

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

PLÍNIO HONORATO MUELLA PEIXOTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE POTÁSSIO - $KFeO_2$:
VISÃO SOBRE UMA POSSÍVEL APLICAÇÃO DUAL AGRO-DEFESA**

**RIO DE JANEIRO
2024**

PLÍNIO HONORATO MUELLA PEIXOTO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE POTÁSSIO - $KFeO_2$:
VISÃO SOBRE UMA POSSÍVEL APLICAÇÃO DUAL AGRO-DEFESA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): André Ben-Hur da Silva Figueiredo,
D.Sc.
Fernando Manuel-Araújo Moreira, D.Sc.

Rio de Janeiro

2024

©2024

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Peixoto, Plínio Honorato Muella.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE POTÁSSIO - $KFeO_2$:
VISÃO SOBRE UMA POSSÍVEL APLICAÇÃO DUAL AGRO-DEFESA / Plínio
Honorato Muella Peixoto. – Rio de Janeiro, 2024.

40 f.

Orientador(es): André Ben-Hur da Silva Figueiredo e Fernando Manuel-Araújo
Moreira.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia
de Materiais, 2024.

1. ferrita; magnetismo; síntese; dual; potássio. i. Ben-Hur da Silva Figueiredo,
André (orient.) ii. Manuel-Araújo Moreira, Fernando (orient.) iii. Título


PLÍNIO HONORATO MUELLA PEIXOTO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE POTÁSSIO - $KFeO_2$: VISÃO SOBRE UMA POSSÍVEL APLICAÇÃO DUAL AGRO-DEFESA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): André Ben-Hur da Silva Figueiredo e Fernando Manuel-Araújo Moreira.

Aprovada em 01 de agosto de 2024, pela seguinte banca examinadora:


Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo - D.Sc. do IME - Presidente

Documento assinado digitalmente

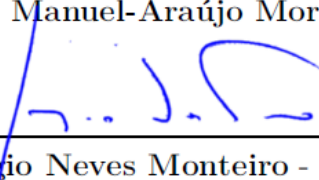
 gov.br

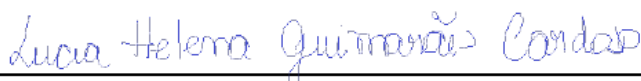
FERNANDO MANUEL ARAUJO MOREIRA

Data: 20/10/2024 18:27:19-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Fernando Manuel-Araújo Moreira - D.Sc. do IME


Prof. Sérgio Neves Monteiro - Ph.D. do IME



Prof. Lucia Helena Guimarães Cardoso - D.Sc. da UNIGRANRIO

Rio de Janeiro

2024

*Dedico este trabalho ao meu pai,
meus avós M. R. Peixoto (in memoriam) e J. C. Peixoto (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos os que, de alguma maneira, contribuíram com o trabalho, amigos, colegas e técnicos de laboratório. Ainda assim, gostaria de agradecer aos professores pela orientação e paciência durante todas as etapas do trabalho. Um agradecimento especial aos exemplos de profissionais militares que cultuam os princípios e valores inerentes à carreira, os atuais “filósofos da Cavalaria”, o “Neófito”, o “Analista de Bagé”, o “Comanche” e ao “Odiseu”.

*“Ao IME nunca será facultada a acomodação sobre feitos passados.
Produzir incessantemente resultados qualitativos e inquestionáveis é,
e será, a gloriosa e imutável sina que o faz vanguardeiro da
atualidade e contemporâneo da posteridade.”*
Gen Ex Enzo Martins Peri, Antigo Comandante do Exército

“Deus não joga dados com o Universo.”
Albert Einstein

RESUMO

Os materiais magnéticos possuem diversas aplicações e tem sido amplamente empregados ao longo do tempo. Particularmente, nanopartículas de ferrita de potássio tem a possibilidade de aplicação tanto no agronegócio como na defesa. Neste contexto, foram preparadas nanopartículas de $KFeO_2$ usando o método de combustão em solução com uma razão glicina/nitrato de 1,0. As partículas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM), ressonância magnética eletrônica (RME) e magnetometria de amostra vibrante (MAV). O difratograma obtido no DRX à temperatura ambiente, sugere que as partículas possuem uma estrutura ferrítica. Espectro de Mössbauer foi obtido para a temperatura 298 K. Em baixas temperaturas, o material produzido está completamente ordenado, porém mostram uma larga distribuição dos campos hiperfinos, o que sugere a existência de sítios aleatoriamente ocupados por Fe e K. Quando a temperatura aumenta, as partículas se tornam superparamagnéticas. O RME apresentou, na primeira derivada da curva de absorção de energia do material pelo campo magnético aplicado, uma distância pico a pico muito estreita a temperatura ambiente, enquanto que para baixas temperaturas, a distancia pico a pico aumentou, sugerindo que as partículas ficaram bloqueadas, corroborando com os resultados apresentados no EM e no VSM.

Palavras-chave: ferrita; magnetismo; síntese; dual; potássio.

ABSTRACT

Magnetic materials have diverse applications and have been widely used over time. Particularly, potassium ferrite nanoparticles have the possibility of application in both agribusiness and defense. In this context, $KFeO_2$ nanoparticles were prepared using the solution combustion method with a glycine/nitrate ratio of 1.0. The particles obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy (MS), electron paramagnetic resonance (EPR) and vibrating sample magnetometry (VSM). The diffractogram obtained in XRD at room temperature suggests that the particles have a ferritic structure. The Mössbauer spectrum was obtained at a temperature of 298 K. At low temperatures, the material produced is completely ordered, but shows a wide distribution of hyperfine fields, which suggests the existence of sites randomly occupied by Fe and K. When the temperature increases, the particles become superparamagnetic. The EPR showed, in the first derivative of the material's energy absorption curve by the applied magnetic field, a very narrow peak-to-peak distance at room temperature, while for At low temperatures, the peak-to-peak distance increased, suggesting that the particles were blocked, corroborating the results presented in MS and VSM.

Keywords: ferrite; magnetism; synthesis; dual; potassium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura geral de ferritas adaptado de Kefeni et al 2017 | 16 |
| Figura 2 – Desenho da Estrutura cristalina de $KFeO_2$ | 17 |
| Figura 3 – Estrutura cristalina de $KFeO_2$ | 17 |
| Figura 4 – Estrutura cristalina | 18 |
| Figura 5 – Composição e Função de nanomateriais como fertilizantes. | 20 |
| Figura 6 – Equipamento de Espectroscopia Mössbauer | 25 |
| Figura 7 – Porta amostras do EPR | 26 |
| Figura 8 – Equipamento para medidas de EPR | 27 |
| Figura 9 – RME em 298 K | 28 |
| Figura 10 – Curva de $KFeO_2$ obtida em RME para 77 K | 29 |
| Figura 11 – Difratoograma de $KFeO_2$ | 30 |
| Figura 12 – Difratoograma de $KFeO_2$ | 31 |
| Figura 13 – Imagem de MET indicando tamanho de partículas com aproximada- mente 2 nm de tamanho | 31 |
| Figura 14 – Imagem de MET indicando tamanho de partículas com aproximada- mente 2 nm de tamanho | 32 |
| Figura 15 – Espectro Mössbauer | 32 |
| Figura 16 – Curva de Histerese de $KFeO_2$ | 33 |
| Figura 17 – Curva padrão de histerese | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Parâmetros a Difração de raios X | 24 |
| Tabela 2 – Dados do difratograma gerado de $KFeO_2$ Tangra et al.(1)(2) | 30 |
| Tabela 3 – Dados experimentais dos difratogramas gerados de $KFeO_2$ feitos no IME | 30 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| CBPF | Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas |
| DRX | Difração de raios X |
| EM | Espectroscopia Mösbauer |
| EPR | Electron Paramagnetic Ressonance |
| IME | Instituto Militar de Engenharia |
| MS | Mössbauer Spectroscopy |
| RME | Ressonância Magnética Eletrônica |
| XRD | Xray Diffraction |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|--|
| $K\alpha$ | Radiação característica utilizada na técnica de difração por raios X |
| Å | Angstrom |
| Co | Cobalto |
| $C_2H_5NO_2$ | Glicina |
| $Fe(NO_3)_3$ | Nitrato de Ferro |
| KNO_3 | Nitrato de Potássio |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 | OBJETIVOS DO TRABALHO | 15 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 2.1 | ESTRUTURA CRISTALINA | 16 |
| 2.2 | DISTRIBUIÇÃO CATIONICA | 18 |
| 2.3 | COMPORTAMENTO MAGNÉTICO | 18 |
| 2.3.1 | ANISOTROPIA MAGNÉTICA | 18 |
| 2.3.2 | SUPERPARAMAGNETISMO | 19 |
| 2.4 | APLICAÇÕES DE DIFERENTES TIPOS DE FERRITAS | 19 |
| 2.4.1 | APLICAÇÃO AGRÍCOLA - NANOTECNOLOGIA NO USO DE FERTILIZANTES | 19 |
| 2.5 | FERTILIZANTES | 20 |
| 2.5.1 | POTÁSSIO | 20 |
| 2.5.2 | FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO LENTA E/OU CONTROLADA: APLICAÇÃO AGRÍCOLA DE FERRITA DE POTÁSSIO | 20 |
| 2.6 | SÍNTESE | 21 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 3.1 | SÍNTESE DE FERRITA DE POTÁSSIO | 23 |
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO | 23 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 28 |
| 4.1 | RESSONÂNCIA MAGNÉTICA ELETRÔNICA | 28 |
| 4.2 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 29 |
| 4.3 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO | 31 |
| 4.4 | ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER | 32 |
| 4.5 | MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE | 33 |
| 5 | CONCLUSÃO | 35 |
| 6 | TRABALHOS FUTUROS | 36 |
| | REFERÊNCIAS | 37 |

1 INTRODUÇÃO

A agropecuária, agricultura e pecuária, é fundamentalmente uma das atividades mais antigas realizadas pela humanidade. Sendo que cada vez há um aumento crescente na necessidade de melhoria, avanço, desenvolvimento, inovação e aplicação tecnológica na agropecuária em frente aos novos desafios impostos pelo cenário global (3). Os cenários futuros cada vez mais evidenciam a relação entre eficiência no uso de insumos agrícolas e cenários de escassez, o que denota a demanda por novas tecnologias, e redução da dependência externa de insumos (3).

Fruto desta redução na disponibilidade de insumos agrícolas, na sua dependência externa, inclusive hídrica, tanto para consumo agrícola quanto humano, há possibilidade do aumento de conflitos bélicos, em função deste cenário (4)(5). Com isso, é possível firmar a correlação entre áreas como a engenharia agrônômica e a ciência dos materiais para buscar mitigar esses problemas trazendo novas soluções tecnológicas para a Agropecuária, além de servir como fonte de alimentos, do emprego de materiais de alta tecnologia e como fonte de materiais (3)(4)(5).

É importante citar, ainda dentro da questão agrícola, que para segurança alimentar, é necessário possuir soluções inovadoras e tecnológicas para detecção e redução do impacto de ataques agroterroristas (6)(7)(8)(9). É possível utilizar nanopartículas para redução da atividade microbiana(10), o que poderia ser utilizado como solução num cenário envolvendo bactérias como *E. coli* e *S. aureus*, que possuem potencial para afetar a cadeia produtiva agrícola.

As nanoferritas são materiais de ampla gama de utilização para a sociedade, variando desde sensores, detectores, componentes em sistemas de telecomunicações até remediadores de poluentes como adsorventes de elementos tóxicos. Com isso, seria possível vislumbrar uma aplicação no setor de defesa como componente de módulo de telemática, melhorando algum atributo do equipamento. Ainda assim, na indústria de defesa, o potássio, que é um elemento muito utilizado como componente de explosivos (11), poderia ser utilizado na confecção de armamentos dentro deste seguimento.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo contribuir com o desenvolvimento tecnológico através da síntese e caracterização de nanoferrita de potássio visando aplicação nas indústrias de alta tecnologia, defesa e agropecuária.

1.1 Objetivos do Trabalho

- 1) Sintetizar ferrita de potássio por meio de SCS, Síntese por Combustão em Solução;
- 2) Verificar por meio das caracterizações se o material sintetizado se trata de uma ferrita de potássio;
- 3) Determinar se o material exibe comportamento magnético e qual tipo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Estrutura Cristalina

As Ferritas são um grupo de materiais muito amplo, variando entre os mais diversos tipos. De maneira geral, são materiais cerâmicos da categoria AB_x , que são materiais cuja forma cristalina é, na sua maioria, cubo de face centrada. Sendo que, nos materiais cerâmicos, a base da estrutura é dividida em duas sub-redes, aniônica e catiônica. A rede aniônica para a ferrita de potássio, no caso os átomos de oxigênio, ocupam os sítios octaédricos, numa célula ortorrômbica (12).

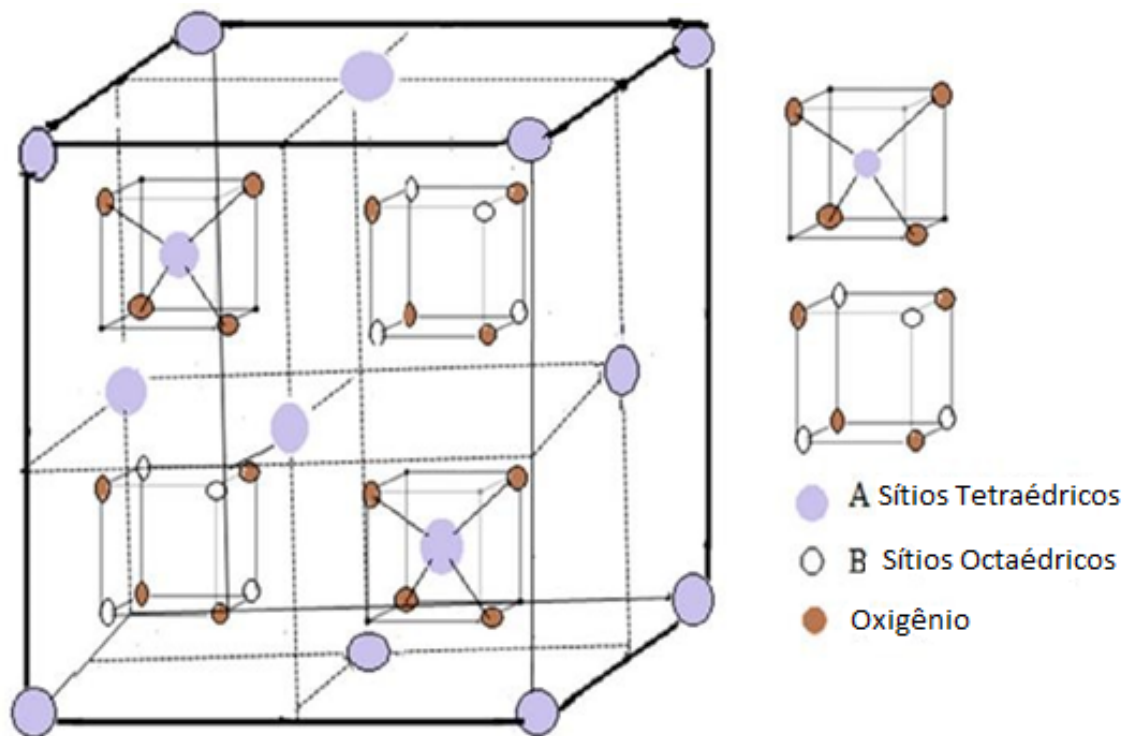


Figura 1 – Estrutura geral de ferritas adaptado de Kefeni et al(13).

As ferritas são definidas pela forma química $MO FeO_x$, tendo correlação com o mineral de ocorrência natural, o mineral de espinélio, devido ao arranjo dos átomos nos sítios da rede cristalina (14). A estrutura da ferrita de potássio encontrada na literatura é ortorrômbica. Sendo assim, as ferritas com célula cristalina ortorrômbicas são denominadas ortoferritas. As ortoferritas são uma classe de ferritas que possuem sítios tetraédricos e octaédricos (13).

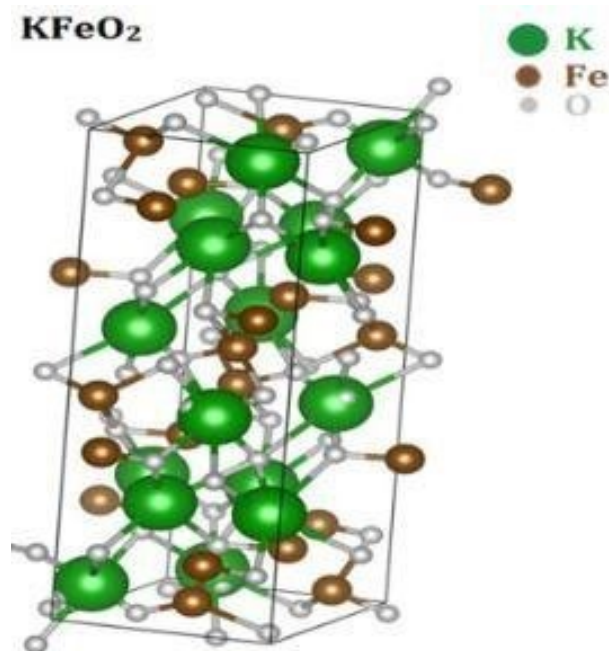


Figura 4 – Estrutura cristalina (2).

2.2 Distribuição Catiônica

A distribuição catiônica é uma característica da rede que tem impacto fundamental na propriedade magnética, pois é em função da presença de determinados átomos na rede que promovem a variação da formação dos domínios magnéticos do material (13).

2.3 Comportamento Magnético

As propriedades magnéticas dos materiais são determinadas por vários fatores. Sendo os principais fatores, mas não limitados a estes, composição química, grau dos defeitos da rede cristalina forma e tamanho da partícula. Alterar o tamanho da nanopartícula, formato, estrutura e composição significa, até certo ponto, alterar as propriedades magnéticas do material. No entanto, como o controle dessas características é bem complexo durante o processo de síntese, um mesmo material pode exibir características diferentes para processos de síntese variados (13). De maneira geral, praticamente todas as partículas são homogêneas, por ter propriedades na superfície, no interior da partícula, inevitavelmente sem similaridade (13).

2.3.1 Anisotropia Magnética

A medida da somatória de vários tipos de momentos magnéticos numa determinada direção, se alinhados facilmente, pode ser chamada de anisotropia magnética. O alinhamento de regiões de, denominados Domínios Magnéticos, pequenas regiões onde existe

alinhamento dos momentos magnéticos com um campo magnético aplicado, é que resulta essa característica do cristal, do material magnético (13).

2.3.2 Superparamagnetismo

Para partículas, que possuem tamanho inferior a 100 nm, ocorre um fenômeno chamado superparamagnetismo, que só existe na presença dos monodomínios magnéticos (13). As partículas se mantêm superparamagnéticas apenas durante a aplicação de um campo magnético (13).

2.4 Aplicações de diferentes tipos de ferritas

Para a produção de hidrogênio através da separação da água ("Water splitting") em superfícies superhidrofílicas (16). Apesar de não se tratar de ferrita de potássio Shebl et al.(17) conseguiram verificar a potencialidade do uso de ferrita de espinelho de manganês e zinco como um nanofertilizante, aplicado via foliar, obtendo resultados satisfatórios para a cultura do pepino. As nanoferritas, podem ainda, participar como síntese magnética de bipolímeros superhidrofóbicos para formulação de fertilizantes de liberação lenta (18).

2.4.1 Aplicação Agrícola - Nanotecnologia no uso de fertilizantes

Uma das novas soluções tecnológicas para agricultura é a aplicação da nanotecnologia para melhorar a entrega de insumos para as plantas, através do uso de nanopartículas que, com determinadas características, ampliam o período de absorção de nutrientes, numa taxa reduzida, o que o material macroscópico, em "bulk" perde em eficiência (19). Cota-Ruiz et al.(20), observaram em plantas de alfafa que o uso de fios de cobre nanométricos ou em bulk propiciaram uma melhora na performance do desenvolvimento das plantas, inclusive os microrganismos do solo foram beneficiados. Ao observar o Figura 5 é possível verificar diversas maneiras de utilizar nanomateriais para aplicar o conhecimento de Ciência dos Materiais na agricultura, na forma de confecção de materiais que melhorem o desempenho produtivo, no agroecossistema, tais como: A fertilidade do solo, estrutura física, química e biológica do solo; melhorem o desempenho da planta; Garantia da saúde vegetal, fazendo com que a planta consiga finalizar o ciclo produtivo.

| COMPOSIÇÃO | FUNÇÃO | | | |
|---------------------------|--------------------------------------|---|--|---|
| | Nanofertilizante de Macronutriente | Nanofertilizante de Micronutriente | Nanomaterial de fertilizantes melhorados | Nanomateriais estimulantes de crescimento de plantas |
| Nanomateriais Metálicos | | Cobre, Ferro Manganês, Zinco e Molibdênio | | |
| Nanomateriais Cerâmicos | Cálcio, Magnésio e Fosfato de Cálcio | | Zeólitas de Sílica carregadas com nutrientes | Cério e Titânio |
| Nanomateriais Poliméricos | Nitrogênio e Potássio | | Fertilizante de Nanoquitosana | Grafeno, Fullerenos, Contém Carbono, Fertilizante NPK |

Figura 5 – Composição e Função de nanomateriais como fertilizantes. Adaptado de Marchiol et al.(19).

2.5 Fertilizantes

2.5.1 Potássio

Elemento fundamental no metabolismo fisiológico de plantas, principalmente para o aumento da turgidez das células dos estômatos, a fim da sua abertura para realização de troca gasosa e ser possível obter os produtos gerados na fotossíntese a partir de gás carbônico (21).

2.5.2 Fertilizantes de liberação lenta e/ou controlada: Aplicação Agrícola de Ferrita de Potássio

Os fertilizantes de liberação lenta surgiram da necessidade de reduzir a perda e a não absorção das plantas em período ideal, ou seja, evitar com que o nutriente, uma vez que solubilizado seja lixiviado, ou fornecido para a planta num período em que não seja necessário ou possa ser excessivo a sua absorção causando problemas para a saúde vegetal. Com isso, que o fertilizante libere, no solo, o nutriente de forma com que acompanhe a evolução e o aumento de necessidade de determinado nutriente pela cultura. Foi observado que a ferrita de potássio teve um bom resultado como fertilizante de liberação lenta (22).

2.6 Síntese

Existem diversas formas para síntese de materiais, mas se tratando de ferritas, materiais cerâmicos, os principais métodos encontrados na literatura, são realizados em fase líquida, sendo que alguns deles são: Sol-gel, Pechini e Combustão (23). A síntese de materiais por meio de uma reação de sol-gel, consiste da transformação de uma solução, seja de partículas ou de polímeros em suspensão, e depois sua transformação em gel, por meio da ligação química intermediada por um agente “ligante”, sendo o gel uma massa viscosa do material produzido (Rahaman, 2015). É necessário que a reação de síntese favoreça o rearranjo atômico e um controle do tamanho de partícula, para obtenção de estrutura com as características e propriedades que se buscam. Conseguir uma reação que gere uma estrutura com tamanho de partícula dentro da escala nanométrica seria o ideal para uma ferrita de potássio, vislumbrando aplicações na agricultura e áreas da saúde.

A forma mais convencionalmente utilizada, a de sol-gel, utilizando-se de um polímero como precursor tem sido vastamente empregada pois permite um melhor controle do tamanho de partículas formadas. Mais conhecido como método de Pechini (24), o método de síntese utilizando uma substância polimérica como precursor foi utilizado para a confecção, variando alguns componentes, mas mantendo a mesma categoria e forma base, de ferrita de potássio. De acordo com Randhawa et al.(25) o “solution phase combustion method” – método da combustão de solução, é uma outra rota de reação, que envolve a formação de nanopartículas estequiometricamente puras e de uma única fase ou mono fase. Melo et al. (26) obteve ferrita de cobalto através do método de combustão, o que servirá de base para adaptarmos um método de combustão para produção de ferrita de potássio.

O método convencional de preparar materiais cerâmicos, inclusive ferritas, na sua forma “bulk”, isto é, de grande volume, maior massa formada, se baseia em sinterizar, em elevadas temperaturas, com constante fresagem (25). O que não seria o ideal quando se está buscando produção de partículas na escala nanométrica, haja em vista que estes processos de sinterização em altas temperaturas promovem agregação do material (25).

Realizando um estudo comparativo Randhawa et al.(25) e com objetivo de realizar síntese por combustão, conseguiram produzir nanoferritas de potássio. Avaliou cada componente presente na reação com difração de raios X para distinguir o produto final da reação e determinar realmente de que se tratava de $KFeO_2$. Por isso, conseguiu determinar a presença de resíduo de αFe_2O_3 após calcinação do material.

Randhawa et al.(25) variaram a temperatura após obterem um pó anidro, desidratado, para conseguirem o composto $KFeO_2$, a ferrita de potássio propriamente dita. Sendo assim, conseguiram observar que foi possível a formação de $KFeO_2$ num processo com temperatura inferior ao de 700°C . Foi mantida uma temperatura de 600°C dentro de uma mufla, durante 30 minutos, algo que demonstra o controle de temperatura utilizado

para este processo de combustão.

Esta faixa de temperatura utilizada por Randhawa et al.(25) difere da faixa usual para métodos de sol-gel, como Sichumsaeng et al.(27) mantiveram o aquecimento em apenas 60°C com uma placa aquecedora. O procedimento de combustão sem a formação do gel, apenas com diluição direta dos componentes e depois ignição do processo combustivo,

Já Sichumsaeng et al.(27) utilizaram a clara do ovo (“egg white”) como agente precursor polimérico, o que auxiliou no controle do tamanho das nanopartículas, além de tornar a técnica prática, simples, e com menor custo de reagente. Um importante aspecto dos trabalhos em que conseguiram produzir o composto $KFeO_2$, é o processo de calcinação que promove a melhoria da qualidade final do produto, para retirar elementos desnecessários. Além disso, a calcinação pode auxiliar na determinação de resíduos, se a reação conseguiu ser eficiente em transformar todos os reagentes no produto desejado, ou se foi incompleta, produzindo pouco do produto desejado (27)(2)(28).

Shaikhutdinov et al. (29) observaram as diferentes fases produzidas a partir de diferentes quantidades de potássio numa superfície de Fe_3O_4 , em função da variação crescente da temperatura até 1000 ° C aproximadamente. Já Sharma et al. (30) conseguiram obter alguns compostos de ferrita de potássio, realizando a decomposição térmica de ferrato de potássio KFe_3O_4 .

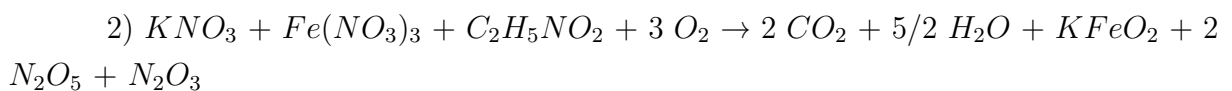
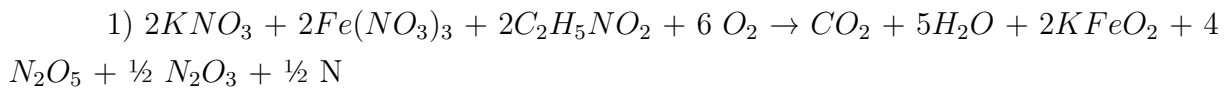
A faixa de temperatura para síntese de $KFeO_2$ pode ter relação com a formação Fe^{3+} , a necessidade que o cátion K^+ para migrar a uma determinada posição, ou ainda, conseguir a formação do composto pelo fornecimento térmico de energia apenas por combustão (31)(15)(25). Khanna et al. (28) utilizando ácido cítrico, Nitrato Férrico e Nitrato de Potássio sintetizaram ferrita de potássio através do método convencional de sol-gel. Ainda, de acordo com Khanna et al. (28), existem poucos trabalhos sobre a síntese de ferrita de potássio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese de Ferrita de Potássio

Para o processo de síntese foram adquiridos os materiais dos reagentes, KNO_3 , BC LABS, glicina – $C_2H_5NO_2$, da empresa sigma Aldrich e Nitrato de ferro - $Fe(NO_3)_3$, sigma Aldrich. O processo de síntese de ferrita de potássio foi realizado por método da combustão, utilizando glicina como “combustível”, adaptado da síntese feita por Melo et al.(26), montando a reação a partir dos compostos apresentados por Saleem et al.(22) e Carvalho et al. (32).

Reações químicas



Depois de equacionar e balancear os coeficientes estequiométricos das reações 1 e 2, colocamos em balança de precisão, para a quantidade de 0,8 g KNO_3 ; 3,12 g $Fe(NO_3)_3$; 1,74 g $C_2H_5NO_2$ dos reagentes para produzir 1 g de ferrita seguindo a reação da equação 2. Foi determinado a massa dos reagentes para produção de 1 g de ferrita.

Foi acrescentada água deionizada aos compostos, misturando-os, até solubilizar todos os componentes. Logo em seguida colocamos a solução em um equipamento de aquecimento – placa de aquecimento – para evaporar a água e o processo de ignição fosse acionado. Com o início do processo de combustão, o que durou apenas alguns instantes, foi possível observar a formação de um tipo de “fuligem” na lateral interna do frasco contendo a solução. Foi obtido material de cor escura, o que depois de retirarmos do frasco, colocamos em recipiente para armazenamento e transporte de amostras, com o intuito de levarmos aos equipamentos de caracterização.

3.2 Caracterização

Para a confecção de qualquer material, é necessária a determinação da sua estrutura cristalina, a fim de obter informações em relação as propriedades físicas do material produzido. Desta forma, levando em consideração as propriedades físicas do material, dentre as quais o magnetismo, foram realizados:

Tabela 1 – Parâmetros a Difração de raios X

| Parâmetros | Valores |
|-------------------|-----------------------------------|
| Radiação | Co ($\lambda = 1,79\text{\AA}$) |
| Voltagem do tubo | 40 kV |
| Corrente do tubo | 40 mA |
| Soller slit | 0,04 rad |
| Mask | 10 mm |
| Monocromador | Grafite |
| Divergence slit | $1/2^\circ$ |
| Anti-scatter slit | 1° |
| Step size | $0,05^\circ$ |
| Time per step | 150s |
| Scan range | $10^\circ - 80^\circ$ |

- Difração de raios X

Foi realizada a caracterização utilizando a difração de raios X PANanalytical com alvo de Co $K\alpha = 1,79 \text{ \AA}$ do laboratório de difração de raios X do Instituto Militar de Engenharia – IME;

- Ressonância Mössbauer

Foi realizado utilizando isótopo de Fe^{57} em temperatura ambiente, 298 K;



Figura 6 – Equipamento de Espectroscopia Mössbauer.

- Ressonância Paramagnética Eletrônica – EPR

Foram realizadas duas medidas da amostra produzida. Uma medida utilizou o equipamento Brüker do IME, em temperatura. Já as medidas realizadas no CBPF foram feitas em temperatura ambiente e a outra foi feita com a utilização de Nitrogênio líquido para reduzir a temperatura até aproximadamente 77 K, usando equipamento da mesma empresa. Frequência de microondas utilizada foi 9,7 GHz e frequência de modulação: 100 Hz;



Figura 7 – Porta amostras do EPR.



Figura 8 – Equipamento para medidas de EPR.

- Magnetometria de Amostra Vibrante – VSM

Magnetometria de Amostra Vibrante – VSM, é utilizada para determinação da curva de magnetização do material. A técnica utiliza o princípio da Lei da Indução de Faraday, em função do campo magnético externo aplicado, ocorre alinhamento da magnetização do material, partindo do pressuposto que o material é magnético, com o campo externo aplicado. Com isso, é uma forma de caracterizar o comportamento magnético do material a fim de verificar aplicações do material magnético. Foi realizado em temperatura ambiente.

Para medir as propriedades magnéticas, foi utilizado o equipamento MPMS-Versalab, com aplicação de campo de -30000 Oe a 30000 Oe (-3 T a 3 T), em temperatura ambiente. O MPMS-DynaCool foi utilizado para obter medidas de temperatura ambiente com aplicação de campo magnético na faixa de -40000 a 40000 Oe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho teve como objetivo verificar se a ferrita de potássio era sintetizável pelo método da combustão, se realmente o material obtido nesta síntese possuiria características magnéticas e de qual tipo de magnetismo, caso detectado, se trata de qual tipo de comportamento magnético da amostra. Foi obtido uma amostra que não reagiu com o imã, inicialmente, reforçando a necessidade de caracterização. Apesar disso, durante realização de EPR, foi possível verificar um comportamento magnético da amostra obtida por combustão.

4.1 Ressonância Magnética Eletrônica

As figuras 2 e 3 foram confeccionadas a partir dos dados experimentais de RME, evidenciando comportamento superparamagnético do material. A distância pico a pico aumentou com a diminuição da temperatura, mostrando que as partículas ficaram bloqueadas.

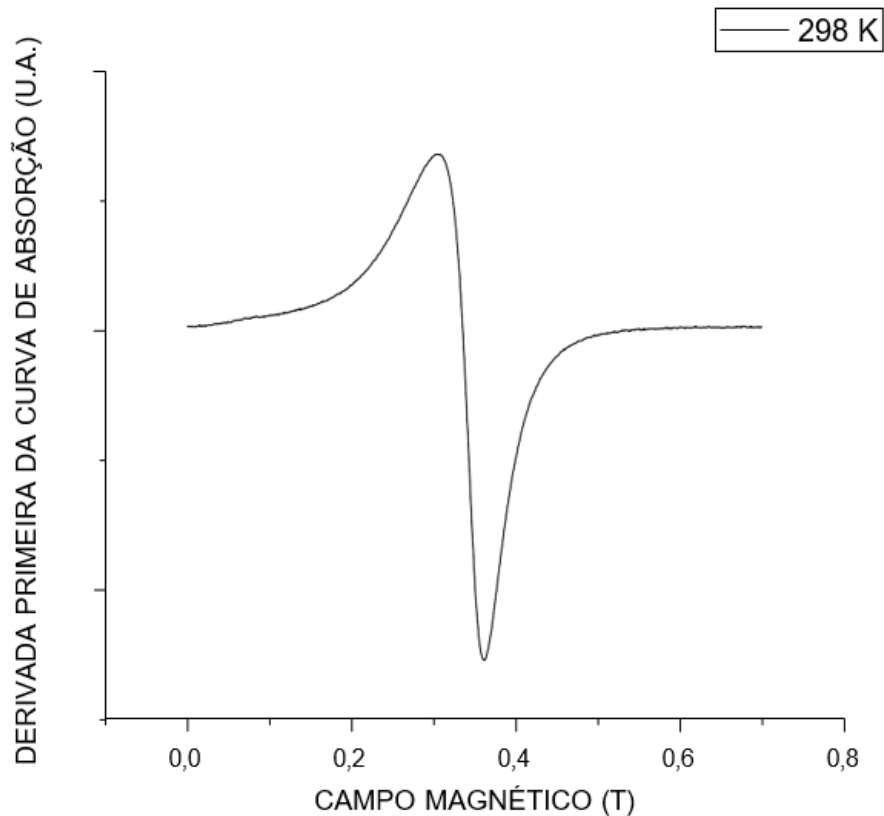


Figura 9 – RME em 298 K.

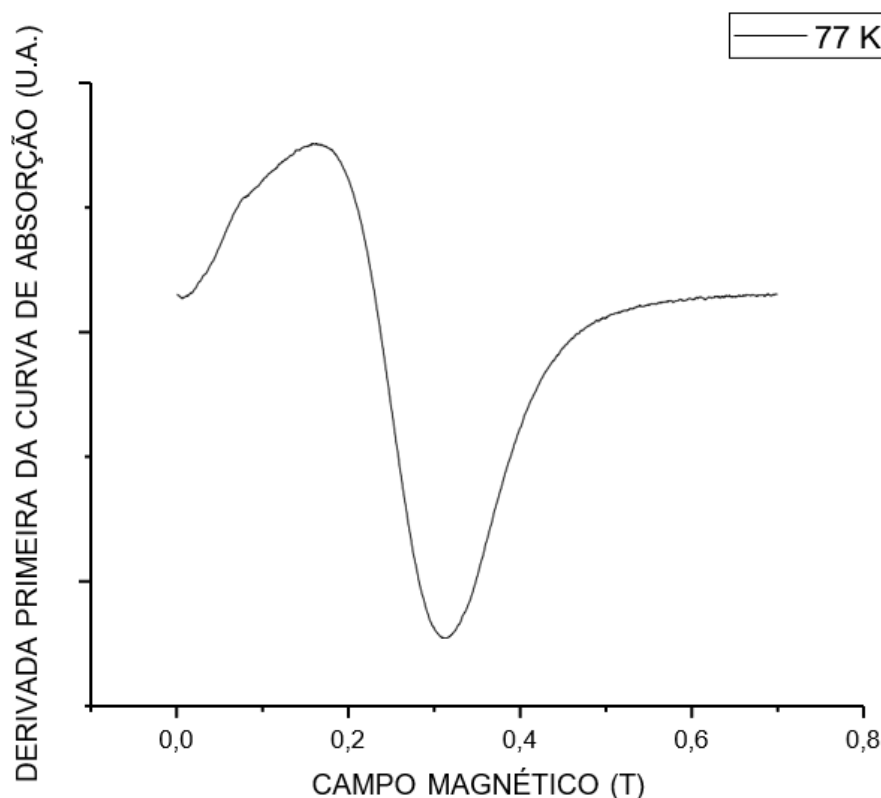


Figura 10 – Curva de $KFeO_2$ obtida em RME para 77 K.

4.2 Difração de raios X

Para determinar a estrutura da cristalina os autores utilizaram a técnica de difração de raios X para caracterizar o material, no caso a ferrita de potássio. A maioria das caracterizações de ferrita de potássio encontradas na literatura utiliza o método de difração de raios X para determinação da distância entre planos cristalográficos, a fim de determinar a estrutura do cristal e determinar qual tipo de ferrita foi obtida (27)(1)(2)(28)(15). Dentro dos trabalhos, a estrutura de $KFeO_2$ apresentou estrutura ortorrômbica.

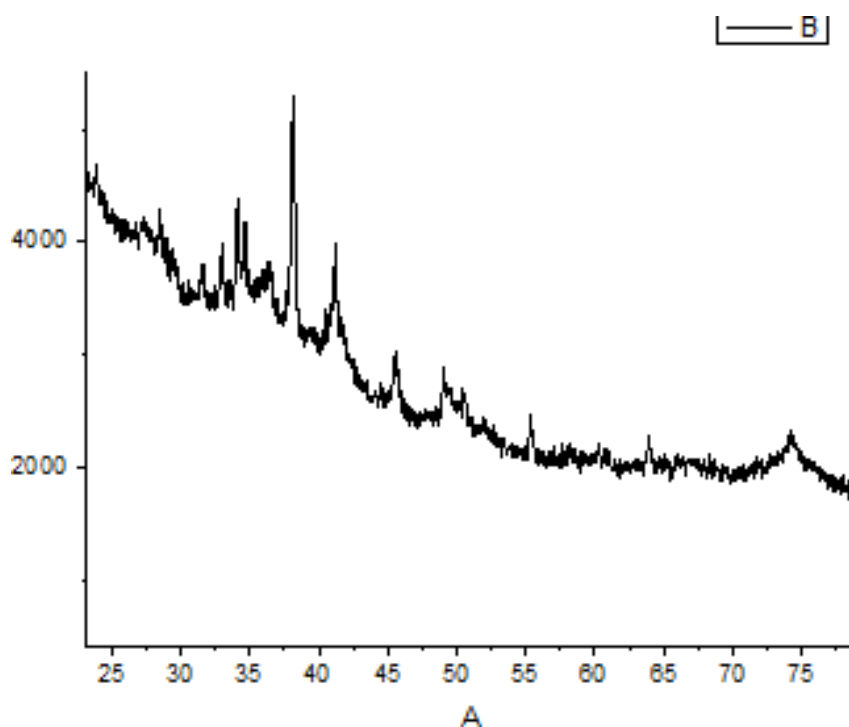
Observa-se nas Tabelas 2 e 3 alguns índices obtidos por difração de raios X. Quando comparados os dados experimentais com os dados de Sichumsaeng et al. (27) Tangra et al.(1)(2) Khanna et al. (28) Tomkowicz et al.(15) existem algumas variações, mas demonstram que os valores são próximos, gerando o mínimo de consistência de dados. Com isso pode-se inferir que os picos, sendo bem próximos nas suas posições, são característicos de $KFeO_2$, ferrita de potássio. Aparentemente apenas alguns picos de maior intensidade coincidem entre os autores.

Tabela 2 – Dados do difratograma gerado de $KFeO_2$ Tangra et al.(1)(2)

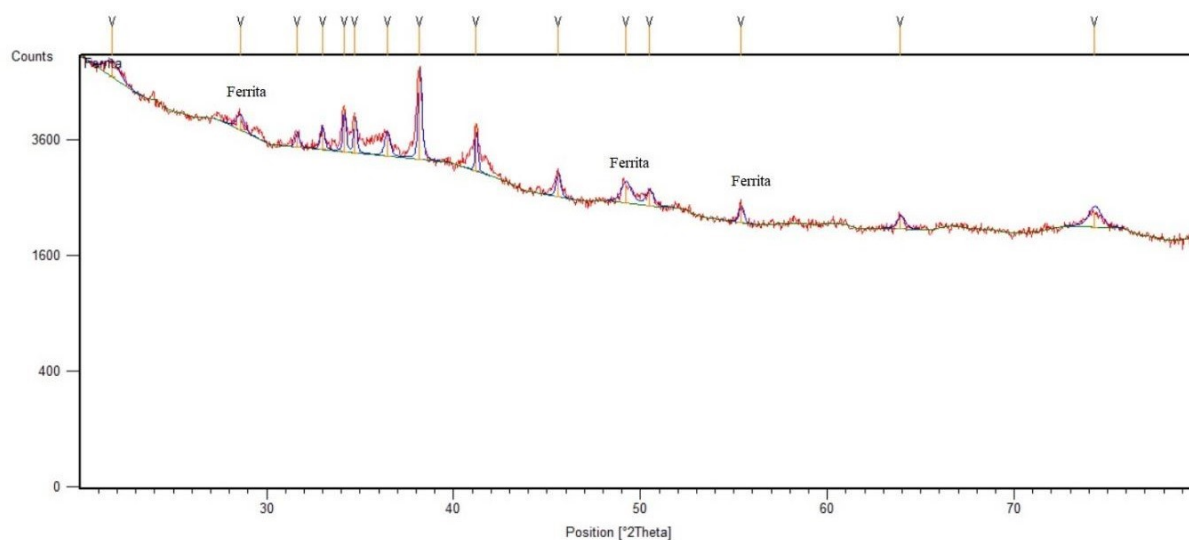
| Posição do Pico ($^{\circ}$) | (hkl) | d-hkl(\AA) |
|--------------------------------|-------|-----------------------|
| 26.57 | 022 | 3.34 |
| 30.77 | 122 | 2.89 |
| 36.77 | 106 | 2.46 |
| 44.34 | 008 | 2.04 |
| 54.92 | 208 | 1.67 |
| 58.59 | 129 | 1.56 |
| 64.36 | 047 | 1.44 |

Tabela 3 – Dados experimentais dos difratogramas gerados de $KFeO_2$ feitos no IME

| N $^{\circ}$ | Pos. $^{\circ}2\theta$ | d-spacing \AA | FWHM $^{\circ}2\theta$ | Fase |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|
| 1 | 21,7164 | 4,75187 | 0,921 | $KFeO_2$ |
| 2 | 28,5733 | 3,62743 | 0,4605 | $KFeO_2$ |
| 11 | 49,2126 | 2,14984 | 0,614 | $KFeO_2$ |
| 13 | 55,3687 | 1,92672 | 0,2303 | $KFeO_2$ |

Figura 11 – Difratograma de $KFeO_2$.

Na amostra sintetizada, apenas algumas fases foram identificadas, não foi possível identificar as demais fases. O material apresentou tamanho médio de cristalito de aproximadamente 60 \AA dentre as fases identificadas. As fases possivelmente não foram identificadas devido a formação de uma pequena camada no entorno destas partículas dificultando a interação do raio X com a partícula. Esse mesmo fato dificultou a obtenção de informações sobre as fases identificadas, inclusive o tamanho de cristalito das fases não identificadas.

Figura 12 – Difratoograma de $KFeO_2$.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens obtidas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), indicadas abaixo, mostram a variação de tamanho das fases presentes na amostra. As fases variam, contendo partículas, numa faixa de 1 nm até 200 nm.

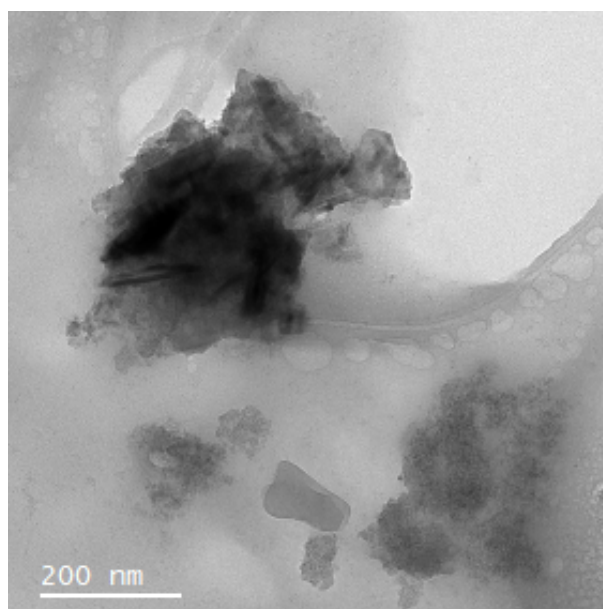


Figura 13 – Imagem de MET indicando tamanho de partículas com aproximadamente 2 nm de tamanho

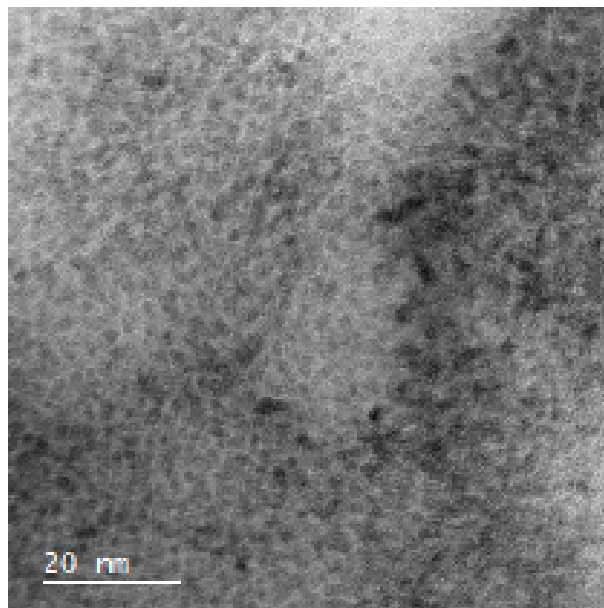


Figura 14 – Imagem de MET indicando tamanho de partículas com aproximadamente 2 nm de tamanho

4.4 Espectroscopia Mössbauer

O espectro de Mössbauer mede diferentes velocidades ao longo da região ressonante. É uma técnica que analisa a interação da energia de raio gama, livre de recuo, gerando uma largura de Heisenberg correspondente, o que promove uma variação de energia, produzida por velocidade de Doppler aplicada. Essa seria a uma transição de Mössbauer (33).

A Figura 15 mostra um dubleto típico de partículas desbloqueadas a temperatura ambiente. Esse comportamento é característico de partículas muito pequena, em escala nanométrica.

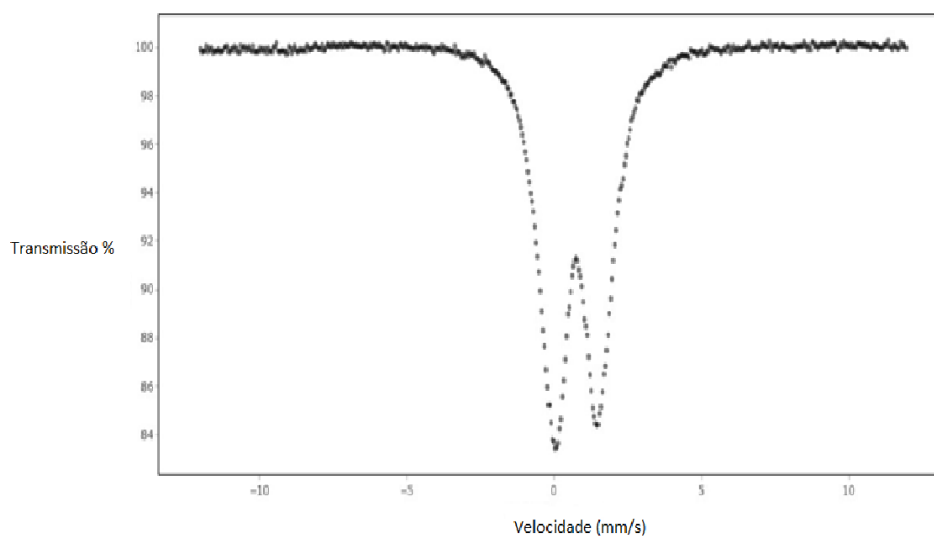


Figura 15 – Espectro Mössbauer

4.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

As nanopartículas mantêm comportamento superparamagnético na presença de um campo magnético aplicado (34). Os domínios das nanopartículas ficam alinhados na mesma direção do campo magnético aplicado resultando no superparamagnetismo, se esse mesmo campo é retirado, os domínios voltam ao seu estado aleatório ou randomizado. Isso se deve ao fenômeno da relaxação Browniana ou de Néel levando ao paramagnetismo(34)(1)(2). A medida de VSM, da figura 16, indicou que as nanopartículas exibem o formato de histerese “S” característico do comportamento superparamagnético, indicando zero ou quase nenhuma coercitividade e remanescência, campo magnético residual (34)(1)(2). O valor de magnetização de saturação foi de 40 emu/g para a amostra de $KFeO_2$ produzida. A saturação magnética em diferentes tipos de ferrite pode ser em razão de Tamanho do átomo ou raio atômico, ligação covalente e interação entre vizinhos próximos na rede do material (1)(2). Na Figura 17 é possível observar como são os parâmetros, as componentes da curva de histerese padrão de materiais magnéticos. Quando se compara a curva em “S” da figura 16 com a curva de histerese da figura 17 é possível ver que o material produzido possui zero ou quase nenhuma coercitividade e remanescência.

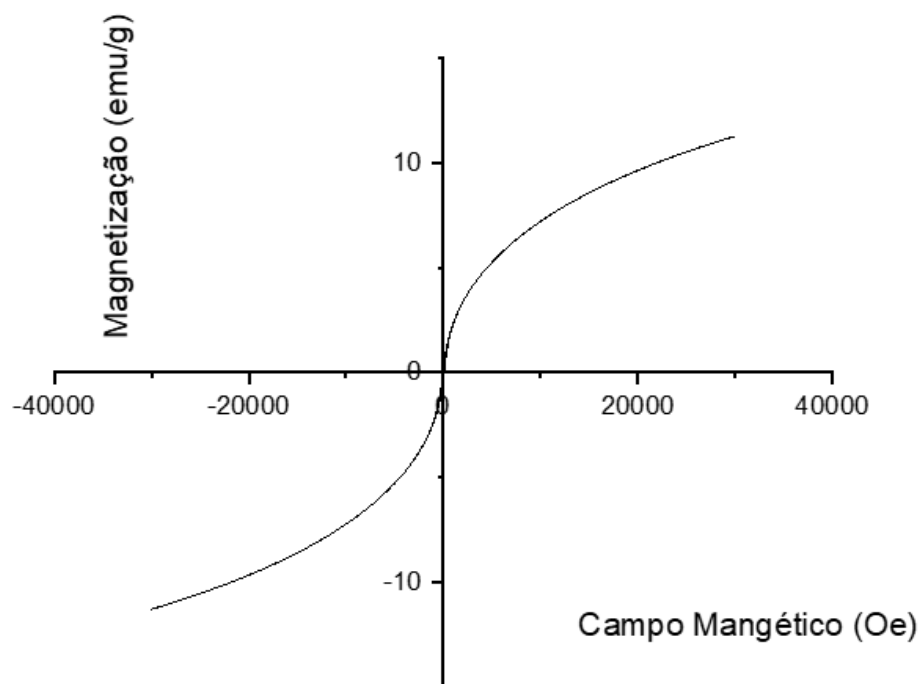


Figura 16 – Curva de Histerese de $KFeO_2$

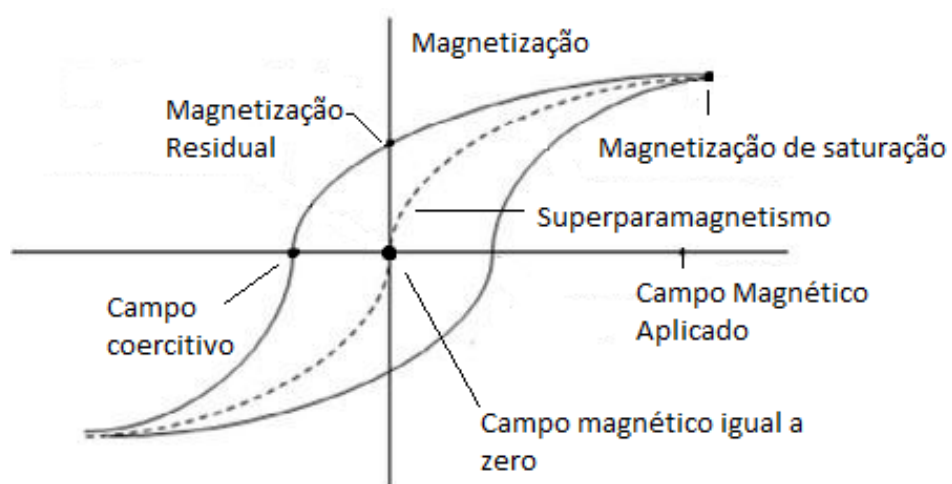


Figura 17 – Curva padrão de histerese (13).

5 CONCLUSÃO

Foi possível realizar a síntese da ferrita de potássio utilizando a síntese por combustão com razão glicina/nitrato de 1.

A produção de fertilizantes de ferrita de potássio melhora a relação de custo-benefício da produção agrícola pois reduz o efeito da perda por lixiviação no solo durante épocas de grandes quantidades de precipitações.

As caracterizações do material por DRX, RM, RME, VSM, TEM verificaram se tratar de nanopartículas superparamagnéticas, estando desbloqueadas a temperatura ambiente.

6 TRABALHOS FUTUROS

Com a conclusão do trabalho foram verificados pontos a serem estudados futuramente. Os principais aspectos são:

- Utilizar outras relações de glicina/nitrato no processo de síntese;
- Utilizar outras técnicas de caracterização que possibilitem o estudo de amostras de tamanho inferior a 5 nm.

REFERÊNCIAS

- 1 TANGRA, A. K.; SINGH, G. Investigation of cytotoxicity of superparamagnetic kfeo2 nanoparticles on mcf-7 cell lines for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 32, n. 8, p. 11232–11242, abr. 2021. ISSN 1573-482X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-021-05793-x>>.
- 2 TANGRA, A. K.; LOTEY, G. S. Synthesis and investigation of structural, optical, magnetic, and biocompatibility properties of nanoferrites afeo2. *Current Applied Physics*, Elsevier BV, v. 27, p. 103–116, jul. 2021. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2021.04.011>>.
- 3 EMBRAPA. *Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira*. 2018. 31 nov. de 2018. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1090820>>.
- 4 JUNIOR, A. F. *A escassez de recursos naturais como causa de guerras na América do Sul*. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Política, Estratégia e Alta Administração Militar) - Escola de Comando e Estado-Maior do Exército, Rio de Janeiro, 2018) — Escola de Comando e Estado-Maior do Exército, 2018.
- 5 BANDEIRA, A. de P. F. *A escassez mundial de recursos naturais e seus reflexos para o Brasil*. Dissertação (Trabalho de Conclusão (Especialização em Ciências Militares) - Escola de Comando e Estado-Maior do Exército) — Escola de Comando e Estado-Maior do Exército, 2018.
- 6 PAES, J. G. *Governo brasileiro se arma contra*. 2005. 18 out. de 2005. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=3668>>.
- 7 MONTENEGRO, M. *Especial - Agroterrorismo: uma ameaça invisível a olho nu que começa a preocupar autoridades*. 2005. 23 out. de 2005. Disponível em: <<https://www.camara.leg.br/radio/programas/263395-especial-agroterrorismo-uma-ameaca-%20%20%20invisivel-a-olho-nu-que-comeca-a-preocupar-autoridades-4-00/>>.
- 8 CHALK, P. *Agroterrorism: What Is the Threat and What Can Be Done About It?* RAND Corporation, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.7249/RB7565>>.
- 9 PEREZ, D. V.; SPILLER, E. S. *Agroterrorism and National Defense: learning to deal with weak signals and avoiding surprises*. 2019. 09 jan. de 2019. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/205973/1/Agroterrorism-and-national-defense-learning-to-deal-with-weak-signals-2019.pdf>>.
- 10 GOMES, G. A. *Avaliação do Potencial Antibacteriano de Nanopartículas de ferrita $Cu_{1-x}Ag_xFe_2O_4$* . 100 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2018.
- 11 RESENDE, S. A. *Desenvolvimento de explosivos utilizando combustíveis não-convencionais*. Dissertação (Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral)) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral. Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

- 12 BARSOUM, M. *Fundamentals of Ceramics*. [S.l.]: McGraw Hill, 1997.
- 13 KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier BV, v. 215, p. 37–55, jan. 2017. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>>.
- 14 D., C. B.; D., G. C. *Introduction to Magnetic materials*. United States: Wiley, 2009. 550 p.
- 15 TOMKOWICZ, Z.; SZYTUŁA, A. Crystal and magnetic structure of kfeo₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier BV, v. 38, n. 10, p. 1117–1123, 1977. ISSN 0022-3697. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90037-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(77)90037-3)>.
- 16 JIAN, J.; CHEN, W.; ZENG, D.; CHANG, L.; ZHANG, R.; JIANG, M.; YU, G.; HUANG, X.; YUAN, H.; FENG, S. Metal-ionic-conductor potassium ferrite nanocrystals with intrinsic superhydrophilic surfaces for electrocatalytic water splitting at ultrahigh current densities. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 9, n. 12, p. 7586–7593, 2021. ISSN 2050-7496. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1TA00693B>>.
- 17 SHEBL, A.; HASSAN, A.; SALAMA, D. M.; EL-AZIZ, M. E. A.; ELWAHED, M. S. A. Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite as a nanofertilizer for squash plant (cucurbita pepo l). *Heliyon*, Elsevier BV, v. 6, n. 3, p. e03596, mar. 2020. ISSN 2405-8440. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03596>>.
- 18 XIE, J.; YANG, Y.; GAO, B.; WAN, Y.; LI, Y. C.; CHENG, D.; XIAO, T.; LI, K.; FU, Y.; XU, J.; ZHAO, Q.; ZHANG, Y.; TANG, Y.; YAO, Y.; WANG, Z.; LIU, L. Magnetic-sensitive nanoparticle self-assembled superhydrophobic biopolymer-coated slow-release fertilizer: Fabrication, enhanced performance, and mechanism. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 3, p. 3320–3333, fev. 2019. ISSN 1936-086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.8b09197>>.
- 19 MARCHIOL, L.; IAFISCO, M.; FELLET, G.; ADAMIANO, A. Nanotechnology support the next agricultural revolution: Perspectives to enhancement of nutrient use efficiency. In: _____. *Advances in Agronomy*. Elsevier, 2020. p. 27–116. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/bs.agron.2019.12.001>>.
- 20 COTA-RUIZ, K.; YE, Y.; VALDES, C.; DENG, C.; WANG, Y.; HERNÁNDEZ-VIEZCAS, J. A.; DUARTE-GARDEA, M.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Copper nanowires as nanofertilizers for alfalfa plants: Understanding nano-bio systems interactions from microbial genomics, plant molecular responses and spectroscopic studies. *Science of The Total Environment*, Elsevier BV, v. 742, p. 140572, nov. 2020. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140572>>.
- 21 TAIZ; ZEIGER. *Fisiologia vegetal*. 5. ed. United States: Artmed, 2013.
- 22 SALEEM, I.; MAQSOOD, M. A.; REHMAN, M. Z. u.; AZIZ, T.; BHATTI, I. A.; ALI, S. Potassium ferrite nanoparticles on dap to formulate slow release fertilizer with auxiliary nutrients. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier BV, v. 215, p. 112148, jun. 2021. ISSN 0147-6513. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112148>>.

- 23 RAHAMAN, M. N. *Ceramics Processing*. [S.l.: s.n.], 2015.
- 24 CANDEIA, R.; BERNARDI, M.; LONGO, E.; SANTOS, I.; SOUZA, A. Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 58, n. 5, p. 569–572, fev. 2004. ISSN 0167-577X. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00563-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00563-9)>.
- 25 RANDHAWA, B. S.; DOSANJH, H. S.; KUMAR, N. Synthesis of potassium ferrite by precursor and combustion methods: A comparative study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 95, n. 1, p. 75–80, out. 2008. ISSN 1572-8943. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-008-8920-7>>.
- 26 MELO, G. B. M. d.; FIGUEIREDO, A. B.-H. d. S.; BIASI, R. S. d. Remoção de manchas de Óleo em um meio aquoso utilizando nanopartículas magnéticas dispersas em matriz de parafina. In: *ABM Proceedings*. Editora Blucher, 2018. (70-congresso-anual-da-abm), p. 913–921. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5151/1516-392X-26471>>.
- 27 SICHUMSAENG, T.; PHROMVIYO, N.; PINITSOONTORN, S.; KIDKHUNTHOD, P.; CHANLEK, N.; MAENSIRI, S. Synthesis, characterization and magnetic properties of KFeO_2 nanoparticles prepared by a simple egg white solution route. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 29, n. 1, p. 128–135, jan. 2022. ISSN 1869-103X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12613-020-2194-x>>.
- 28 KHANNA, L.; VERMA, N. Synthesis, characterization and biocompatibility of potassium ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science ; Technology*, Elsevier BV, v. 30, n. 1, p. 30–36, jan. 2014. ISSN 1005-0302. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2013.10.008>>.
- 29 SHAIKHUTDINOV, S. K.; JOSEPH, Y.; KUHR, C.; RANKE, W.; WEISS, W. Structure and reactivity of iron oxide surfaces. *Faraday Discussions*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 114, p. 363–380, 1999. ISSN 1364-5498. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/a902633i>>.
- 30 SHARMA, V. K.; MACHALA, L. Mechanism of thermal decomposition of K_2FeO_4 and BaFeO_4 : A review. *Hyperfine Interactions*, Springer Science and Business Media LLC, v. 237, n. 1, ago. 2016. ISSN 1572-9540. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10751-016-1338-x>>.
- 31 HOF, F.; POGGINI, L.; OTERO, E.; GOBAUT, B.; GONIDEC, M.; DUTTINE, M.; ROSA, P.; SANDRE, O.; PÉNICAUD, A. Magnetic ordering in ultrasmall potassium ferrite nanoparticles grown on graphene nanoflakes. *ACS Applied Materials; Interfaces*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 2, p. 3130–3142, jan. 2022. ISSN 1944-8252. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.1c19353>>.
- 32 CARVALHO, J. P. F.; VIEIRA, T.; SILVA, J. C.; SOARES, P. I. P.; FERREIRA, N. M.; AMORIM, C. O.; TEIXEIRA, S. S.; GRAÇA, M. P. F. Potassium ferrite for biomedical applications. *Materials*, MDPI AG, v. 16, n. 10, p. 3880, maio 2023. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma16103880>>.
- 33 AFANAS'EV, A. M.; CHUEV, M. A. Magnetic “doublets” in mössbauer spectra of superparamagnetic particles. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*,

Pleiades Publishing Ltd, v. 77, n. 8, p. 415–419, abr. 2003. ISSN 1090-6487. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/1.1587175>>.

34 GITTLEMAN, J. I.; ABELES, B.; BOZOWSKI, S. Superparamagnetism and relaxation effects in granular ni-si. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 9, n. 9, p. 3891–3897, maio 1974. ISSN 0556-2805. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.9.3891>>.