	434,22 g/mol	Sigma-Aldrich
Álcool polivinílico $(C_2H_4O)_n$			Vetec

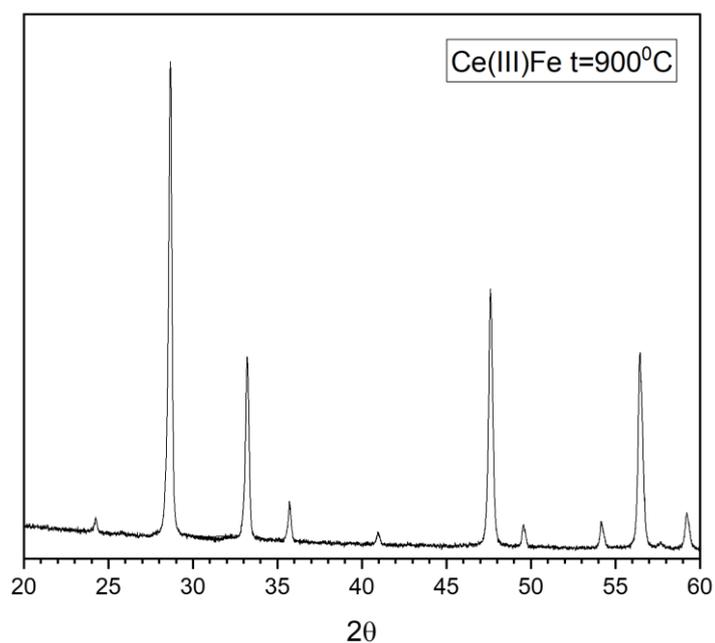
As amostras foram caracterizadas por difração de raios X com o equipamento *Shimadzu XRD-7000*, preferencialmente no intervalo de 20 a 80 graus. Por um defeito no equipamento, alguns difratogramas foram realizados em um curto intervalo angular.

# CAPÍTULO 4

## 4. Resultados e Discussões



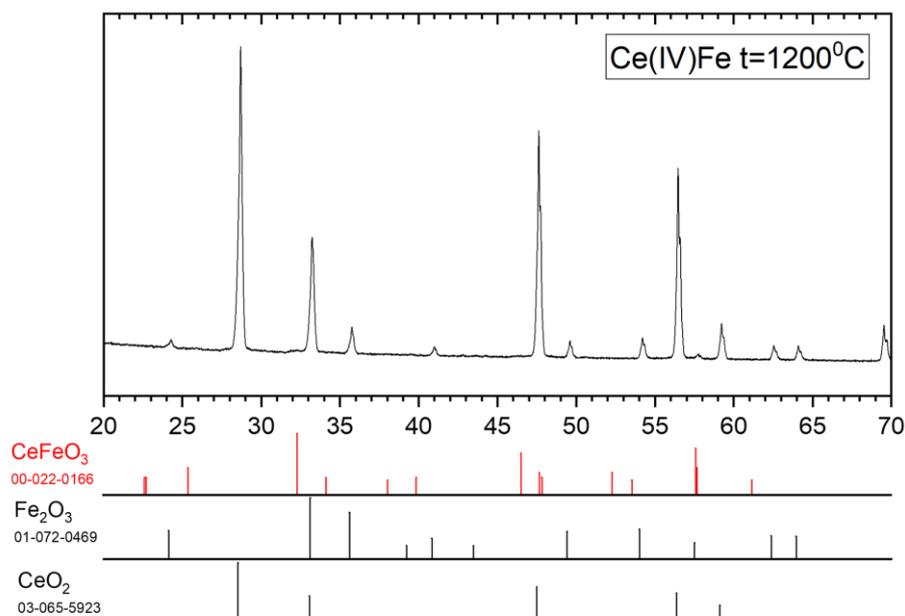
**Figura 4.** Difratoograma da amostra preparada com Nitrato de Cério (III) e Nitrato de Ferro tratada a 900<sup>o</sup> C.



**Figura 5.** Difratoograma da amostra preparada com Nitrato de Cério (IV) e nitrato de ferro tratada a 900<sup>o</sup> C.

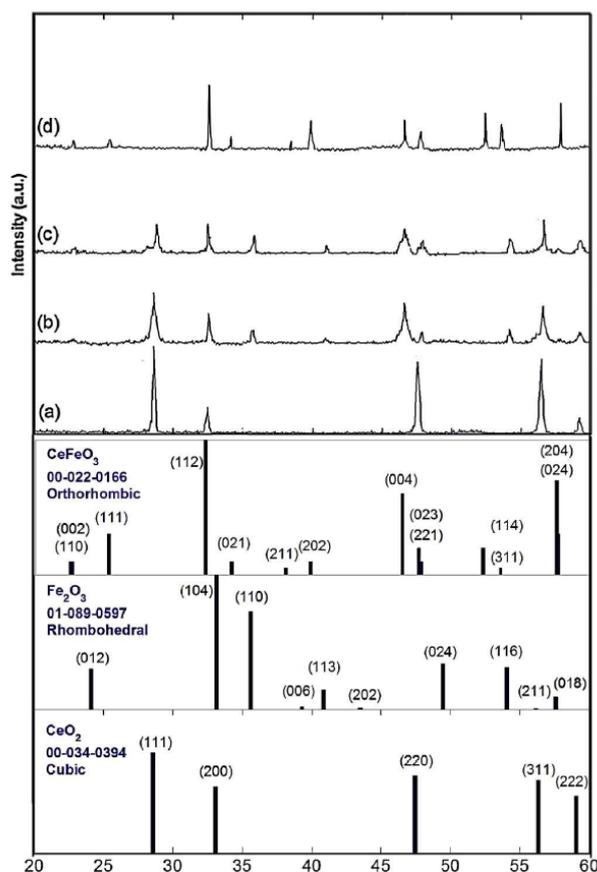
Primeiramente estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras preparadas com Cério (Figura 4,5 e 6). Nas amostras de nitrato de Cério III e nitrato de

cério IV amoniacal (figura 5 e 6) tratadas a 900 °C, duas diferentes fases são encontradas (figura 4): I) ficha do arquivo de difração de pó n° 01-072-0469, que corresponde à hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e II) ficha do arquivo de difração de pó n° 03-065-5923, do óxido de cério CeO<sub>2</sub>. Um tratamento térmico a 1200 °C (difratograma da Figura 6) não transformou as duas fases em uma fase única CeFeO<sub>3</sub>, conforme realizado na síntese de CeFeO<sub>3</sub> por moinho de bolas (Jabbarzare), que vamos discutir a seguir.



**Figura 6.** Difratograma da amostra preparada com nitrato de Cério (IV) e nitrato de Ferro preparada a 1200°C.

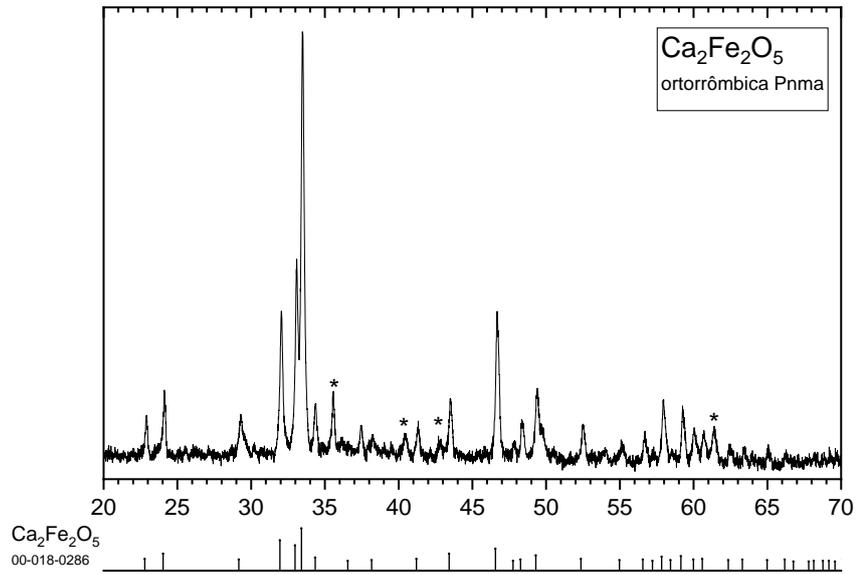
Na Figura 7(b), que apresenta o difratograma da amostra tratada a 800°C com óxidos de cério e ferro por meio de moinho de bolas (Jabbarzare, 2017), pode-se observar uma semelhança marcante com o difratograma de nossas amostras (Figura Cério Ferro). Jabbarzare et al. interpretam o difratograma da Figura 7(b) com duas fases distintas: os óxidos CeO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O tratamento térmico a 1200°C converte essas duas fases em uma única fase CeFeO<sub>3</sub> (Figura 7(d)). No entanto, nossas amostras não exibem essa transformação das duas fases para uma única fase durante o tratamento a 1200°C. Observa-se qualitativamente que os picos no difratograma da Figura 7(b) de Jabbarzare estão alargados, enquanto em nossas amostras, os picos apresentam baixa largura de linha. A largura de linha está relacionada ao tamanho de grão e/ou ao grau de cristalinidade da amostra. Essa pode ser a razão pela qual o tratamento térmico a 1200°C não resultou na transformação das duas fases em uma única fase em nosso caso.



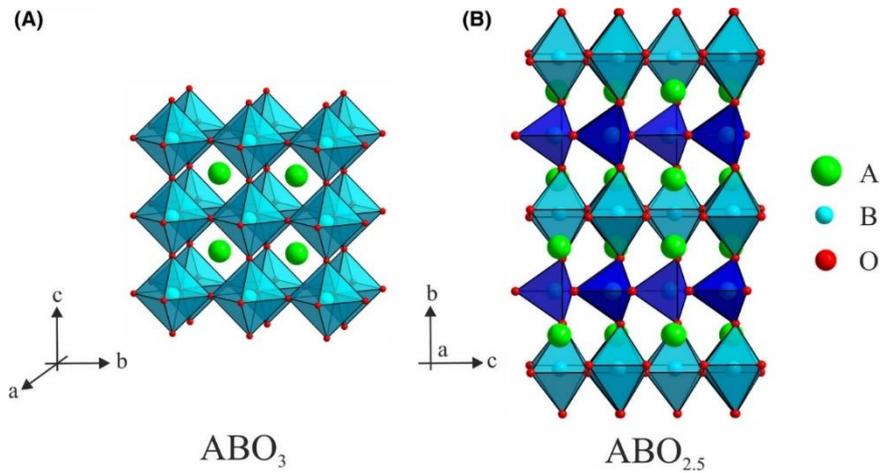
**Figura 7.** Difratomogramas a) sem tratamento térmico e depois de tratamento térmico por 3 horas a b) 800°C, c) 1000°C e d) 1200°C segundo Jabbarzare (Jabbarzare, 2017).

A ficha do arquivo de difração de pó nº 00-018-0286, referente ao  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , fornece informações sobre as posições e alturas dos picos na amostra da Figura 8. A estrutura do  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  está relacionada à perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) devido à introdução de um conjunto ordenado de vacâncias de oxigênio e à criação de uma estrutura de camada alternada de forma octaédrica e tetraédrica, com cátions de metais de transição coordenados (Figura 9). A célula ortorrômbica pertence ao grupo espacial  $Pcmn$ , sendo considerada uma perovskita deficiente de oxigênio. O dicalcio diferro pentaóxido ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  ou CFO) é conhecido como brownmillerita, apresentando propriedades antiferromagnéticas ( $T=730$  K) com um fraco ferrimagnetismo devido à inclinação dos octaedros (interação Dzyaloslavskii-Moriya) (TAKEDA et al., 1968). A dopagem com alumínio aumenta o ferromagnetismo fraco (PHAN et al., 2017). O CFO exibe uma significativa magnetorresistência, cujo mecanismo não está completamente explicado. Além disso, é utilizado como catalisador (HILLESHEIN JR et al., 2017). Há propostas para geração de hidrogênio por looping químico utilizando o CFO, que atua como

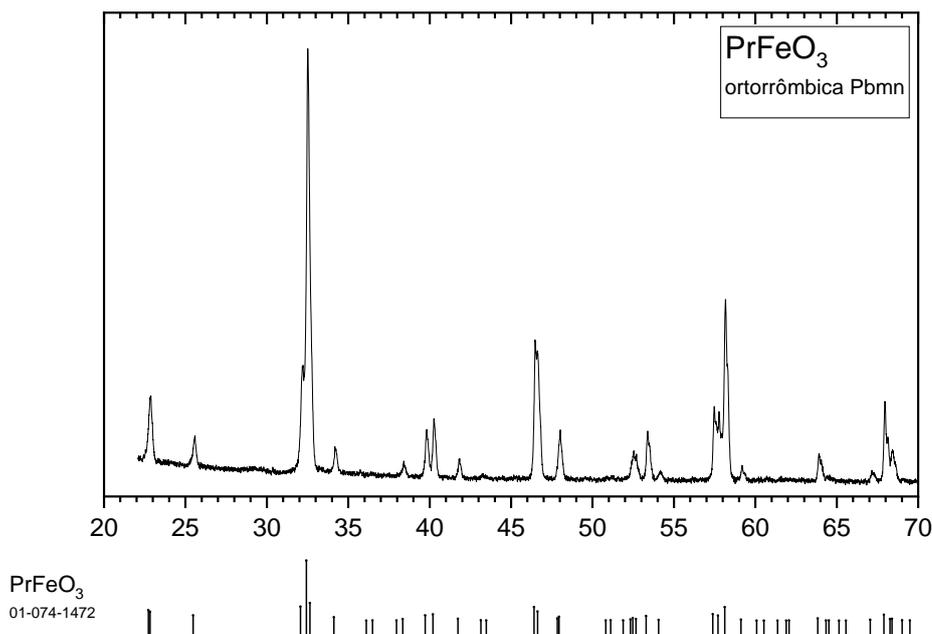
transportador de oxigênio (SUN et al., 2018). Suas propriedades fotocatódicas também são objeto de estudo (FREEMAN et al., 2020).



**Figura 8.** Difratoograma da amostra preparada com nitrato de Cálcio e nitrato de Ferro.

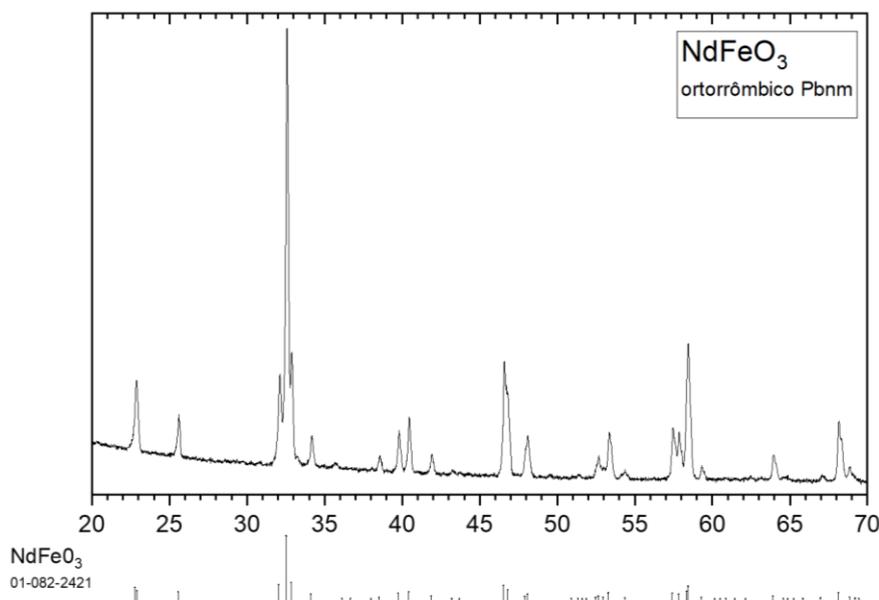


**Figura 9.** Comparação entre as estruturas grupo espacial (A) Pbnm ( $ABO_3 = \text{PrFeO}_3$  e  $\text{NdFeO}_3$ ) e (B) Pcmn ( $ABO_{2,5} = \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ). Fonte: PHAN et al., 2017.



**Figura 10.** Difratoograma da amostra preparada com nitrato de prósódio e nitrato de Ferro.

A posição e a altura dos picos do difratograma de raios X (Figura 10) estão em boa concordância com a ficha do arquivo de difração de pó n° 01-074-1472, que corresponde à fase ortorrômbica do  $\text{PrFeO}_3$  com o grupo espacial Pbnm. A perovskita  $\text{PrFeO}_3$  é conhecida por ser um material antiferromagnético, mas a dopagem pode transformá-la em ferromagnético. Este composto exibe alta reflexão na faixa de micro-ondas (YANG et al., 2023) e possui propriedades fotocatalíticas, fotocatólicas e fotoeletroquímicas, sendo estudado para aplicações como sensores de  $\text{CO}_2$  (FREEMAN et al., 2020). A dopagem com níquel causa uma distorção na estrutura octaédrica, resultando em um aumento na constante dielétrica, alterações na condutividade AC e o surgimento de ferromagnetismo fraco, confirmando suas propriedades multifuncionais (BHAT et al., 2023).



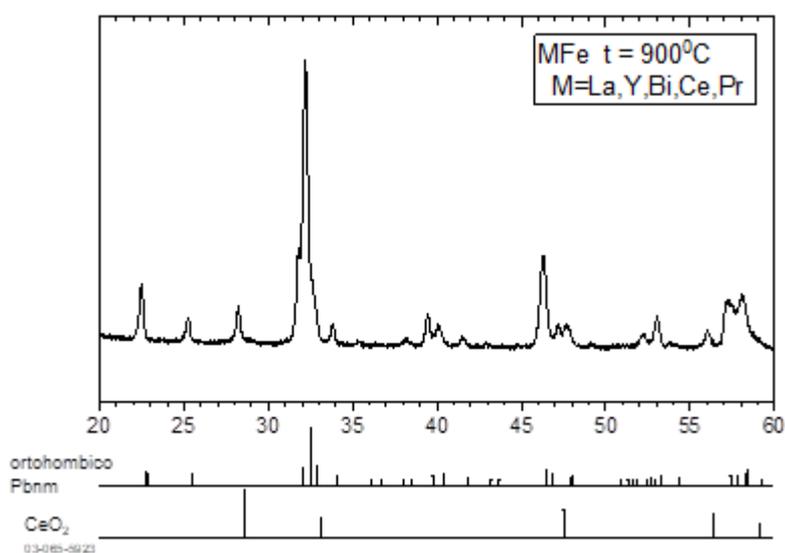
**Figura 11.** Difratoograma da amostra preparada com nitrato de neodímio e nitrato de Ferro

O difratograma de raios X (Figura 11) revela que os picos da amostra exibem o padrão característico da fase ortorrômbica do NdFeO<sub>3</sub>, conforme indicado pelo arquivo de difração de pó (PDF) nº 01-082-2421. O NdFeO<sub>3</sub> é um composto estruturado em perovskita distorcida, cristalizando de forma ortorrômbica com o grupo espacial Pbnm. Este material é um antiferromagneto com uma temperatura de Néel (TN) de 760 K (YUAN et al., 2011). A dopagem com cobalto em nanopartículas de NdFeO<sub>3</sub> confere uma significativa vantagem para aplicações em fotocatalise e dispositivos magnéticos duros (NGUYEN et al., 2020). A perovskita NdFeO<sub>3</sub> tem despertado grande interesse na literatura devido à sua não toxicidade, propriedades fotocatalíticas e magnéticas (alta magnetização de saturação), consolidando-a como uma alternativa promissora para catalisadores fotocatalíticos (SHANKARA et al., 2023) (NGUYEN et al., 2020).

Na Tabela 5 abaixo estão resumidos os resultados da difração de raios X das amostras preparadas.

**Tabela 5** - Resultados da difração de raios X das amostras.

Nitratos de partida	Temperatura de tratamento	Fases encontradas
Cério III, IV e Ferro	900 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematita PDF: 01-072-0469 CeO <sub>2</sub> óxido de cério PDF: 03-065-5923
Cério III, IV e Ferro	1200 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematita PDF: 01-072-0469 CeO <sub>2</sub> óxido de cério PDF: 03-065-5923
Calcio e Ferro	900 °C	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Pcmn PDF: 01-074-1472
Praseodímio e Ferro	1200 °C	NdFeO <sub>3</sub> Pbnm PDF: 01-074-1472
Neodímio e Ferro	1200 °C	NdFeO <sub>3</sub> Pbnm PDF:01-082-2421



**Figura 12.** Amostra teste preparada com nitratos de 0,2 La, 0,2 Y, 0,2 Bi, 0,2 Ce, 0,2 Pr e 1 Fe. Observa-se que a Fase ortorrômbica Pbnm está presente, assim como a fase CeO<sub>2</sub>.

A Figura 12 apresenta o resultado de uma amostra teste preparada com nitratos de 0,2 La, 0,2 Y, 0,2 Bi, 0,2 Ce, 0,2 Pr e 1 Fe. Essa amostra foi preparada como parte de um teste inicial e, posteriormente, foram obtidas respostas a partir do estudo realizado neste trabalho. Após esta investigação, observou-se que a fase ortorrômbica Pbnm está presente, assim como a fase CeO<sub>2</sub>.

## CAPÍTULO 5

### 5. Considerações Finais

As amostras produzidas pelo método sol-gel, utilizando nitrato de cério e ferro, não demonstraram uma única fase, ao contrário do método de moinhos de bolas. A análise de difração de raios X revelou a presença de duas fases distintas:  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

No processo sol-gel empregado, não foram observadas diferenças significativas entre o uso de Nitrato de Cério (III) e Nitrato de Cério (IV). No entanto, ao utilizar nitrato de cálcio, foi obtida uma amostra com uma única fase de  $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . As amostras preparadas com neodímio e praseodímio apresentaram uma fase única em cada caso, sendo  $\text{NdFeO}_3$  e  $\text{PrFeO}_3$ , respectivamente. Todos os difratogramas foram analisados com sucesso.

Esses resultados são cruciais na escolha dos candidatos experimentais apropriados para a potencial produção de óxidos de alta entropia do tipo  $\text{ABO}_3$ , onde A representa Ca, Nd, Pr e Ce, e B representa Fe. Além dos mencionados, outros candidatos promissores incluem La, Gd, Dy, Tm, Na, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Sn, Ba e Bi. Essas informações fundamentais orientam a seleção de composições adequadas para investigações futuras no desenvolvimento de óxidos de alta entropia.

## Referências

- AKRAMI, S. et al. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 146, p. 100644, out. 2021.
- BAKER, I.; CANTOR, B.; YEH, J. High Entropy Alloys and Materials. **High Entropy Alloys & Materials**, v. 1, n. 1, p. 1–3, 1 mar. 2023.
- BHAT, M. A. et al. “A brief study on exploration of Ni doped PrFeO<sub>3</sub> perovskite as multifunctional material”. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 4, 25 jan. 2023.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Sols, Gels, and Organic Chemistry. **Springer eBooks**, p. 411–422, 18 maio 2012a.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. Characterizing Structure, Defects, and Chemistry. **Springer eBooks**, p. 159–183, 18 maio 2012b.
- CHEN, Q.; SOUTAR, A. M. Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process. **Key Engineering Materials**, v. 391, p. 79–95, 2009.
- CIESLAK, J. et al. Magnetic properties and ionic distribution in high entropy spinels studied by Mössbauer and ab initio methods. **Acta Materialia**, v. 206, p. 116600–116600, 1 mar. 2021.
- DABROWA, J. et al. Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni) <sub>3</sub> O <sub>4</sub> high entropy oxide characterized by spinel structure. **Materials Letters**, v. 216, p. 32–36, 1 abr. 2018.
- DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.
- DIPPO, O. F.; VECCHIO, K. S. A universal configurational entropy metric for high-entropy materials. **Scripta Materialia**, v. 201, p. 113974, ago. 2021.
- FREEMAN, E. et al. PrFeO<sub>3</sub> Photocathodes Prepared Through Spray Pyrolysis. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 6, p. 1365–1372, 27 fev. 2020a.
- FREEMAN, E. et al. PrFeO<sub>3</sub> Photocathodes Prepared Through Spray Pyrolysis. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 6, p. 1365–1372, 27 fev. 2020b.
- GAO, M. C. et al. (EDS.). **High-Entropy Alloys**. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- HILLESHEIN JR, J. et al. **SÍNTESE DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA A PARTIR DE Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PRODUZIDO A PARTIR DE MATERIAL RESIDUAL E LABORATORIAL**. Disponível em: <<https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/sntese-de-biodiesel-via-catlise-heterognea-a-partir-de-ca2fe2o5-produzido-a-partir-de-material-residual-e-laboratorial-25725>>. Acesso em: 10 jan. 2024.

- JABBARZARE, S. et al. A study on the synthesis and magnetic properties of the cerium ferrite ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 800–807, 1 fev. 2017.
- KAGOMIYA, I. et al. Weak ferromagnetic ordering in brownmillerite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  and its effect on electric field gradients. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 46, p. 31194–31201, 1 jan. 2017.
- LIU, Z.-Y. et al. Novel high-entropy oxides for energy storage and conversion: From fundamentals to practical applications. **Green Energy & Environment**, v. 8, n. 5, p. 1341–1357, 1 out. 2023.
- LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259–341, jan. 1988.
- MAHATO, S. S. et al. Perspective Chapter: Sol-Gel Science and Technology in Context of Nanomaterials – Recent Advances. **IntechOpen eBooks**, 30 ago. 2023.
- MAO, A. et al. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 497, p. 165884–165884, 1 mar. 2020.
- MURTY, B. S. et al. A brief history of alloys and the birth of high-entropy alloys. **Elsevier eBooks**, p. 1–12, 1 jan. 2019.
- NGUYEN, T. A. et al. Simple Synthesis of  $\text{NdFeO}_3$  Nanoparticles By the Co-Precipitation Method Based on a Study of Thermal Behaviors of Fe (III) and Nd (III) Hydroxides. **Crystals**, v. 10, n. 3, p. 219–219, 20 mar. 2020.
- NGUYEN, T. A. et al. Co-Doped  $\text{NdFeO}_3$  Nanoparticles: Synthesis, Optical, and Magnetic Properties Study. **Nanomaterials**, v. 11, n. 4, p. 937, 6 abr. 2021.
- OSSES, C.; TOHER, C.; CURTAROLO, S. High-entropy ceramics. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 4, p. 295–309, 12 fev. 2020.
- PHAN, T. et al. Electronic structure and magnetic properties of Al-doped  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  brownmillerite compounds. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 5, p. 2181–2189, 22 dez. 2017.
- ROST, C. M. et al. Entropy-stabilized oxides. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, 29 set. 2015.
- SAEID JABBARZARE et al. A study on the synthesis and magnetic properties of the cerium ferrite ceramic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 800–807, 1 fev. 2017.
- SARKAR, A. et al. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 5, p. 2318–2327, 1 maio 2018.
- SHANKARA, A. H. et al. Facile synthesis of  $\text{NdFeO}_3$  perovskite for photocatalytic degradation of organic dye and antibiotic. **Materials Today: Proceedings**, v. 75, p. 15–23, 1 jan. 2023.

SHIMADZU CORPORATION. X-ray Diffractometer XRD-7000 S/L XRD-7000 S/L OneSight, 2020. Disponível em: <<https://www.shimadzu.ru/sites/shimadzu.seg/files/SMO/brochures/c141e006j-XRD-7000.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2024.

SUN, Z. et al. Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: A promising oxygen carrier for CO/CH<sub>4</sub> conversion and almost-pure H<sub>2</sub> production with inherent CO<sub>2</sub> capture over a two-step chemical looping hydrogen generation process. **Applied Energy**, v. 211, p. 431–442, 1 fev. 2018.

TAKEDA, T. et al. Magnetic Structure of Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 24, n. 3, p. 446–452, 1 mar. 1968.

THOMAS, J. M. The birth of X-ray crystallography. **Nature**, v. 491, n. 7423, p. 186–187, 1 nov. 2012.

TSENG, K. et al. High-entropy, phase-constrained, lanthanide sesquioxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 569–576, 25 jul. 2019.

YANG, H.; ZHU, M.; LI, Y. Sol–gel research in China: a brief history and recent research trends in synthesis of sol–gel derived materials and their applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 11 mar. 2022.

YANG, Q. et al. Magnetic and microwave absorbing properties of PrFeO<sub>3</sub> ceramic prepared by different methods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 565, p. 170274, jan. 2023.

YUAN, S. et al. Magnetic properties of NdFeO<sub>3</sub> single crystal in the spin reorientation region. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, p. 07E141, abr. 2011.