

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

CAMILA OLIVEIRA BAPTISTA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
CÉSIO IRRADIADAS POR NÊUTRONS**

**RIO DE JANEIRO
2024**

CAMILA OLIVEIRA BAPTISTA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
CÉSIO IRRADIADAS POR NÊUTRONS

Tese 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 Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): André Ben-Hur da S. Figueiredo, D.Sc.
Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.
José Brant de Campos, 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).

Baptista, Camila Oliveira.

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferrita de Césio Irradiadas por Nêutrons / Camila Oliveira Baptista. – Rio de Janeiro, 2024.

69 f.

Orientador(es): André Ben-Hur da S. Figueiredo, Ronaldo Sergio de Biasi e José Brant de Campos.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia de Materiais, 2024.

1. Irradiação. 2. Nanopartículas. 3. Ferrita de césio. 4. Sol-gel/combustão. 5. Espectrometria gama. i. Ben-Hur da S. Figueiredo, André (orient.) ii. Sergio de Biasi, Ronaldo (orient.) iii. Brant de Campos, José (orient.) iv. Título

CAMILA OLIVEIRA BAPTISTA

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferrita de Césio Irradiadas por Nêutrons

Tese 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 Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): André Ben-Hur da S. Figueiredo, Ronaldo Sergio de Biasi e José Brant de Campos.

Aprovado em Rio de Janeiro, 26 de Julho de 2024, pela seguinte banca examinadora:



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



Prof. **Alaelson Vieira Gomes** - D.Sc. do IME



Prof. **Marcelo Henrique Prado da Silva** - D.Sc. do IME



Prof. **José Brant de Campos** - D.Sc. da UERJ



Prof. **Eustáquio de Souza Baêta Júnior** - D.Sc. da UERJ



Prof. **Francisco José de O. Ferreira** - D.Sc. do CNEN/IEN/SEREA



Prof. **Alexander Eduardo Caytuero Villegas** - D.Sc. do CBPF



Prof^a. **Danúbia Bordim de Carvalho** - D.Sc. da UFRJ



Prof. **Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira** - D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2024

Dedico essa tese de doutorado primeiramente a Deus, pois sem Ele nada é possível e a todas as pessoas que me apoiaram durante esse processo. Ao meus pais que sempre me incentivaram a estudar e seguir em frente. A minha família por ser meu alicerce em todas as fases da minha vida. Ao meu marido por todo amor, apoio e compreensão em dias turbulentos. Ao professor Claudio Luiz de Oliveira por todo incentivo e ajuda. Dedico esse título de doutora a todos vocês com muito amor e com a certeza de que estarão presentes em todas as minhas próximas conquistas!

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido Mauro Marcos e aos meus filhos Ana Clara e Flávio, pelo apoio e paciência nesses anos de muita dedicação.

Aos meus pais Antônio e Maurineide (in memorian), por tudo que fizeram e fazem por mim até hoje.

A minha avó Lourdes (in memorian), que sempre torceu muito por cada conquista que eu obtive e tenho certeza que aonde quer que esteja, está olhando por mim.

Aos meus familiares que mesmo distantes sempre torcem por mim e pelas minhas conquistas.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores, professor André Ben-Hur, professor Ronaldo de Biasi e professor José Brant, por toda orientação que me foi dada ao longo da minha jornada de pesquisa.

Gostaria de aproveitar a oportunidade e agradecer de forma especial ao Coronel Claudio Luiz, pela confiança, ajuda e paciência em todos esses anos. Sem seu apoio e orientação tenho certeza que não teria conseguido chegar aonde cheguei. Que Deus a cada dia derrame bênçãos sobre a sua vida.

Quero expressar também minha gratidão ao professor Brant pela orientação e suporte durante a análise de Rietveld. Sua vasta experiência, bem como sua dedicação e prontidão, foram essenciais para o meu desenvolvimento acadêmico. Sem a sua ajuda, não teria sido possível alcançar os resultados e conclusões que obtive. Estou muito grata por todo o apoio e valiosa contribuição para conclusão desta tese.

A todos os membros da banca e professores da SE/8 que me transmitiram os conhecimentos necessários para iniciar este trabalho.

Aos amigos Ivi, Charles, Juliana, Flávia, Danúbia, Bruno, Naiara, Pedro, Letícia e Eustáquio por todos os momentos difíceis que passamos juntos, sempre um ajudando o outro, compartilhando as dificuldades e as vitórias durante estes anos de doutorado. Muito sucesso para cada um de nós.

A todos os demais professores e técnicos do IME, CBPF, IEN e UERJ que dedicaram seu tempo e abriram portas para que eu pudesse seguir.

À CAPES pelo apoio financeiro e a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigado e que Deus possa abençoar a cada um.

“Os sonhos são como uma bússola, indicando os caminhos que seguiremos e as metas que queremos alcançar. São eles que nos impulsionam, nos fortalecem e nos permitem crescer.”

(Augusto Cury)

RESUMO

Nanopartículas magnéticas possuem diversas aplicações tecnológicas, nas áreas ambiental e médica devido a propriedades especiais como o superparamagnetismo. O principal objetivo deste trabalho foi a síntese de nanopartículas de ferrita de cério com propriedades radioativas após a irradiação por nêutrons em um reator nuclear. Nanopartículas de ferrita de cério (CsFeO_2) foram produzidas em escala laboratorial utilizando o método de sol-gel/combustão. As técnicas de caracterização, incluindo difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância ferromagnética (RFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Mössbauer, proporcionaram uma análise detalhada das propriedades estruturais nas amostras de ferrita. Após as amostras serem irradiadas por nêutrons no reator Argonauta, foi possível verificar, por meio da técnica de caracterização de espectrometria gama de alta resolução, a ativação dos radionuclídeos: Mn-56, Cs-134, Cs-134m e Fe-59 com baixa estatística. Os resultados do presente trabalho mostram que foi possível produzir e ativar nanopartículas de CsFeO_2 através da irradiação por nêutrons. Em termos de tal análise sugere-se que o material pode ter qualificação para ser aplicado na área médica.

Palavras-chave: Irradiação. Nanopartículas. Ferrita de cério. Sol-gel/combustão. Espectrometria gama.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles have many technological applications in the environmental and medical fields due to special properties such as superparamagnetism. The main objective of this work was the synthesis of cesium ferrite nanoparticles with radioactive properties after neutron irradiation in a nuclear reactor. Cesium ferrite (CsFeO_2) nanoparticles were produced on a laboratory scale using the sol-gel/combustion method. Characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ferromagnetic resonance (RFM), scanning electron microscopy (SEM) and Mössbauer spectroscopy provided a detailed analysis of the structural properties in the ferrite samples. After the samples were irradiated by neutrons in the Argonauta reactor, it was possible to verify, using the high-resolution gamma spectrometry characterization technique, the activation of the radionuclides: Mn-56, Cs-134, Cs-134m and Fe-59 with low statistics. The results of this work show that it was possible to produce and activate CsFeO_2 nanoparticles through neutron irradiation. In terms of this analysis, it is suggested that the material may be qualified to be applied in the medical field.

Keywords: Irradiation. Nanoparticles. Cesium ferrite. Sol-gel/combustion. Gamma spectrometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação do ordenamento diamagnético.	19
Figura 2.2 – Representação do ordenamento paramagnético.	20
Figura 2.3 – Representação do ordenamento magnético de materiais ferromagnéticos.	20
Figura 2.4 – Representação do ordenamento antiferromagnético.	20
Figura 2.5 – Representação do ordenamento ferrimagnético.	21
Figura 2.6 – Estrutura do Espinélio.	22
Figura 2.7 – Transição "sol" para "gel".	24
Figura 2.8 – Técnica de difração de raios X.	25
Figura 2.9 – Funcionamento do equipamento Mössbauer para análise de espectros.	27
Figura 2.10 – Espectro registrado por meio do fenômeno Mössbauer.	28
Figura 2.11 – Deslocamento isomérico.	28
Figura 2.12 – Deslocamento quadrupolar.	29
Figura 2.13 – Sexteto característico de partículas com propriedades ferromagnéticas ou ferrimagnéticas.	29
Figura 3.1 – Etapas da produção de nanopartículas de CsFeO ₂	34
Figura 3.2 – Reator Argonauta.	39
Figura 4.1 – Difratoograma da amostra de CsFeO ₂ a temperatura ambiente.	41
Figura 4.2 – Difratoograma da amostra de CsFeO ₂ submetido a calcinação a 700°C durante 30 minutos.	42
Figura 4.3 – Difratoograma da amostra de CsFeO ₂ submetido a calcinação a 700°C durante 1 hora.	42
Figura 4.4 – Difratoograma da amostra de CsFeO ₂ submetido a calcinação a 700°C durante 2 horas.	43
Figura 4.5 – Espectro de CsFeO ₂	43
Figura 4.6 – Espectro de ressonância ferromagnética da amostra de CsFeO ₂ a 77K.	44
Figura 4.7 – Espectro de ressonância ferromagnética da amostra de CsFeO ₂ a 300K.	44
Figura 4.8 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO ₂ a tempera- tura ambiente com magnificação de 10.000x.	45
Figura 4.9 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 30 minutos com magnificação de 10.000x.	46
Figura 4.10 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 1 hora com magnificação de 10.000x.	46
Figura 4.11 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 2 horas com magnificação de 10.000x.	47
Figura 4.12 – Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ a temperatura ambiente.	47

Figura 4.13–Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 30 minutos.	48
Figura 4.14–Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 1 hora.	48
Figura 4.15–Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 2 horas.	49
Figura 4.16–Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ a temperatura ambiente.	49
Figura 4.17–Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 30 minutos.	50
Figura 4.18–Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 1 hora.	50
Figura 4.19–Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 2 horas.	51
Figura 4.20–Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO ₂ a temperatura ambiente a 300K.	52
Figura 4.21–Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO ₂ a temperatura ambiente a 4K.	53
Figura 4.22–Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 1 hora a 300K.	54
Figura 4.23–Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 1 hora a 4K.	55
Figura 4.24–Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 2 horas a 300K.	55
Figura 4.25–Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO ₂ submetida a calcinação por 2 horas a 4K.	56
Figura 4.26–Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO ₂ antes da irradiação por nêutrons.	57
Figura 4.27–Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO ₂ irradiadas por nêutrons durante 2h com tempo de contagem de 600s.	58
Figura 4.28–Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO ₂ irradiadas por nêutrons durante 2h com tempo de contagem de 7200s.	60
Figura 4.29–Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO ₂ irradiadas por nêutrons durante 4h com tempo de contagem de 18000s.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese de ferrita de céσιο.	33
Tabela 3.2 – Quantidade dos reagentes utilizados na síntese de ferrita de céσιο. . . .	33
Tabela 3.3 – Principais características do Reator Argonauta.	38
Tabela 4.1 – Radionuclídeos e picos de energia observados em espectrometria gama após 2h e 4h de irradiação por nêutrons com diferentes tempos de contagem.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios X
GOF	Goodness of fit
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
CFC	Cúbica de Face Centrada
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
EM	Espectroscopia Mössbauer
HPGe	High Purity Germanium
IME	Instituto Militar de Engenharia
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
ICSD	Inorganic Cristal Structure Database
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha
IEN	Instituto de Engenharia Nuclear
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear

LISTA DE SÍMBOLOS

EQ	Equação
nm	Nanômetro
cm	Centímetro
MeV	Megaelétron-volt
C	Carbono
kV	Quilovolt
mA	Miliamperes
s	Segundo
T	Tesla
GHz	Gigahertz
kW	Quilowatt
Å	Angstrom
°C	Graus Celsius
γ	Gama
ΔH	Largura pico-a-pico
K	Kelvin
Mn	Manganês
Cs	Césio
Cs-134m	Césio-134 metaestável
h	Hora
Fe	Ferro
keV	Quiloelétron-volt
nr	Nêutrons rápidos
p	Prótons

n Nêutrons

Ba Bário

β Beta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	ESCOLHA DO TEMA	18
1.3	OBJETIVOS DO TRABALHO	18
1.4	ORIGINALIDADE	18
1.5	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	MATERIAIS MAGNÉTICOS	19
2.1.1	TIPOS DE COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	19
2.2	FERRITAS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES	21
2.3	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA	23
2.3.1	MÉTODO SOL-GEL/COMBUSTÃO	23
2.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
2.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	24
2.4.1.1	MÉTODO DE RIETVELD	25
2.4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	26
2.4.3	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA	27
2.4.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	27
2.4.5	ESPECTROMETRIA GAMA	30
2.4.5.1	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM A MATÉRIA	30
2.4.5.2	DECAIMENTO RADIOATIVO E RADIONUCLÍDEOS	31
2.4.5.3	CARACTERÍSTICAS DE ESPECTROS GAMA	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	SÍNTESE DA FERRITA DE CÉSIO	33
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA	34
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	34
3.2.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	35
3.2.3	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA	35
3.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA(EDS)	35
3.2.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	35
3.2.6	ESPECTROMETRIA GAMA	36

3.3	IRRADIAÇÃO POR NÊUTRONS	36
3.3.1	REATOR NUCLEAR ARGONAUTA	37
3.3.2	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	38
3.3.3	DESCRIÇÃO GERAL DO REATOR	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	43
4.3	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA	44
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
4.5	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	51
4.6	ESPECTROMETRIA GAMA	56
5	CONCLUSÕES	62
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICE A – CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO PARA A FOR- MAÇÃO DE FERRITA DE CÉSIO	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Atualmente com o advento da nanociência e nanotecnologia, as nanopartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações promissoras nos setores industrial, tecnológico e biomédico, incluindo dispositivos de armazenamento magnético, fitas magnéticas, fluidos ferrosos, dispositivos de micro-ondas, indutores multicamadas, catalisadores para a administração de medicamentos magnéticos e sistemas de hipertermia magnética (MATERÓN *et al.*, 2021; RAJASHEKHAR *et al.*, 2022). Nanopartículas de óxidos magnéticos, objeto deste trabalho, são compostos principalmente de Fe_3O_4 (magnetita) e Fe_2O_3 (maghemita). Para que as nanopartículas possam ser utilizadas devem possuir características magnéticas adequadas além de controle no tamanho e composição da superfície.

Nanopartículas magnéticas são constituídas de um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos para nanoferritas funcionalizadas, que podem ancorar metais ou compostos orgânicos seletivos. Estas nanopartículas são consideradas materiais híbridos orgânico-inorgânicos de grande interesse em aplicações comerciais devido à particularidade das propriedades obtidas. Entre as aplicações importantes das nanopartículas de ferrita podemos citar: aplicações na área biomédica, entre as quais a liberação controlada de fármacos, transportadores de fármacos guiados por campo magnético, separação biomolecular magnética, diagnóstico e tratamento por magnetohipertermia, seleção de moléculas específicas, biossensores e melhoria na qualidade de imagens por ressonância magnética nuclear (RMN), uso em componentes eletrônicos, em aplicações de micro-ondas, entre outros (MUSHTAQ *et al.*, 2017; KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017; GÖZÜAK *et al.*, 2009; AMIRI; SALAVATI-NIASARI; AKBARI, 2019).

Existem diversos métodos de produção de nanopartículas de ferrita, como sol-gel/combustão, síntese por combustão em solução, moagem de alta energia e co-precipitação (KEFENI; MSAGATI; MAMBA, 2017). Neste trabalho as nanopartículas de ferrita de cério foram obtidas pelo método de sol-gel/combustão.

A análise das propriedades de ferrita submetida à irradiação por nêutrons, é de extrema importância para poder investigar as propriedades magnéticas de materiais irradiados.

1.2 Escolha do tema

Diante das propriedades e das aplicações promissoras das ferritas, é relevante a obtenção da ferrita de cério através do método sol-gel/combustão e sua irradiação por nêutrons no reator Argonauta.

1.3 Objetivos do Trabalho

Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar nanopartículas de ferrita de cério utilizando o método de sol-gel/combustão, tendo como objetivo secundário a análise das propriedades magnéticas de amostras irradiadas por nêutrons.

1.4 Originalidade

Esta pesquisa é considerada original no sentido de que não há na literatura trabalhos referente a aplicação da técnica de sol-gel/combustão, em nanopartículas de ferrita de cério ativadas com nêutrons e dessa forma, caracterizações térmicas, estruturais e magnéticas se mostram muito importantes.

1.5 Organização do trabalho

No próximo capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica das propriedades, métodos de preparação e métodos de caracterização das ferritas. No terceiro capítulo serão abordados os materiais e métodos utilizados no presente trabalho, enquanto no quarto capítulo serão mostrados e discutidos os resultados experimentais. No quinto capítulo, serão apresentadas as conclusões e no sexto capítulo sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Magnéticos

Magnetismo é um fenômeno em que um material exerce uma força de atração ou repulsão por outro. Essa força é chamada de momento magnético, ou dipolo magnético, e pode ser subdividido em diferentes tipos, como momento magnético de spin, momento magnético orbital e momento magnético nuclear (COEY, 2010). Essas propriedades estão presentes em materiais magnéticos que podem ser classificados em grupos diferentes com base em seu comportamento magnético: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético e superparamagnético.

2.1.1 Tipos de comportamento magnético

Os materiais diamagnéticos (Figura 2.1) possuem todos os elétrons emparelhados e, portanto, não há momento magnético. Quando um campo magnético é aplicado a esses materiais, eles produzem campos magnéticos opostos e fracos que se opõem à ação do campo externo (CULLITY; GRAHAM, 2011). Exemplos de materiais diamagnéticos são cobre, chumbo e zinco.

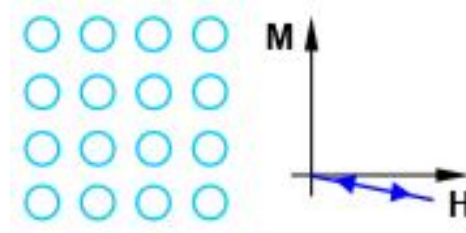


Figura 2.1 – Representação do ordenamento diamagnético.

Fonte: Adaptado de Cullity e Graham (2011), QUIRINO (2019).

O comportamento paramagnético (Figura 2.2) é observado em elementos das famílias dos metais de transição, terras raras e actinídeos. Nesses materiais, os átomos ou moléculas têm um momento de dipolo magnético intrínseco e na ausência de um campo magnético externo os dipolos estão orientados em diferentes direções (COEY, 2010).

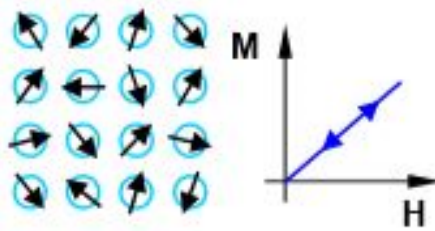


Figura 2.2 – Representação do ordenamento paramagnético.

Fonte: Adaptado de Coey (2010), QUIRINO (2019).

Tanto os materiais com propriedades diamagnéticas quanto os materiais com propriedades paramagnéticas são classificados como não magnéticos, uma vez que só se tornam magnéticos quando expostos a um campo magnético externo (COEY, 2010).

O comportamento ferromagnético (Figura 2.3) é observado no ferro, níquel, gadolínio, cobalto e em ligas contendo estes elementos. Apresentam momento magnético grande e permanente, devido a sua organização eletrônica que gera momentos que não se invalidam. O acoplamento ocorre entre os átomos fazendo com que os spins dos átomos vizinhos se alinhem, mesmo na ausência de um campo magnético (CALLISTER, 2016).

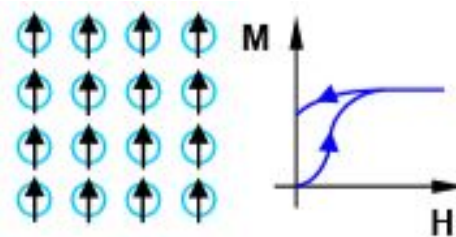


Figura 2.3 – Representação do ordenamento magnético de materiais ferromagnéticos.

Fonte: Adaptado de Callister (2016), QUIRINO (2019).

O antiferromagnetismo (Figura 2.4) é uma forma de magnetismo no qual, devido à sua organização eletrônica ocorre um acoplamento entre átomos fazendo com que os spins se alinhem antiparalelamente e se cancelem e, assim sendo, não apresentam magnetismo permanente (CULLITY; GRAHAM, 2011).

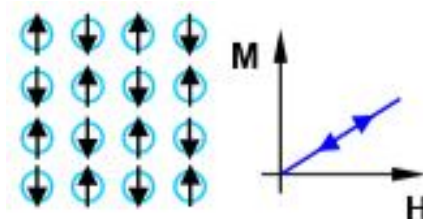


Figura 2.4 – Representação do ordenamento antiferromagnético.

Fonte: Adaptado de Cullity e Graham (2011), QUIRINO (2019).

O ferrimagnetismo é uma forma de magnetismo onde os materiais que apresentam comportamento ferrimagnético (Figura 2.5) possuem dois tipos diferentes de íons magnéticos orientados antiparalelo uns aos outros, entretanto, por serem íons com momentos magnéticos distintos, a magnetização resultante não é nula, mas é inferior à do ferromagnetismo, sendo assim, apresentam magnetismo permanente. Entre os materiais que apresentam esse comportamento estão as ferritas. (CALLISTER, 2016).

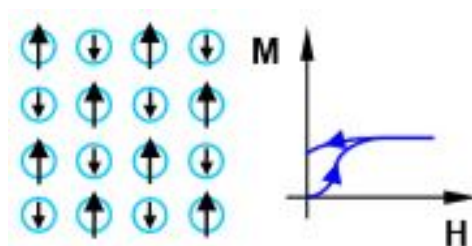


Figura 2.5 – Representação do ordenamento ferrimagnético.

Fonte: Adaptado de Callister (2016), QUIRINO (2019).

O superparamagnetismo é apresentado por um conjunto de partículas de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos de dimensões tão reduzidas que a agitação térmica torna a orientação magnética das partículas aleatória, sendo assim a magnetização é zero na ausência de um campo magnético externo.

2.2 Ferritas: Estrutura e Propriedades

Os óxidos metálicos que apresentam estrutura complexa do mineral espinélio (MgAl_2O_4) tem os íons de O^{2-} com raios atômicos de 0,13 nm, que formam uma rede Cúbica de Face Centrada (CFC) na qual os interstícios são ocupados por íons metálicos. Os íons de menor raio atômico ocupam os sítios tetraédricos (Mg^{2+}), chamados sítios A, pois o íon metálico (cátion) está localizado no centro de um tetraedro e os átomos de oxigênio (ânions) estão nos vértices desse tetraedro. Os outros sítios octaédricos [Al^{3+}] são chamados de sítios B, o cátion está localizado no centro do octaedro e os ânions estão localizados nos vértices do octaedro (CULLITY; GRAHAM, 2011).

As ferritas são materiais cerâmicos compostos de ferro, outros metais e oxigênio, podendo ser divididas em dois grupos com diferentes estruturas cristalográficas: as cúbicas e as hexagonais. As ferritas cúbicas possuem uma estrutura complexa, denominada estrutura cristalina do tipo espinélio (Figura 2.6) (NARANG; PUBBY, 2021), representada pela fórmula química $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, sendo M qualquer metal divalente, geralmente de transição como o Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} que se alojam nos sítios A ou B. A ocupação desses sítios influencia diretamente as propriedades magnéticas destes materiais (NARANG; PUBBY, 2021; HAJALILOU; MAZLAN, 2016; AMIRI; SALAVATI-NIASARI; AKBARI, 2019; THAKUR *et al.*, 2020). Além do metal divalente, os sítios M também pode ser

ocupados por metais monovalentes como K^{1+} , Cs^{1+} e Rb^{1+} (ALSHORIFI; ALSWAT; SALAMA, 2022).

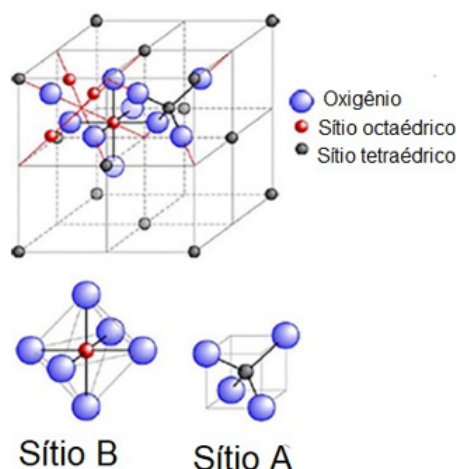


Figura 2.6 – Estrutura do Espinélio.

Fonte: Adaptado de Narang e Pubby (2021).

Os espinélios podem ser classificados como normais, invertidos ou parcialmente invertidos, de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios. Nem todos os sítios tetraédricos e octaédricos existentes na estrutura são ocupados pelos íons divalentes (CULLITY; GRAHAM, 2011). Apenas 1/8 dos sítios (A) e 1/2 dos sítios [B] são ocupados. Algumas ferritas seguem a configuração do mineral espinélio e têm somente o íon divalente M^{2+} ocupando os sítios (A), enquanto os íons Fe_2^{3+} ocupam os sítios [B], sendo chamado de espinélio normal e a fórmula se torna $(M^{2+})_A[Fe_2^{3+}]BO_4^{2-}$ (NARANG; PUBBY, 2021; THAKUR *et al.*, 2020).

Outras ferritas apresentam inversão na distribuição dos íons na estrutura de espinélio, tendo os sítios [B] ocupados por M^{2+} e metade dos íons Fe^{3+} e a outra metade dos íons Fe^{3+} ocupam o sítio (A). Essa ocupação normalmente é desordenada, gerando uma resultante de momentos magnéticos, podendo ser representado por $(Fe^{3+})_A[M^{2+}+Fe^{3+}]_BO_4^{2-}$ (CULLITY; GRAHAM, 2011).

A configuração intermediária, em que há ocupação de M^{2+} e Fe^{3+} nos sítios (A) e [B] em proporções (x) variando de 0 a 1, é comum e denomina o espinélio como parcialmente invertido, podendo ser representado por $(M^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_x)_A[M^{2+}_xFe^{3+}_{2-x}]_BO_4^{2-}$ (CULLITY; GRAHAM, 2011).

As interações entre os sítios (A) e [B] (AA, AB, BB) geradas pela distribuição dos íons na estrutura resultam no magnetismo das ferritas. As interações AB são mais fortes, sendo que os alinhamentos dos spins dos sítios A são antiparalelos aos spins dos sítios B. As interações AA e BB são fracas e tendem a ser negativas, ou seja, alinhamentos antiparalelos entre si (CULLITY; GRAHAM, 2011).

2.3 Síntese de Nanopartículas de Ferrita

Segundo Patade *et al.* (2021), é possível obter nanopartículas de ferrita com estrutura de espinélio através de diferentes técnicas, como sol-gel/combustão, co-precipitação, hidrotermia, autocombustão e micelas reversas.

Embora seja um campo importante e tenham surgido recentemente novas técnicas de produção, ainda não foi desenvolvido um método padrão para a produção das ferritas, visto que cada método apresenta sua própria vantagem e desvantagem (THAKUR *et al.*, 2022). Neste trabalho, optou-se pela utilização da rota de síntese sol-gel/combustão, considerada a mais eficiente na produção de partículas uniformes, com microestrutura controlada e dimensões na escala nanométrica.

2.3.1 Método sol-gel/combustão

Neste método, chamado de método sol-gel/combustão, a síntese passa por duas etapas, denominadas "sol" e "gel", e normalmente ocorre em ambiente de ar sem a necessidade de gases inertes.

A produção de nanopartículas através do método sol-gel/combustão começa com a formação de uma suspensão coloidal, ou seja, uma suspensão de partículas sólidas tão pequenas que os efeitos da gravidade são desprezíveis, predominando as forças eletrostáticas e do tipo Van der Waals. Esse estágio inicial é chamado de "sol". A solução possui um combustível (como uréia, glicina, ácido cítrico, entre outros) e nitratos de íons metálicos que se dissolvem em água. A proporção entre o combustível e os nitratos pode influenciar o tamanho e as características das partículas formadas (KLEIN; APARICIO; JITIANU, 2018).

A transição de "sol" para "gel" é facilitada por reações químicas que promovem a aglomeração das partículas, onde são realizadas reações de hidrólise e condensação. Através do processo de polimerização, uma grande molécula polimérica contendo os metais é formada. Essa enorme molécula é constituída por várias pequenas moléculas denominadas monômeros, que podem realizar pelo menos duas ou mais ligações, resultando em uma molécula de tamanho ilimitado. Quando essa molécula atinge proporções macroscópicas, a mistura se torna viscosa e é produzida uma substância conhecida como "gel".

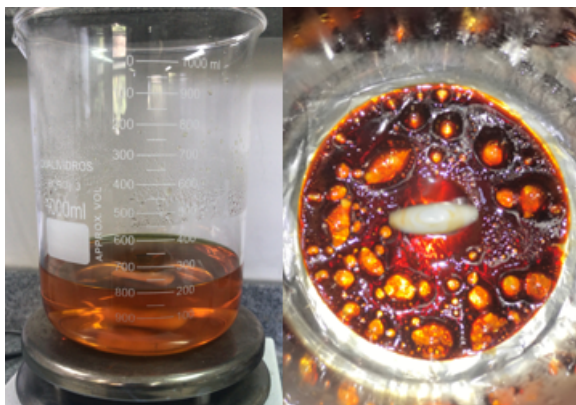


Figura 2.7 – Transição "sol" para "gel".

Fonte: Próprio Autor.

Após a eliminação de todas as moléculas de água da mistura, o "gel" entra automaticamente em um processo de decomposição e combustão em altas temperaturas, até que todo o combustível seja consumido, geralmente em poucos minutos, resultando em cinzas cristalinas chamadas de precursores, e finalmente transformando-se em ferrita ou outro material cerâmico.

Esse método é valorizado por sua habilidade em produzir materiais com alta pureza, controle da composição e estrutura homogênea. (MATERÓN *et al.*, 2021; BHARATHI; BABU, 2024).

2.4 Técnicas de Caracterização

2.4.1 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é um dos métodos mais comuns para analisar amostras, permitindo a identificação de diversas propriedades, como a composição do material, o tipo de célula unitária, os parâmetros de rede, a pureza da amostra e o tamanho médio dos cristalitos (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015). Essa técnica envolve a interação de um feixe de raios X com átomos cristalinos, resultando em feixes difratados em diferentes direções, ângulos e intensidades de acordo com a Lei de Bragg (EQ. 2.1) (Figura 2.8). Esses padrões de difração são então analisados para identificar e quantificar fases.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.1)$$

em que n é um número inteiro (a ordem da reflexão); λ é o comprimento de onda dos raios X; d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do raio X.

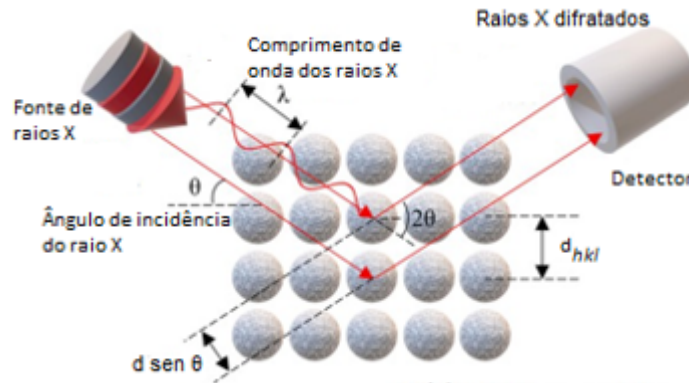


Figura 2.8 – Técnica de difração de raios X.

Fonte: Adaptado de Callister (2016).

2.4.1.1 Método de Rietveld

Este método, inicialmente utilizado para examinar os padrões de difração de nêutrons, passou a ser amplamente adotado na análise dos padrões de difração de raios X, demonstrando excelentes resultados ao longo do tempo. O método foi proposto por Hugo Rietveld em 1969 e de forma gratuita distribuiu essa ferramenta na comunidade científica. Atualmente, diversos softwares que utilizam esse método estão disponíveis e no desenvolvimento desse trabalho o refinamento foi realizado com o auxílio do software TOPAS.

O método consiste em ajustar o difratograma experimental com a equação de Rietveld, utilizando por exemplo, como ponto de partida, um modelo teórico, proveniente de uma ficha (cif) que contém dados cristalográficos da estrutura cristalina em questão, a um padrão de difração experimental utilizando o método de mínimos quadrados, até que se alcance o melhor ajuste possível. O padrão de difração calculado é gerado a partir de um modelo que leva em consideração aspectos estruturais, microestruturais e instrumentais. Emprega-se a técnica dos mínimos quadrados com o propósito de ajustar uma curva teórica ao difratograma experimental resultante da análise, sendo a diferença entre os valores teóricos e experimentais representada pelo resíduo (S_y) (COELHO, 2018).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_{ci}^{calc})^2 \quad (2.2)$$

onde $w_i = \frac{1}{y_i}$, y_i^{obs} é a intensidade observada no passo i e y_{ci}^{calc} é a intensidade calculada no passo i , dada por:

$$y_{ci}^{calc} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.3)$$

onde s é o fator de escala; k são os índices de Miller da família de planos responsável

pelo pico de difração; L_k são os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; F_k é o fator de estrutura; $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função que descreve o perfil de reflexão centrado no ângulo de Bragg; P_k é a função da orientação preferencial; A é o fator de absorção e y_{bi} é a intensidade do ruído de background.

Um parâmetro importante resultante do aprimoramento de Rietveld é o Goodness of fit (GOF), o qual relaciona os valores de y_i e y_{ic} com o número de variáveis analisadas e o número de vezes que o ajuste foi realizado. É uma medida de quão satisfatório foi o ajuste e é considerado aceitável quando está na faixa entre 1,0 e 4,5. Caso o valor do GOF ultrapasse 4,5, sugere-se que parâmetros inadequados foram empregados; se for inferior a 1, indica que os dados foram obtidos com baixa qualidade. O cálculo do GOF é realizado por meio da equação

$$GOF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (2.4)$$

onde R_{wp} e R_{exp} são respectivamente os resíduos do perfil ponderado e do esperado.

2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que envolve a utilização de radiação eletromagnética de baixa energia na faixa do infravermelho (IV) para induzir mudanças nos níveis de energia dos elétrons, porém em quantidade suficiente para ativar os movimentos vibracionais ou rotacionais nas moléculas do material, uma vez que tais vibrações são específicas para cada tipo de ligação química. Abrange a faixa do espectro eletromagnético entre o visível e as microondas ($\lambda = 700 \text{ nm}$ a 10^6 nm). A região do infravermelho no espectro corresponde a 12.800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Na faixa de número de onda entre 700 e 1200 cm^{-1} encontra-se a região conhecida como "impressão digital", que possibilita a identificação das fases presentes na amostra. Já na faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} tem-se a região em que os picos do espectro são associados exclusivamente às vibrações dos grupos funcionais (AHUJA; JESPERSEN, 2006; WANG; AI; ZHANG, 2008). Essa técnica é muito versátil, podendo ser utilizada para analisar materiais em qualquer estado físico, sendo comumente empregada na identificação de compostos e na determinação da composição de amostras (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A técnica de FTIR é utilizada para analisar o espectro resultante da passagem por um interferômetro em todas as faixas de energia do espectro IV, resultando em um espectro semelhante aos obtidos por variação de frequência, eliminando a necessidade de monocromadores. Todas as frequências contidas no espectro de IV podem ser medidas simultaneamente.

2.4.3 Ressonância Ferromagnética

A ressonância ferromagnética baseia-se no fenômeno de ressonância que é observado quando os dipolos magnéticos dos elétrons do material em análise se alinham ao serem expostos a um campo magnético constante e um campo de micro-ondas oscilante perpendiculares entre si (CULLITY; GRAHAM, 2011). Eletroímãs são responsáveis por criar um campo magnético uniforme, de forma que, quando as partículas do material em estudo são colocadas entre os polos do eletroímã, a intensidade do campo varia de acordo com a orientação do eixo magnético do material em relação aos polos.

2.4.4 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) é uma forma de análise baseada na fluorescência nuclear sem perda de energia por recuo. Isso possibilita a obtenção de informações sobre a estrutura eletrônica do átomo em estudo. Por exemplo, variações na valência podem ser detectadas por meio de mudanças no deslocamento isomérico, alterações na simetria local podem ser identificadas através de mudanças no desdobramento quadrupolar. Além disso, informações sobre o início de um ordenamento magnético, distribuição de campos e dinâmica de spins também podem ser obtidas através da EM. Pequenas variações na energia de absorção do núcleo são interpretadas como alterações na interação do núcleo com o ambiente ao seu redor (DYAR *et al.*, 2006; CRANSHAW, 1974; GOODMAN, 1982).

Para o caso da espectroscopia Mossbauer do ^{57}Fe , utiliza-se uma fonte radioativa de ^{57}Co dentro de uma matriz de Rh que emite, dentre outras, raios λ de 14,4 keV que são absorvidos pelo núcleo do isótopo de ^{57}Fe . Na Figura 2.9, que ilustra o funcionamento de um equipamento de espectroscopia Mössbauer, F é a fonte de raios λ , A é o absorvedor e V_x é a velocidade de deslocamento da fonte (SEIDEL, 1970; PIRES, 2014).

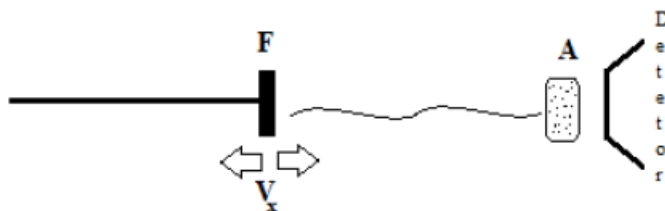


Figura 2.9 – Funcionamento do equipamento Mössbauer para análise de espectros.

Fonte: Adaptado de Seidel (1970), Pires (2014).

O resultado é a representação gráfica da transferência de energia de acordo com a velocidade da fonte, conforme mostra a Figura 2.10.

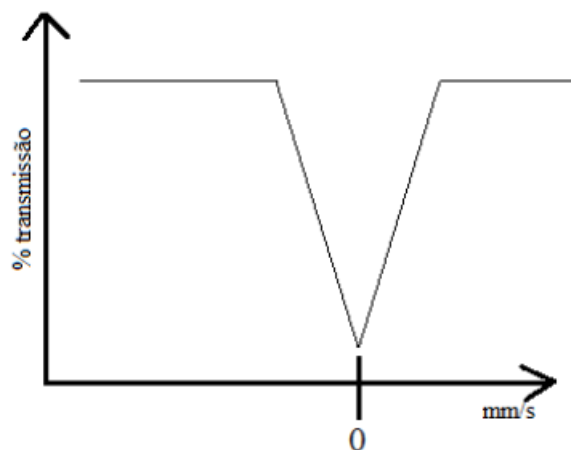


Figura 2.10 – Espectro registrado por meio do fenômeno Mössbauer.

Fonte: Adaptado de Seidel (1970), Pires (2014).

O espectro da Figura 2.10 é um caso singular no qual o emissor e o receptor de fótons de raios γ estão em ressonância de forma natural. Isso acontece quando o emissor de raios γ e o receptor são os mesmos, sendo algo extremamente incomum. Quando é preciso recorrer ao efeito Doppler para alcançar a ressonância, ou seja, quando a absorção é detectada para valores de velocidade da fonte diferentes de zero, deslocando o ponto em que a transmissão é mínima, como mostrado na Figura 2.11, chamamos isso de deslocamento isomérico σ (ISO). Esse deslocamento ocorre devido à diferença de densidades eletrônicas entre o núcleo da fonte emissora e o núcleo do material receptor, resultando em um espectro com um deslocamento específico, que é proporcional à disparidade de densidades eletrônicas entre os dois núcleos distintos envolvidos.

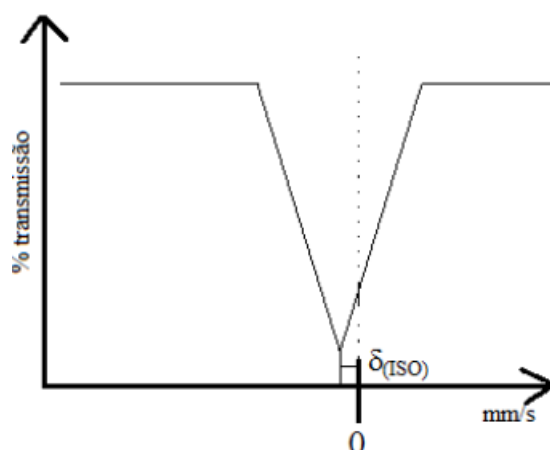


Figura 2.11 – Deslocamento isomérico.

Fonte: Adaptado de Seidel (1970), Pires (2014).

Quando o núcleo de ferro se encontra em um estado excitado com um spin maior que $1/2$, o campo magnético hiperfino (B_{hf}) é diferente de zero. Isso ocorre em substâncias paramagnéticas, onde o núcleo de ferro exibe um momento quadrupolar elétrico (Q),

indicando uma distribuição de cargas nucleares não esférica. Isso resulta em um gradiente de campo elétrico devido aos elétrons do átomo e sua vizinhança, levando a um desdobramento do estado excitado e à formação de um dubleto (Figura 2.12). Em nanomateriais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, a presença de um dubleto sugere que o material está no estado superparamagnético. Devido ao tamanho reduzido das partículas do material, os campos hiperfinos alternam rapidamente entre os polos magnéticos norte e sul em um movimento chamado flip-flop, resultando em um campo hiperfino médio de valor zero.

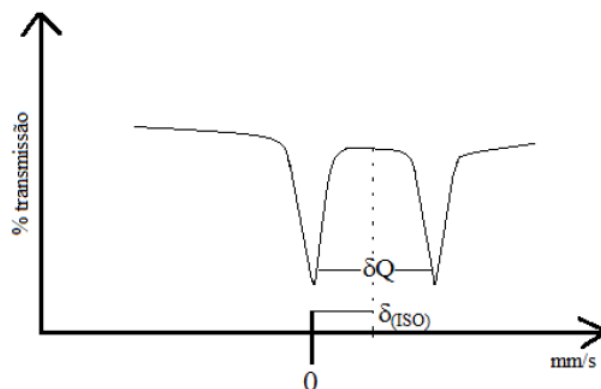


Figura 2.12 – Deslocamento quadrupolar.

Fonte: Adaptado de Seidel (1970), Pires (2014).

Ao ser exposto a um campo magnético H , o núcleo de ^{57}Fe passa por um processo de desdobramento dos níveis de energia, originando um sexteto no espectro Mössbauer (Figura 2.13). Esse sexteto é uma característica típica de amostras ferromagnéticas ou ferrimagnéticas.

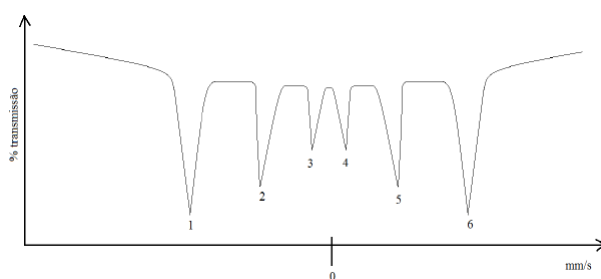


Figura 2.13 – Sexteto característico de partículas com propriedades ferromagnéticas ou ferrimagnéticas.

Fonte: Adaptado de Seidel (1970), Pires (2014).

Na Figura 2.13 é possível observar que os picos variam em intensidade, porém seguem uma proporção de intensidades de 3:2:1:4:5:6. Se os átomos de ferro estiverem localizados em sítios de simetria cúbica, o conjunto de seis picos apresentará simetria, onde a distância entre os picos 1 e 2 será igual à distância entre os picos 5 e 6, e a distância entre os picos 2 e 3 será igual à distância entre os picos 5 e 4. No entanto, se o ferro não estiver

nos sítios de simetria cúbica, o conjunto de seis picos não terá simetria. O campo hiperfino (B_{hf}) surge da interação entre o momento dipolar magnético nuclear e o momento dipolar magnético atômico, sendo útil para identificar a posição ocupada pelos íons de ferro na estrutura cristalina (SEIDEL, 1970; PIRES, 2014).

2.4.5 Espectrometria Gama

A técnica de espectrometria gama de alta resolução, descrita por Knoll (2010) consiste na detecção e quantificação das cargas elétricas geradas pela interação da radiação gama incidente sobre um cristal de germânio de alta pureza, denominado HPGe ("High Purity Germanium").

Existe uma relação bem definida entre a energia fornecida pelo fóton gama incidente e a carga liberada no cristal. O cristal é mantido em condições de baixa temperatura e alta tensão elétrica, o que possibilita a coleta da carga por meio de dispositivos eletrônicos apropriados. Essa carga coletada gera pulsos que, ao serem amplificados, são classificados em canais de acordo com sua intensidade, resultando, após um tempo de medida suficiente, em um espectro de altura de pulsos (MÁDUAR, 2010).

Devido ao fato de que cada radionuclídeo que emite radiação gama apresenta um padrão distinto de níveis de energia emitidos, é viável reconhecer o(s) radionuclídeo(s) presente(s) em uma amostra por meio da análise do espectro gerado.

2.4.5.1 Interação da Radiação Gama com a Matéria

São conhecidos vários processos de interação da radiação gama com a matéria, dos quais três tipos principais são essenciais para detectar essa radiação: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de pares (BRANDL, 2000; KNOLL, 2010). Em cada um desses processos, ocorre a transferência de energia dos fótons gama para elétrons, de forma total ou parcial.

A absorção fotoelétrica é um processo onde a energia de um fóton gama é totalmente absorvida por um elétron ligado a um átomo, resultando na ejeção do elétron ligado e na formação de um elétron livre, conhecido como fotoelétron. Esse processo pode causar a emissão de raios X característicos ou elétrons Auger, dependendo do tipo de átomo envolvido. Já no espalhamento Compton, o fóton transfere parte de sua energia para um elétron do meio, resultando num elétron de recuo e num fóton de menor energia. Para fótons com energia superior a 1,022 MeV, pode ocorrer a produção de pares elétron-pósitron. Todos esses processos resultam na deposição da energia dos fótons gama na matéria. A identificação e caracterização dos picos de absorção total no espectro gamma são fundamentais para diversos estudos (MÁDUAR, 2010).

2.4.5.2 Decaimento Radioativo e Radionuclídeos

Radionuclídeos são partículas sub-atômicas que sofrem desintegração nuclear, emitindo radiação. Amplamente presentes na natureza e produzidos artificialmente, como subproduto da utilização de combustível nuclear ou por meio de aceleradores de partículas, têm aplicação nas ciências exatas, ambientais, engenharia e medicina. A espectrometria gama de alta resolução é essencial para determinar a atividade desses radionuclídeos em diversas amostras e propósitos, incluindo pesquisas em física nuclear (MÁDUAR, 2010).

2.4.5.3 Características de Espectros Gama

Os fótons gama emitidos pelos núcleos que se decompõem são chamados de fótons primários. Esses, passam por uma série de interações com a matéria ao redor, podendo ser absorvidos completamente ou gerar fótons espalhados e radiação de aniquilação. Quando toda a energia de um fóton primário é transferida para o detector em uma ou mais interações, o pulso resultante contribui para a formação do fotopico, ou pico de absorção total (EVANS, 1955; KNOLL, 2010).

Na prática, podem ocorrer situações em que apenas uma parte da energia inicial é depositada no volume ativo, já que alguns fótons espalhados podem ser liberados sem interagir completamente no detector. Os pulsos resultantes, de modo geral, irão contribuir na formação da linha-base, ou continuum Compton, do espectro. Contudo, também podem contribuir na formação de outras propriedades do espectro.

Picos de escape podem ocorrer quando a fonte medida emite fótons primários com energia acima de 1022 keV. Esses fótons podem interagir no detector produzindo pares elétron-pósitron; o pósitron tem alta probabilidade de se aniquilar no interior do detector, resultando em dois fótons de 511 keV opostos.

Um deles, ou ambos, podem escapar do detector sem interagir. Dessa forma, ocorrem picos em níveis de energia de 511 keV (quando um dos fótons de aniquilação escapa) e 1022 keV (quando ambos escapam) menores que a energia do fóton primário (KNOLL, 2010).

Quando a aniquilação acontece no meio circundante ao dispositivo de detecção, toda a energia de um dos fótons resultantes pode ser completamente absorvida pelo detector, resultando na formação de um pico de 511 keV, presente em praticamente todos os espectros gama.

O pico de retroespalhamento é originado a partir de fótons emitidos pela fonte que, após terem sofrido interação Compton no meio circundante ao detector, resultam em fótons espalhados na direção do detector (MÁDUAR, 2010).

A relação entre a energia dos fótons espalhados com o ângulo de espalhamento é evidente, visto que qualquer ângulo acima de aproximadamente 110° a 120° até o máximo

de 180° resulta em fótons gama espalhados com energia próxima a um valor mínimo (KNOLL, 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese da Ferrita de Césio

Inicialmente tentou-se a produção de nanopartículas de ferrita de césio pelo método de combustão, porém os resultados não foram satisfatórios. Sendo assim, a técnica empregada para a síntese da ferrita de césio (CsFeO_2) foi a de sol-gel/combustão. Os reagentes utilizados para preparação de 1 g de ferrita são mostrados nas tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese de ferrita de césio.

Reagente	Fórmula	Pureza	Massa molecular % (g/mol)	Fabricante
Nitrato de césio	$\text{Cs}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,80	194,91	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,05	404,00	Alphatec
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,50	210,14	CRQ Química
Água deionizada	H_2O	-	18,02	-

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 3.2 – Quantidade dos reagentes utilizados na síntese de ferrita de césio.

Estequiometria	Nitrato de césio	Nitrato de ferro	Ácido cítrico	Água deionizada
CsFeO_2	0,883 g	1,831 g	0,714 g	15 mL

Fonte: Próprio Autor.

A síntese foi realizada no Laboratório de Cerâmica do IME seguindo os seguintes passos:

1. Para a preparação da amostra, inicialmente é feito um cálculo estequiométrico para determinar a quantidade de reagentes necessária (mostrada na tabela 3.2) em cada amostra de acordo com a composição ideal desejada. Uma ilustração de cálculo estequiométrico está disponível no Apêndice A deste estudo;

2. Os reagentes são pesados em uma balança de precisão (Marca: Bioprecisa, Modelo: FA2104N) e em seguida são preparadas soluções em água destilada dos precursores químicos $\text{Cs}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em concentrações apropriadas;

3. É preparada uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em água destilada na concentração molar de 0,75 M;

4. Combinação das soluções dos itens 2 e 3 para obtenção de uma solução homogênea;

5. A solução obtida no béquer no item 4 é posicionada em uma placa quente (Marca: Satra, Modelo: HJ-3) mantido a uma temperatura de aproximadamente 60°C , sob agitação constante por aproximadamente 4 horas até se formar um gel;

6. O gel é aquecido a 80°C , com a solução ainda em agitação constante, até se tornar transparente;

7. A temperatura do gel transparente é aumentada para 200°C para ocorrer a evaporação da água;

8. Quando toda a água evapora, o material entra em combustão. A combustão produz um pó, que é macerado em um almofariz;

9. Com o pó macerado, o mesmo é dividido em 4 lotes. Um lote é deixado como fabricado e os outros são submetidos a calcinação a 700°C durante 30 minutos, 1 e 2 horas.

A figura 3.1 mostra algumas etapas da fabricação da amostra pelo método sol-gel/combustão.

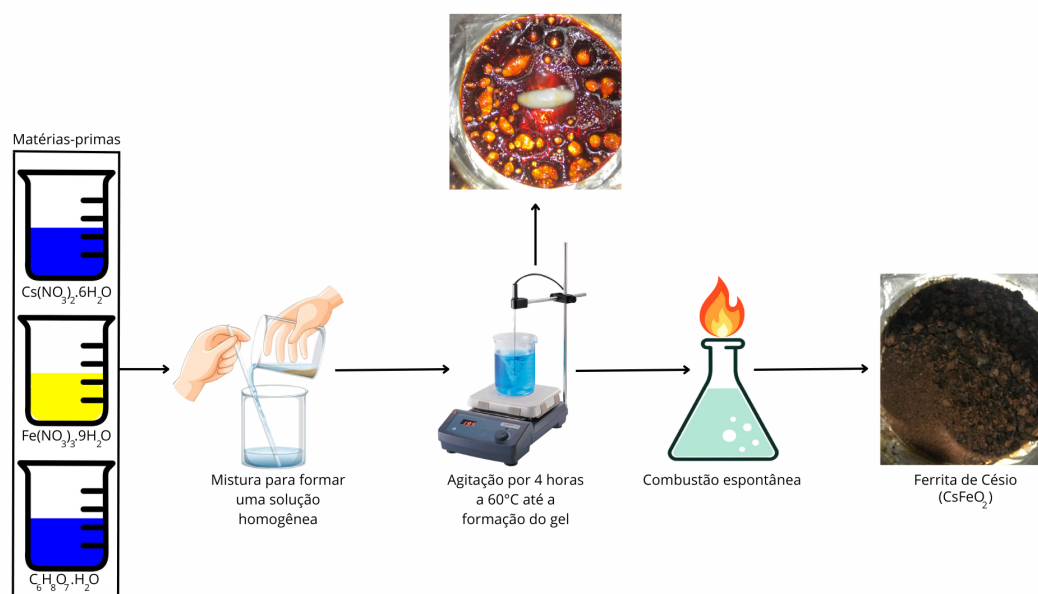


Figura 3.1 – Etapas da produção de nanopartículas de CsFeO_2 .

Fonte: Adaptado de Baptista *et al.* (2024).

3.2 Caracterização da Amostra

3.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro X Pert Pro Panalitical do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). O equipamento operava com um alvo de cobre ($\lambda = 0,154\text{nm}$) e os seguintes parâmetros: tensão da fonte de 40 kV, corrente da fonte de 40 mA, ângulo de varredura de 10° a 100° , incremento angular de $0,05^{\circ}$ e

tempo de contagem de 150s. A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software TOPAS-Academic versão 4.1, utilizando o método de Rietveld. As fichas de ajuste foram extraídas do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). A qualidade do ajuste do método de Rietveld para refinamento foi realizada por meio do parâmetro Goodness of fit (GOF), sendo os resultados considerados satisfatórios quando compreendidos na faixa de 1,0 a 4,5 (detectores de área e angulares).

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet iS10 por refletância total atenuada (ATR-FTIR), com KBr como agente dispersante, na faixa de 400 a 300 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans, disponível no Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM).

3.2.3 Ressonância Ferromagnética

Os espectros de ressonância ferromagnética foram obtidos no Instituto Militar de Engenharia (IME) em um espectrômetro de ressonância magnética Varian E-12 operando na banda X, com uma frequência de micro-ondas de 9,5 GHz e uma frequência de modulação de 100 kHz.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia(EDS)

As análises em MEV/EDS foram realizadas em um MEV-FEG FEI, modelo Quanta FEG 250 equipado com EDS BRUKER modelo XFlash6160. As amostras analisadas foram colocadas sobre uma superfície adesiva de carbono. As análises foram realizadas no laboratório de análises de MEV/EDS da Seção de Engenharia de Materiais do IME.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no CBPF em um espectrômetro Mössbauer que utiliza uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ de 40mCu. As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando como absorvedor uma folha de Fe- α , que apresenta um único sexteto de campo hiperfino de 33 Teslas à temperatura ambiente.

Para a análise de Mössbauer foi utilizada uma geometria de transmissão com velocidade senoidal. O ajuste do espectro foi feito usando o programa Normos. Os espectros foram coletados em 300 K e 4,2 K.

3.2.6 Espectrometria Gama

Na análise de espectros gama, especialmente na análise quantitativa, o foco principal é determinar a área líquida de cada pico de absorção total (fotopicos), uma vez que essa área está diretamente ligada à atividade gama dos radionuclídeos presentes na amostra. Cada pico pode ser ajustado por uma função gaussiana, geralmente feito utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt (GILL; MURRAY; WRIGHT, 1981) ou uma de suas variações (BERGHEN, 2004). Esse é um processo iterativo usado para ajustar funções não lineares aos parâmetros de um conjunto de dados experimentais. Devido à sua eficiência e rapidez na convergência, tem sido o método mais comum nesse contexto específico.

É essencial determinar a correlação entre a eficiência do sistema de detecção e a energia da radiação gama. Para isso, utiliza-se fontes de radiação com valores de referência. Regularmente, são realizadas medições e, com base nelas, são elaboradas curvas de calibração (LEPY *et al.*, 2001). Em cenários onde há significativa probabilidade de detecção de gamas em coincidência, são necessárias correções adicionais (PITON *et al.*, 2000).

Com base nos diferentes radionuclídeos detectados, é frequente ocorrer a sobreposição total ou parcial de múltiplos picos de origens variadas. Nesta situação, é necessário estabelecer um método numérico para realizar a separação (deconvolução) dos picos, a fim de atribuir corretamente as contagens a cada um dos componentes.

Além dos fotopicos, o espectro gama possui picos que surgem devido a diferentes formas de interação (KNOLL, 2010). O programa de análise pode utilizar as propriedades dos picos para categorizá-los, determinando se um certo pico é um fotopico ou se é gerado por uma outra condição. Além disso, a intensidade de cada um desses efeitos depende bastante não apenas das características do equipamento usado na medição, mas também da atividade e diversidade dos nuclídeos presentes em cada amostra.

No presente trabalho os espectros foram obtidos em um sistema de espectrometria gama de alta resolução, instalado no Laboratório de Medidas Nucleares/IEN/CNEN, com um espectrômetro semicondutor de Germânio Hiperpuro (HPGe) com eficiência relativa de 20%, modelo GEM-F5930, blindagem e analisador multicanal de 16000 canais, ambos da Ortec.

3.3 Irradiação por Nêutrons

A irradiação das nanopartículas de (CsFeO₂) foi realizada num Reator Nuclear Argonauta. A configuração da irradiação é de potência de 1 kW para 1h de funcionamento e 500 W para funcionamento contínuo. A potência utilizada no processo de ativação por nêutrons foi de 340 W. O tempo total de ativação utilizado foi de 4h dividido em 2 sessões

de 2h. O reator foi alimentado por U_3O_8 , com urânio enriquecido a 19,91% em ^{235}U .

3.3.1 Reator Nuclear Argonauta

O Reator Argonauta foi projetado no ARGONNE NATIONAL LABORATORY originando o nome ARGONAUT da combinação do nome do Laboratório com as iniciais de “Nuclear Assembly for University- Training” (FERREIRA *et al.*, 2023).

O objetivo deste reator é oferecer treinamento e realizar pesquisas em Física de Reatores e Física Nuclear Aplicada, com foco na formação de profissionais especializados em ciência e tecnologia nucleares. É importante destacar que a principal característica deste tipo de reator é a sua total segurança, pois possui um coeficiente de reatividade negativo para temperatura e vazão, o que o torna inerentemente seguro (FERREIRA *et al.*, 2023).

A potência máxima de projeto do reator é de 10 KW para carregamento em 2 lâminas de combustível e 5KW para 1 lâmina. Na atual configuração, de uma só lâmina de combustível, o reator pode atingir a uma potência de pico de 1 KW, para 1 hora de operação e de até 500 W para operação contínua (FERREIRA *et al.*, 2023).

O reator possui um núcleo com geometria bem flexível de disposição dos elementos combustíveis no anel e foi projetado para operar a baixa potência permitindo, portanto, fácil acesso para facilidades experimentais. Ressaltando-se que devido a sua baixa potência e, conseqüentemente, à baixa temperatura atingida pelo combustível, a água que serve de moderador e refrigerante, é totalmente retirada quando ocorre um SCRAM (desligamento rápido) intencional ou emergencial, sem que ocorra problemas nos elementos combustíveis (FERREIRA *et al.*, 2023).

O Argonauta é um reator de pesquisa que utiliza urânio enriquecido à 20% do isótopo ^{235}U (doado pelos Estados Unidos), moderado a água e tendo como refletor grafita nuclearmente pura, de origem francesa (FERREIRA *et al.*, 2023).

A operação do reator está a cargo do Serviço do Reator Argonauta (SEREA), ligada a Divisão de Engenharia Nuclear (DENN) do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), que é um órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) (FERREIRA *et al.*, 2023).

3.3.2 Principais Características

Tabela 3.3 – Principais características do Reator Argonauta.

Reator	
Potência do reator:	5 Kw
Potência usual:	Até 500 Watts
Utilização:	Por demanda
Principais usos do reator:	Treinamento, Pesquisa e Teste de materiais e equipamentos
Pesquisas básicas:	Física de Reatores, Espectrometria de Nêutrons, Neutronografia e Produção de Radioisótopos
Elemento Combustível	
Tipo de combustível:	U ₃ O ₈ , com urânio enriquecido a 19,91 em ²³⁵ U
Massa Crítica (Atual):	2113,44 g de ²³⁵ U
Massa Operativa (Atual):	2136,21 g de ²³⁵ U
Carregamento (Atual):	4 elementos (NORMAL) com 17 placas (20,0 g ²³⁵ U) 2 elementos (EMX) com 11 placas (20,0 g ²³⁵ U) + 6 placas (10,0 g ²³⁵ U) 2 elementos (EGP) com 7 placas (10,0 g ²³⁵ U) + ½ prisma de grafita
Arranjo do núcleo	Dois cilindros de alumínio, colocados concêntricamente, de modo a formar um anel cilíndrico: diâmetro interno do cilindro menor: 603,2mm diâmetro interno do cilindro maior: 904,4mm altura: 1165 mm
Moderador	Água deionizada entre as placas, e cunhas de grafita entre os elementos combustíveis
Refletor	Vertical: água (superior 234 mm e inferior 235 mm) Radial e Azimutal: grafita
Blindagem Biológica	Blocos de concreto comum empilhados em torno do refletor. A blindagem do topo é constituída de escudo de concreto revestido com chapa de aço, possuindo um tampão circular para permitir acesso ao núcleo.

Fonte: Adaptado de Ferreira *et al.* (2023).



Figura 3.2 – Reator Argonauta.

Fonte: Adaptado de Ferreira *et al.* (2023)

3.3.3 Descrição Geral do Reator

O reator é constituído de dois cilindros de alumínio colocados concentricamente de modo a formar uma coroa cilíndrica ou anel cilíndrico. O cilindro de menor diâmetro é preenchido com grafita e é denominada coluna térmica interna (FERREIRA *et al.*, 2023).

No anel formado entre os dois cilindros estão localizados os elementos combustíveis que são constituídos de placas formadas por uma mistura sinterizada de óxido de urânio (U_3O_8) com alumínio em pó, mistura essa necessária para a ligação "cermet"/revestimento. As placas são revestidas de alumínio, espaçadas de modo que a água entre elas sirva de moderador dos nêutrons e refrigere os elementos combustíveis (FERREIRA *et al.*, 2023).

O núcleo é envolvido por blocos de grafita empilhados e possui uma região de maior comprimento, denominada coluna térmica externa, contendo várias gavetas para introdução de amostras no reator (FERREIRA *et al.*, 2023).

Lâminas de cádmio revestidas de alumínio são os absorvedores de nêutrons térmicos, deslocam dentro de canais na grafita refletora, paralelamente à geratriz do cilindro maior e tem a função de controlar o fluxo de nêutrons. São em número de seis. Três destas barras funcionam como barras de segurança e três, tem a função de controle (FERREIRA *et al.*, 2023).

Envolvendo todo o conjunto acima descrito existe a blindagem biológica de concreto e um tanque contendo água para experiências, e que possibilita o acesso às câmaras de ionização e serve também como blindagem (FERREIRA *et al.*, 2023).

Detetores de nêutrons estão distribuídos em torno do núcleo constituindo os sistemas

de pulsos e os canais de potência. O sistema de pulsos utiliza dois detetores BF_3 que são eficientes para baixos níveis de nêutrons. Um deles é envolvido com cádmio para ser ligado quando o nível de contagens de nêutrons aumenta evitando a saturação. Os canais de potência utilizam quatro câmaras de ionização de ^{10}B , sendo duas delas compensadas de modo a indicar apenas a corrente devida aos nêutrons, eliminando a originada pelos raios gama, as correntes elétricas originadas nestas câmaras são proporcionais aos fluxos de nêutrons do reator e são indicadas na mesa de controle (FERREIRA *et al.*, 2023)

O seu Sistema de Intertravamento, atua de maneira que, por falha, abre a válvula de dreno e o moderador é retirado do núcleo, imediatamente, retornando ao tanque de dreno por gravidade. Simultaneamente, as barras de controle e segurança são introduzidas por gravidade podendo-se, ainda, injetar nitrogênio para produzir "bolhas" no moderador. O sistema de introdução de nitrogênio também serve para demonstrar que o reator possui um coeficiente de vazão negativo, isto é, nos vazios formados pelas "bolhas de vazão". A perda do moderador/refrigerante não implica em problemas para o reator, tendo em vista a sua pequena potência de operação. O desligamento manual é realizado por cinco botões de emergência, sendo dois deles localizados na mesa de controle e os demais nos seguintes locais: coluna térmica externa, poço do reator e topo do reator (FERREIRA *et al.*, 2023).

Detetores localizados em áreas do salão do reator, indicam na mesa de controle o nível de radiação gama, desligando o reator quando este nível atinge valores pré-fixados (FERREIRA *et al.*, 2023).

A água utilizada como moderador fica armazenada no tanque de dreno localizado no poço do reator, juntamente com as bombas principal, que é utilizada para bombear água para o núcleo, e a secundária que faz a circulação pelo deionizador, trocador de calor e aquecedor (RA-0106/1, RA-0224/1) (FERREIRA *et al.*, 2023).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X

Os difratogramas mostrados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 foram refinados pelo software TOPAS-Academic versão 4.1, em que foi utilizado o Método de Rietveld, de modo a comparar dados teóricos com resultados experimentais. Os resultados experimentais estão representados pelas linhas azuis, o ajuste obtido está representado pelas linhas vermelhas e a diferença entre estes está indicada pela linha cinza. Os difratogramas de todas as estequiometrias mostrados nesta seção referem-se às amostras de nanopartículas da forma que foram produzidas pelo método de síntese por sol-gel/combustão. O Método de Rietveld foi utilizado de forma qualitativa e semi-quantitativa para a identificação das fases presentes.

O difratograma da amostra de CsFeO_2 à temperatura ambiente (Figura 4.1), apresentou quatro fases diferentes de ferrita de césio, sendo 14,36% de uma estrutura cristalina cúbica de CsFeO_2 , com o difratograma ajustado de forma satisfatória com GOF de 1,339, tamanho de cristalito de 42,742 nm e parâmetro de rede de 8,35 Å.

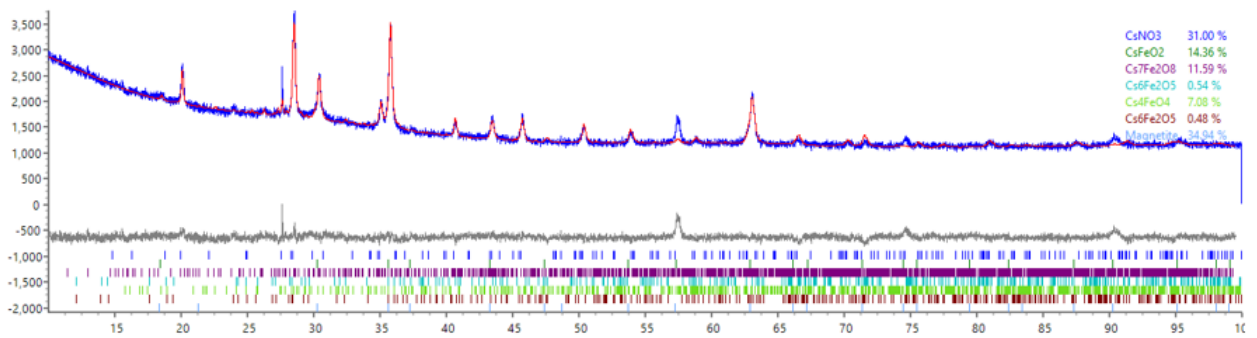


Figura 4.1 – Difratograma da amostra de CsFeO_2 a temperatura ambiente.

Fonte: Próprio Autor.

O difratograma da amostra de CsFeO_2 submetido a calcinação a 700°C durante 30 minutos (Figura 4.2) apresentou 69,54% de uma estrutura cristalina cúbica de CsFeO_2 , com o difratograma ajustado de forma satisfatória com GOF de 1,333, tamanho de cristalito de 4,037 nm e parâmetro de rede de 8,35 Å.

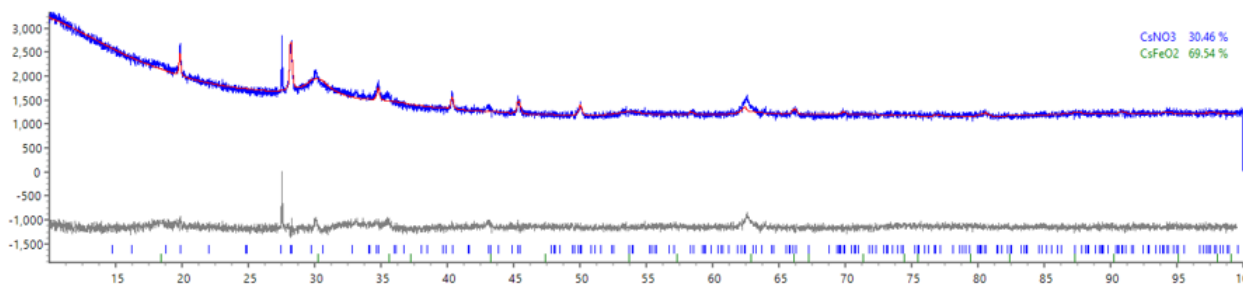


Figura 4.2 – Difratoograma da amostra de CsFeO_2 submetido a calcinação a 700°C durante 30 minutos.

Fonte: Próprio Autor.

O difratograma da amostra de CsFeO_2 submetido a calcinação a 700°C durante 1 hora (Figura 4.3) apresentou 83,20% de uma estrutura cristalina cúbica de CsFeO_2 , com o difratograma ajustado de forma satisfatória com GOF de 1,250, tamanho de cristalito de 3,548 nm e parâmetro de rede de 8,35 Å.

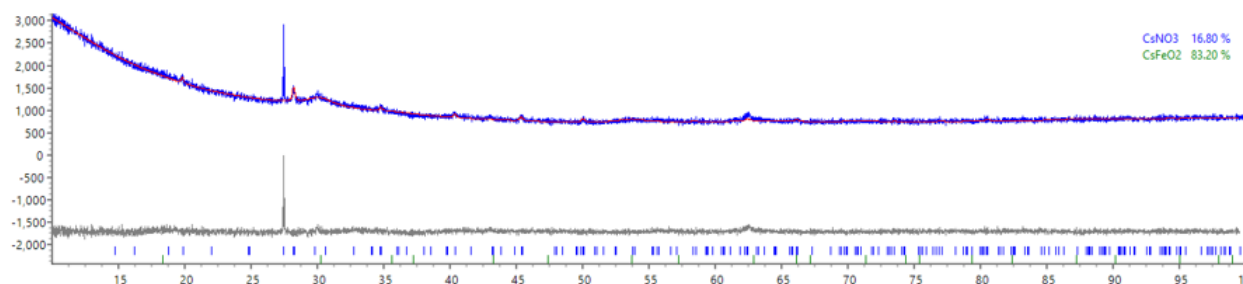


Figura 4.3 – Difratoograma da amostra de CsFeO_2 submetido a calcinação a 700°C durante 1 hora.

Fonte: Próprio Autor.

O difratograma da amostra de CsFeO_2 submetido a calcinação a 700°C durante 2 horas (Figura 4.4) apresentou 47,03% de uma estrutura cristalina cúbica de CsFeO_2 . Sua carga nanoestruturada está mais evidente, tendo mais domínios de nanopartículas, onde não foi possível utilizar o Método de Rietveld, de modo a comparar dados teóricos com resultados experimentais.

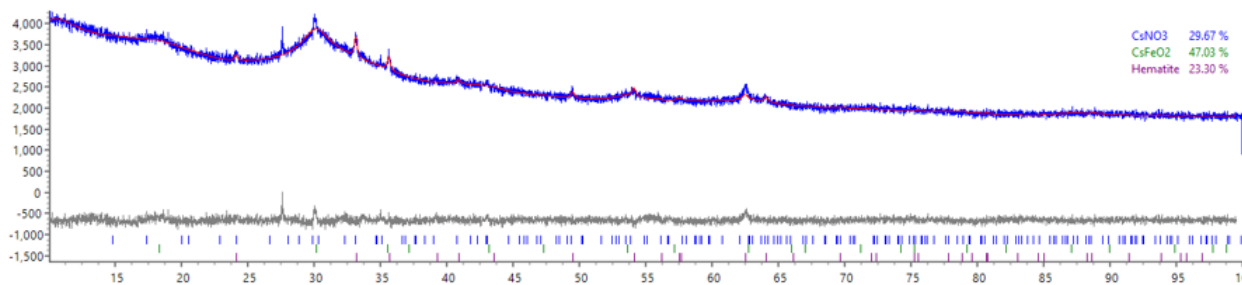


Figura 4.4 – Difratoograma da amostra de CsFeO_2 submetido a calcinação a 700°C durante 2 horas.

Fonte: Próprio Autor.

4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram analisados antes da irradiação na Figura 4.5. As bandas a 305 e 328 cm^{-1} são atribuídas à banda característica do $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ZHAO *et al.*, 2007). A existência da banda de absorção em 318 e 343 cm^{-1} revelou a fase secundária $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (RAJASHEKHAR *et al.*, 2022). As vibrações observadas a 354 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de Fe-O nos sítios octaédricos (MOUHIB *et al.*, 2022). A banda observada em 370 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional do sítio B (Fe^{3+} e O^{2-}) (RAJASHEKHAR *et al.*, 2022).

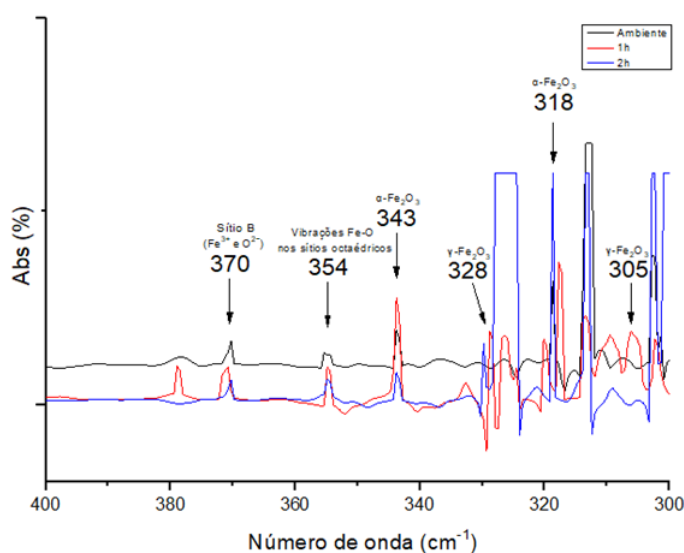


Figura 4.5 – Espectro de CsFeO_2 .

Fonte: Próprio Autor.

4.3 Ressonância Ferromagnética

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram o espectro de ressonância ferromagnética da amostra de CsFeO_2 . Através do espectro mencionado é possível obter-se a largura pico-a-pico (ΔH). Um grande valor de ΔH (medido em T) representa uma elevada anisotropia. É possível observar na Figura 4.6 comparada com a Figura 4.7 que, partículas sendo muito pequenas, com a agitação térmica, tendem a diminuir ΔH com o aumento da temperatura e se alargar em baixas temperaturas, sendo um sinal de superparamagnetismo à temperatura ambiente.

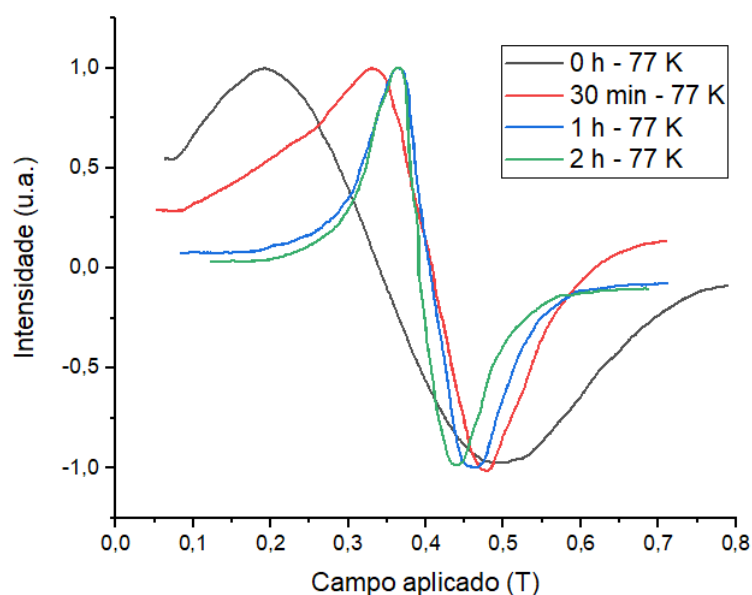


Figura 4.6 – Espectro de ressonância ferromagnética da amostra de CsFeO_2 a 77K.

Fonte: Próprio Autor.

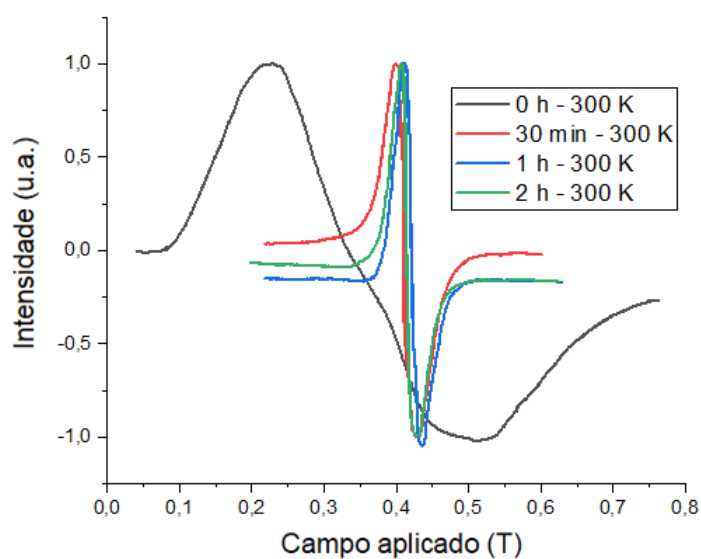


Figura 4.7 – Espectro de ressonância ferromagnética da amostra de CsFeO_2 a 300K.

Fonte: Próprio Autor.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias (MEV) das amostras de CsFeO_2 são apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11. As imagens mostram detalhes significativos, sendo possível notar a formação de aglomerados, devido ao tamanho nanométrico das partículas, que possuem alta energia de superfície, formando uma complexa estrutura mesoporosa.

A existência de poros presentes entre os aglomerados é efeito de gases liberados durante a etapa de formação por síntese de sol-gel/combustão, o que pode afetar as propriedades físicas e químicas das amostras. Além disso, variações morfológicas são visíveis e podem impactar em diferentes propriedades dos materiais, especialmente aquelas de caráter magnético.

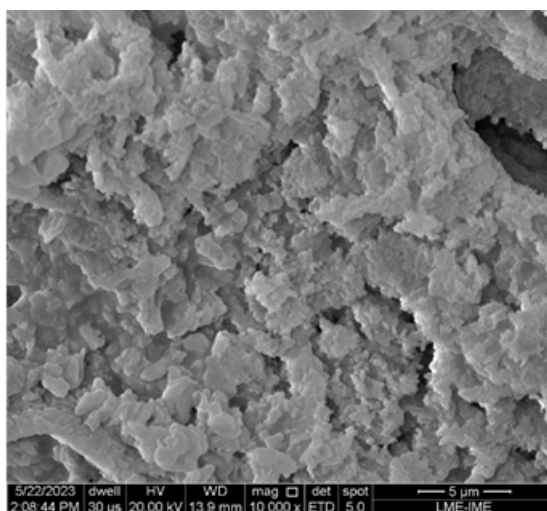


Figura 4.8 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO_2 a temperatura ambiente com magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

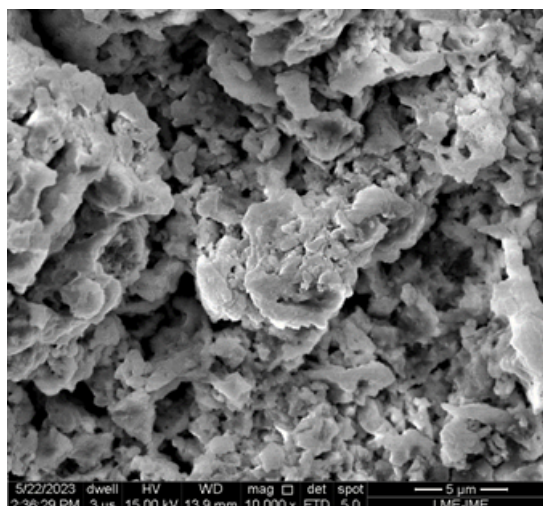


Figura 4.9 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 30 minutos com magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

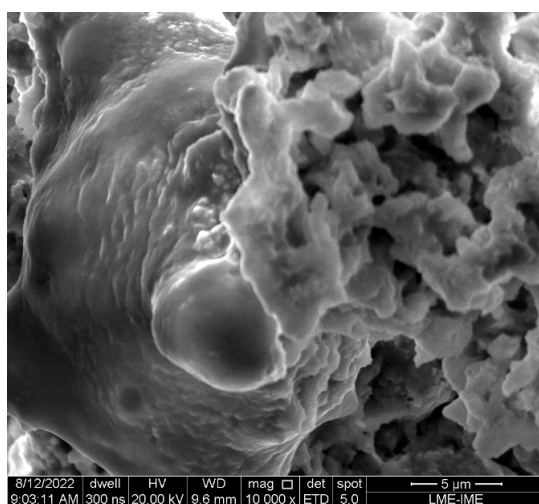


Figura 4.10 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 1 hora com magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

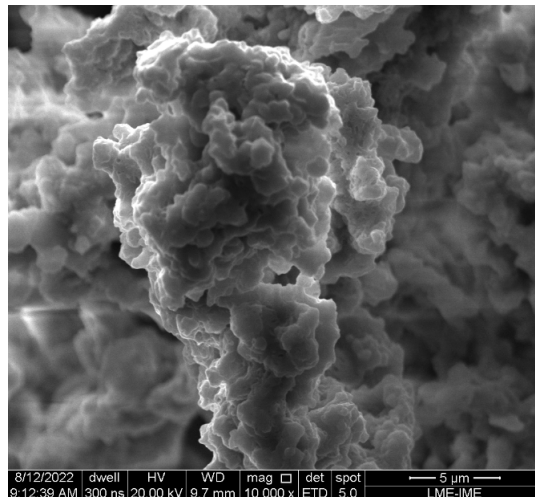


Figura 4.11 – Imagens obtida por MEV da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 2 horas com magnificação de 10.000x.

Fonte: Próprio Autor.

Foram realizadas análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) por meio da microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons de geração de campo.

As Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15, mostram as imagens referentes às amostras de CsFeO₂ na temperatura ambiente e nas amostras submetidas a calcinação, respectivamente, sendo possível verificar a existência da presença de ferro, oxigênio e césio nas amostras.

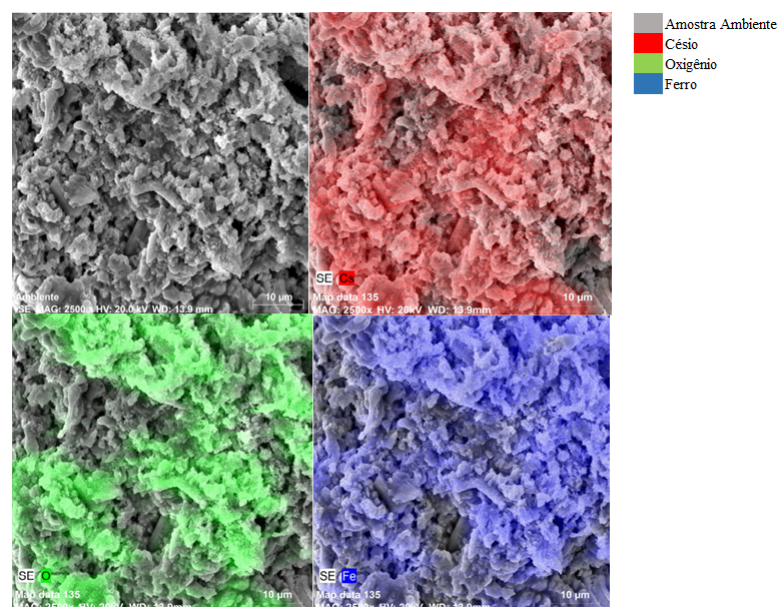


Figura 4.12 – Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO₂ a temperatura ambiente.

Fonte: Próprio Autor.

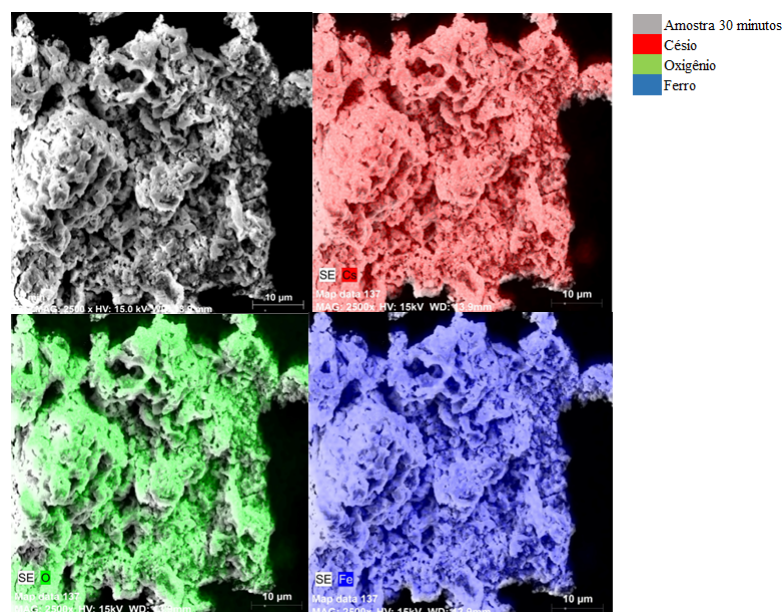


Figura 4.13 – Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 30 minutos.

Fonte: Próprio Autor.

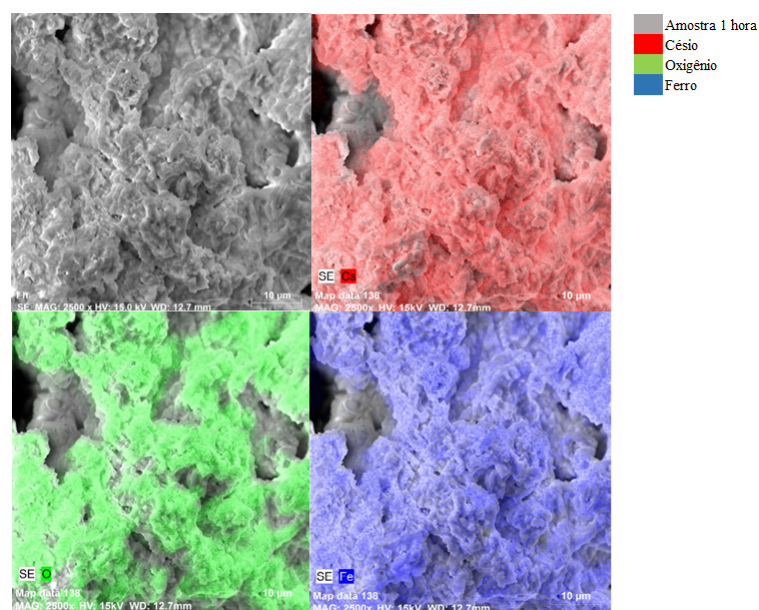


Figura 4.14 – Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 1 hora.

Fonte: Próprio Autor.

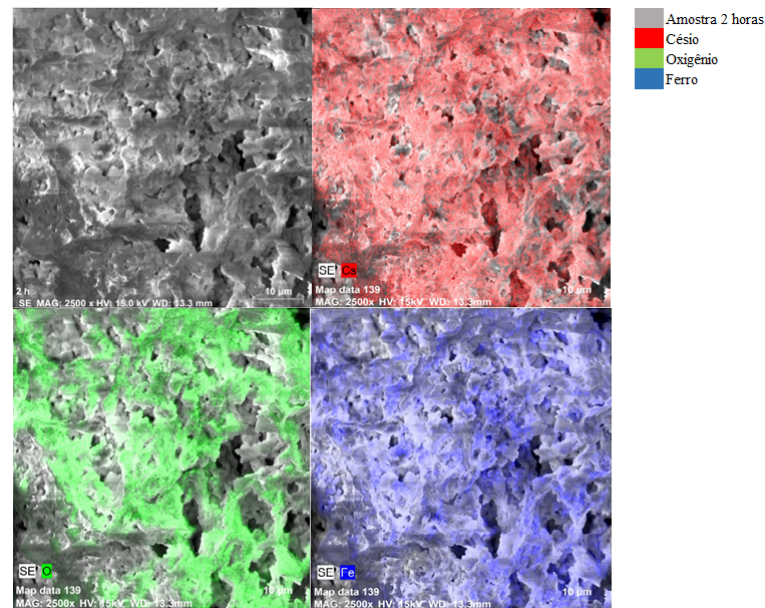


Figura 4.15 – Mapeamento por EDS da amostra sintetizada de CsFeO_2 submetida a calcinação por 2 horas.

Fonte: Próprio Autor.

As Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19, mostram os espectros referentes às amostras de CsFeO_2 na temperatura ambiente e nas amostras submetidas a calcinação, respectivamente. É possível verificar a existência de picos de ferro nas posições correspondentes a 0,5 keV e 6,4 keV e de picos de césio em 0,6 keV e 4,3 keV em todas as amostras. É importante ressaltar que os picos relacionados ao carbono (C), decorrem da fita de carbono utilizada como suporte das amostras na análise.

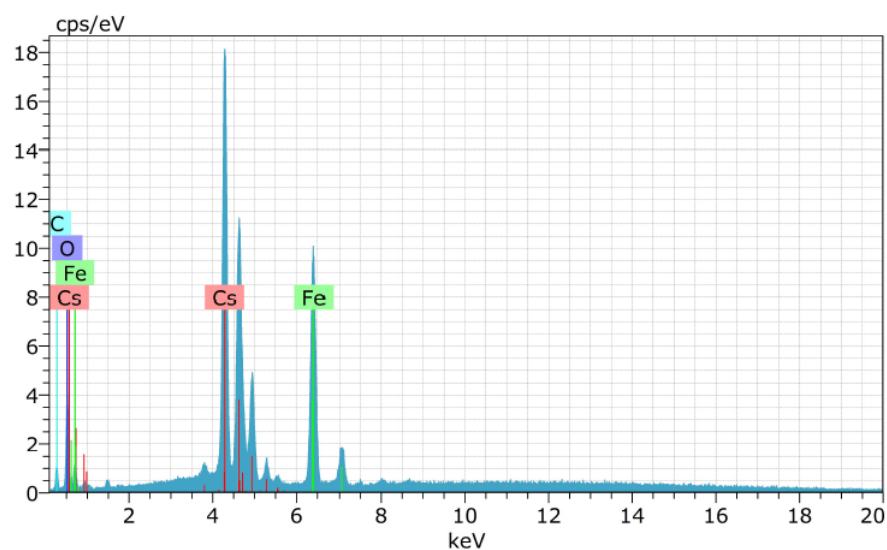


Figura 4.16 – Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO_2 a temperatura ambiente.

Fonte: Próprio Autor.

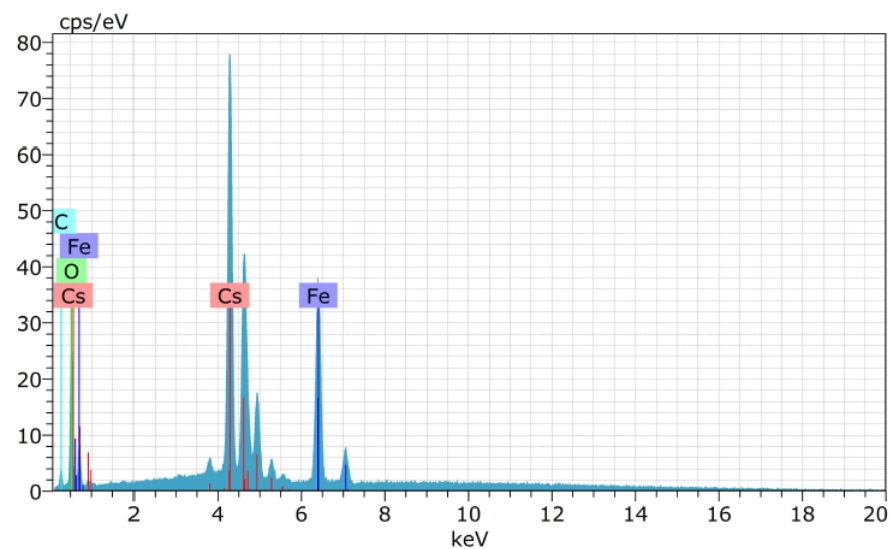


Figura 4.17 – Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO_2 submetida a calcinação por 30 minutos.

Fonte: Próprio Autor.

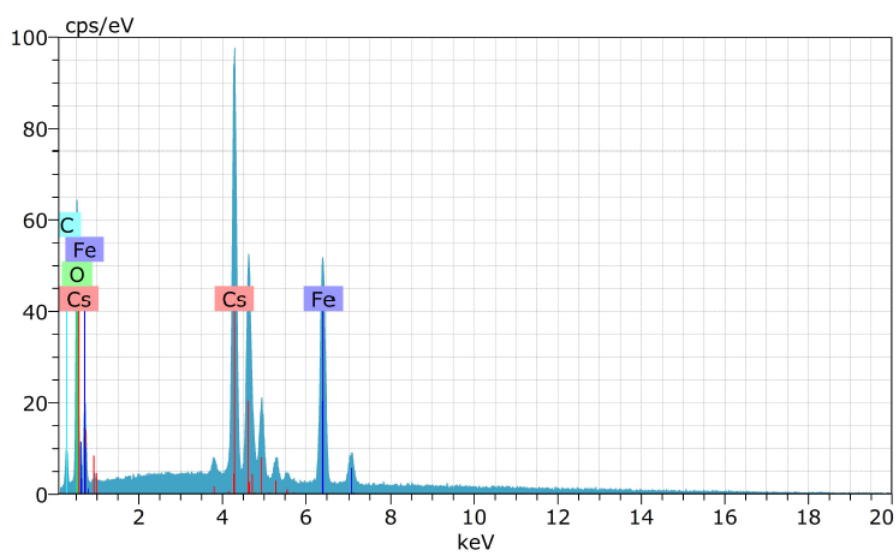


Figura 4.18 – Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO_2 submetida a calcinação por 1 hora.

Fonte: Próprio Autor.

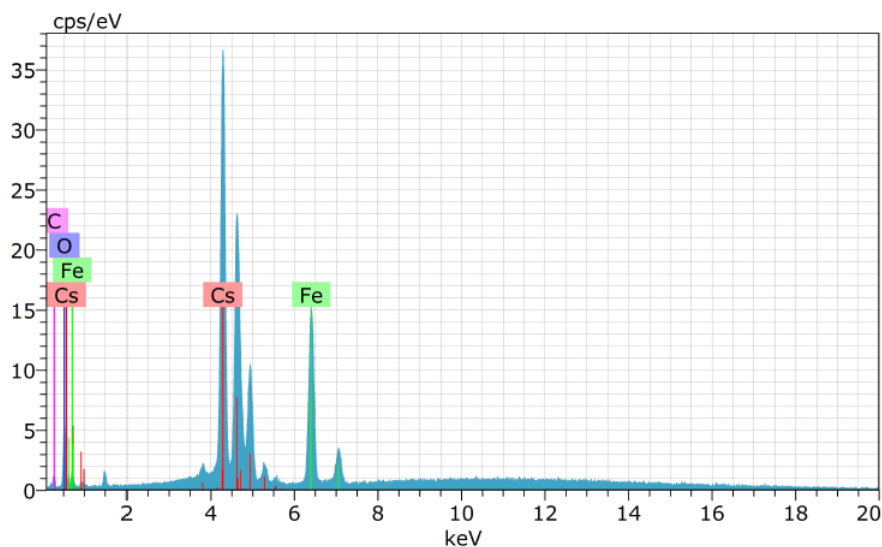


Figura 4.19 – Espectro de EDS da amostra sintetizada de CsFeO_2 submetida a calcinação por 2 horas.

Fonte: Próprio Autor.

4.5 Espectroscopia Mössbauer

As nanopartículas de ferrita apresentam espectros de Mössbauer com combinações de padrões magnéticos, caracterizados por sextetos, e padrões quadrupolares, chamados de dupletos centrais. Essa complexidade é resultado da propriedade superparamagnética das partículas de dimensões reduzidas, conforme explicado por Singh e Thirupathi (2017).

Os espectros Mössbauer das amostras analisadas são apresentadas a seguir. Essas amostras possuem características de um sistema magnético, típico das ferritas do tipo espinélio.

A Figura 4.20 mostra o espectro Mössbauer da amostra CsFeO_2 à temperatura ambiente. Os pontos representam o resultado experimental e a linha contínua na cor vermelha, o ajuste dos dados feitos pelo programa Normos. O modelo de ajuste considera sítios magnéticos e um duplete, associados a presença de Fe^{3+} . O sexteto está relacionado com a presença de Fe^{3+} em dois sítios diferentes, isto é, íons de ferro no sítio A (tetraédrico) e no sítio B (octaédrico). Não foi possível definir ou separar os sítios magnéticos. O duplete está relacionado a partículas nanométricas de Fe_2O_3 , composição na amostra de 10%.

O espectro também apresentou um duplete indicando a presença de fenômenos de relaxação magnética. A presença de um duplete no espectro, mostra que a maioria das partículas constituintes da amostra estão desbloqueadas, possivelmente por possuir dimensões nanométricas.

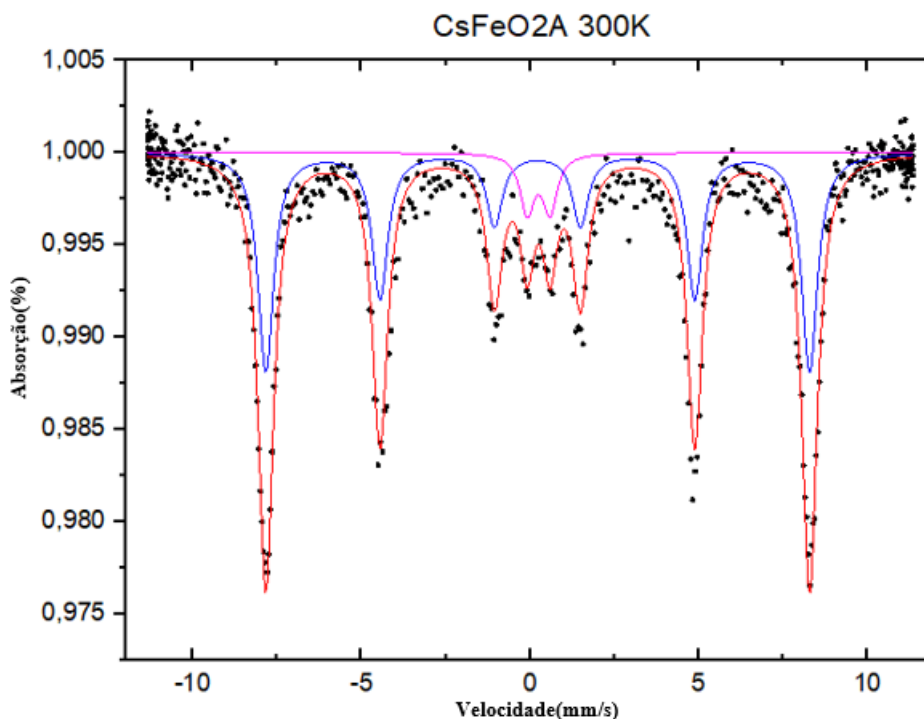


Figura 4.20 – Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO₂ a temperatura ambiente a 300K.

Na Figura 4.21, o sexteto está relacionado com a presença de Fe³⁺ em dois sítios diferentes, isto é, íons de ferro no sítio A e no sítio B.

Os valores de deslocamento do isômero A e B variam entre 0,40 e 0,38 mm/s. Esses valores estão relacionados às características do estado de carga do Fe³⁺.

Os parâmetros hiperfinos informam ausência de distorções nos sítios do ferro, uma vez que o desdobramento quadrupolar é de aproximadamente 0,00 mm/s. Os campos magnéticos hiperfinos são de 52,6 e 50,96 T, para os sítios A e B.

O sexteto com campo hiperfino de 53,7 T corresponde a Fe₂O₃ com aproximadamente 10%, observado na temperatura ambiente.

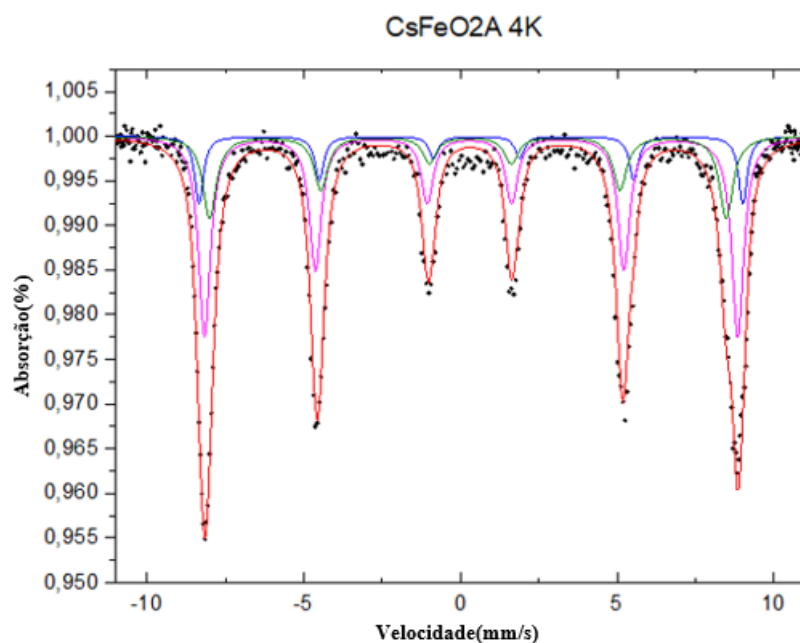


Figura 4.21 – Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO_2 a temperatura ambiente a 4K.

Na Figura 4.22, o modelo de ajuste considera sítios magnéticos e um dubleto, associados a presença de nanopartículas com Fe^{3+} .

O sexteto está relacionado com a presença de Fe^{3+} . Impossível definir os sítios A e B. O sexteto com campo hiperfino de 51,0 T corresponde a Fe_2O_3 com aproximadamente 11%, observado na temperatura ambiente.

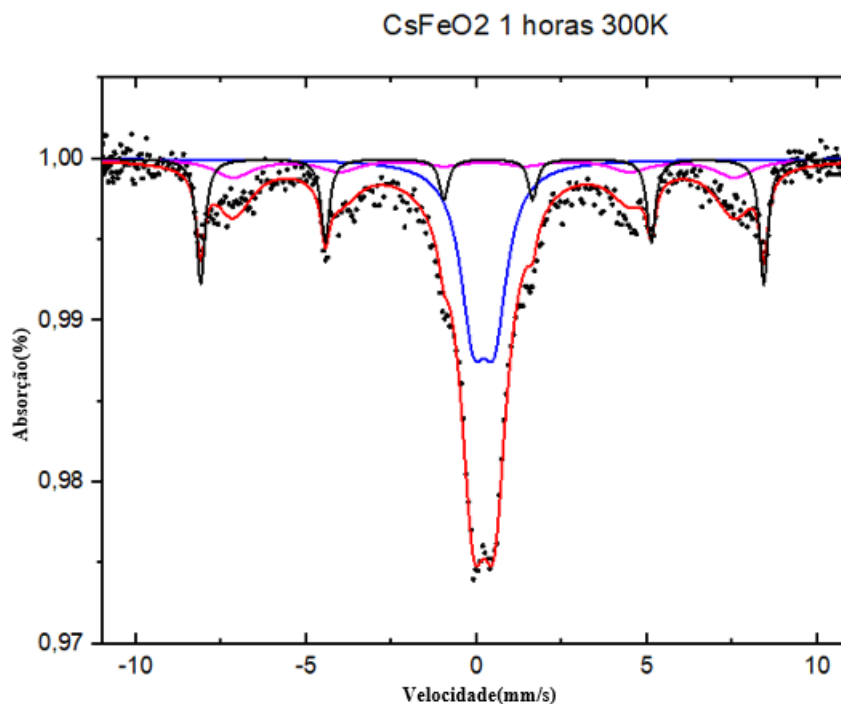


Figura 4.22 – Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO_2 submetida a calcinação por 1 hora a 300K.

O modelo de ajuste na Figura 4.23 considera sítios magnéticos associados à presença de nanopartículas com Fe^{3+} .

Os sextetos estão relacionados com a presença de Fe^{3+} em dois sítios diferentes, isto é, íons de ferro no sítio A e no sítio B.

Os valores de deslocamento do isômero A e B variam entre 0,33 e 0,32 mm/s. Esses valores estão relacionados às características do estado de carga do Fe^{3+} .

Os parâmetros hiperfinos informam ausência de distorções nos sítios do ferro, uma vez que o desdobramento quadrupolar é de aproximadamente 0,00 mm/s. Os campos magnéticos hiperfinos são de 51,6 e 49,7 T, para os sítios A e B.

O sexteto com campo hiperfino de 53,5 T corresponde a Fe_2O_3 com aproximadamente 17%, observado na temperatura ambiente.

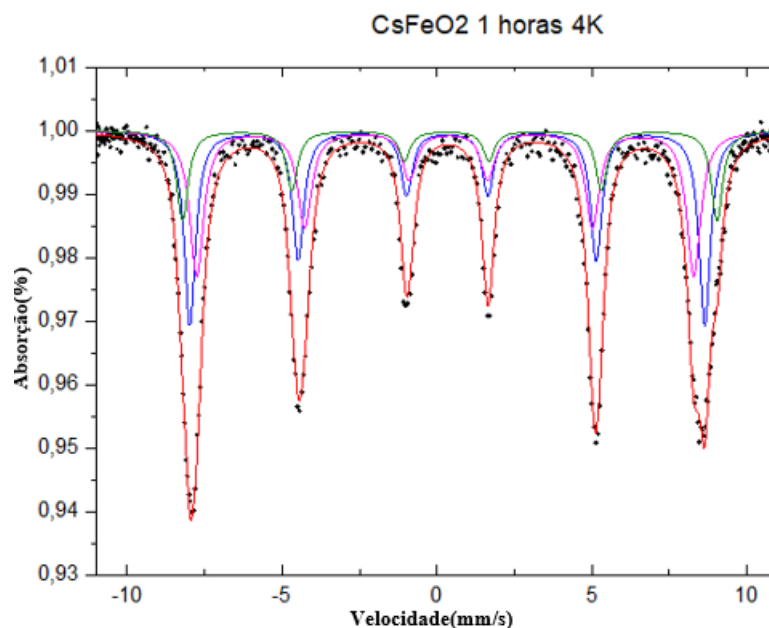


Figura 4.23 – Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 1 hora a 4K.

Na Figura 4.24, os espectros estão definidos por uma distribuição de campos hiperfino e um dubleto quadrupolar atribuído à relaxação paramagnética.

Podemos observar um sexteto correspondente ao Fe₂O₃ com campo hiperfino de 51,4 T e deslocamento de 0,36 mm/s, composição na amostra de 47%.

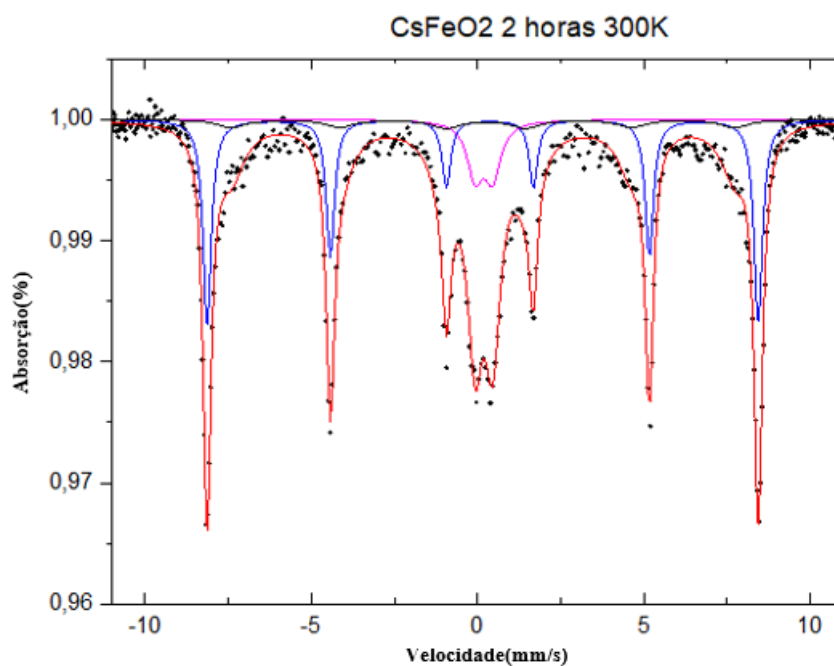


Figura 4.24 – Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO₂ submetida a calcinação por 2 horas a 300K.

Os sextetos na Figura 4.25 estão relacionado com a presença de Fe³⁺ em dois sítios

diferentes, isto é, íons de ferro no sítio A e no sítio B. Os campos magnéticos hiperfinos são de 52 e 49,7 T, para os sítios A e B.

Os valores de deslocamento do isômero A e B variam entre 0,42 e 0,39 mm/s. Esses valores estão relacionados às características do estado de carga do Fe^{3+} .

O sexteto com campo hiperfino de 53,5 T corresponde a Fe_2O_3 com aproximadamente 44%, observado na temperatura ambiente.

Os resultados são consistentes com as informações encontradas na literatura (TOMKOWICZ; SZYTUŁA, 1977).

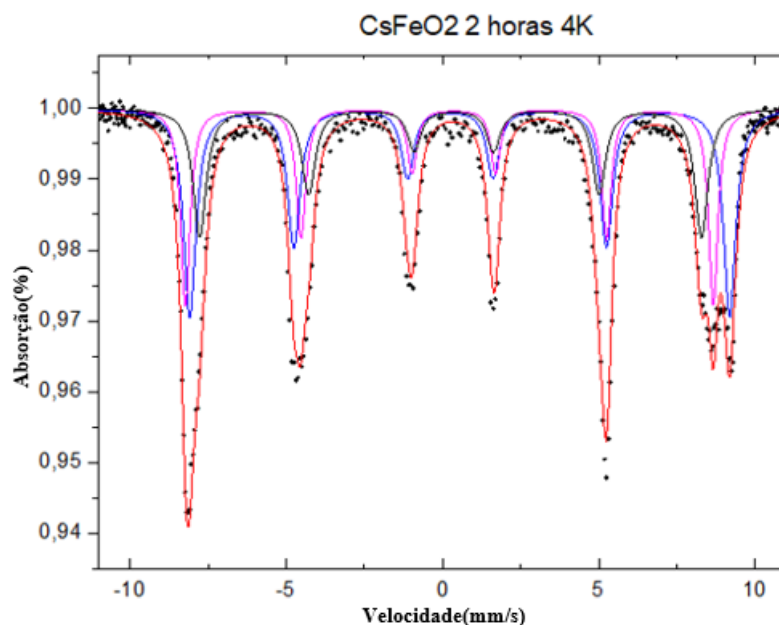


Figura 4.25 – Espectro Mössbauer da amostra sintetizada de CsFeO_2 submetida a calcinação por 2 horas a 4K.

4.6 Espectrometria Gama

A Figura 4.26 mostra os resultados da espectrometria gama antes da irradiação tanto para a amostra de CsFeO_2 a temperatura ambiente quanto para as amostras calcinadas a 700°C , usando tempos de aquisição de 600s, 3600s, 7200s e 18000s, onde não foram detectados os radionuclídeos de interesse, uma vez que a amostra ainda não havia sido irradiada. Quando uma amostra é submetida ao fluxo de nêutrons no reator, há contribuição de nêutrons de várias energias e ocorrem reações de interferência primária. A probabilidade de ocorrência desta reação nuclear depende das características do nuclídeo alvo, tais como a seção de choque a uma dada energia de nêutrons, a sua abundância isotópica e a meia-vida do radionuclídeo produzido (COSTA; MENEZES, 2012).

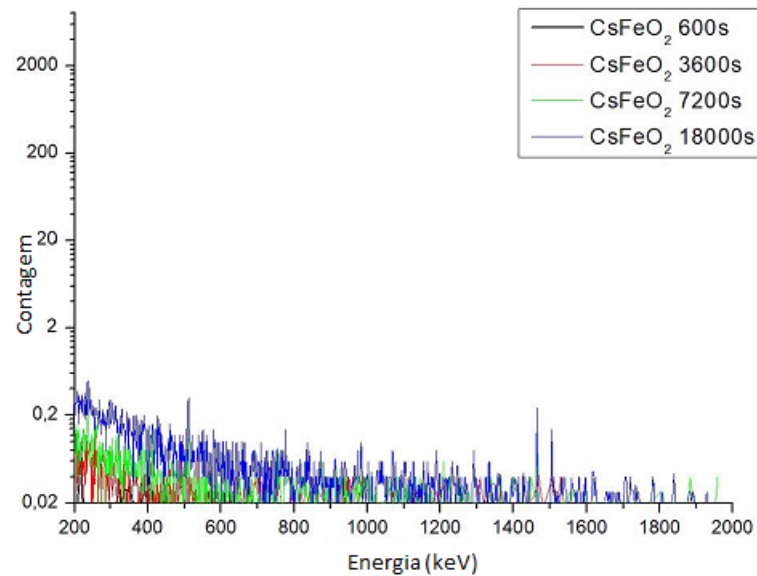


Figura 4.26 – Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO_2 antes da irradiação por nêutrons.

Fonte: Próprio Autor.

A Figura 4.27 mostra os resultados da espectrometria gama após irradiação por nêutrons durante 2h após 600s e a Figura 4.28 mostra os resultados após 7200s. Os picos de Mn-56 (manganês), Cs-134 (césio) e Cs-134m (césio-134 metaestável) e as respectivas energias são apresentados na tabela 4.1 (600s, 2h de irradiação). As reações podem ocorrer em maior ou menor grau, dependendo da configuração do reator, do local de irradiação e da concentração do elemento químico envolvido numa reação de interferência. Um dos casos de interferência primária é a formação de Mn na presença de Fe (ferro) (COSTA; MENEZES, 2012).

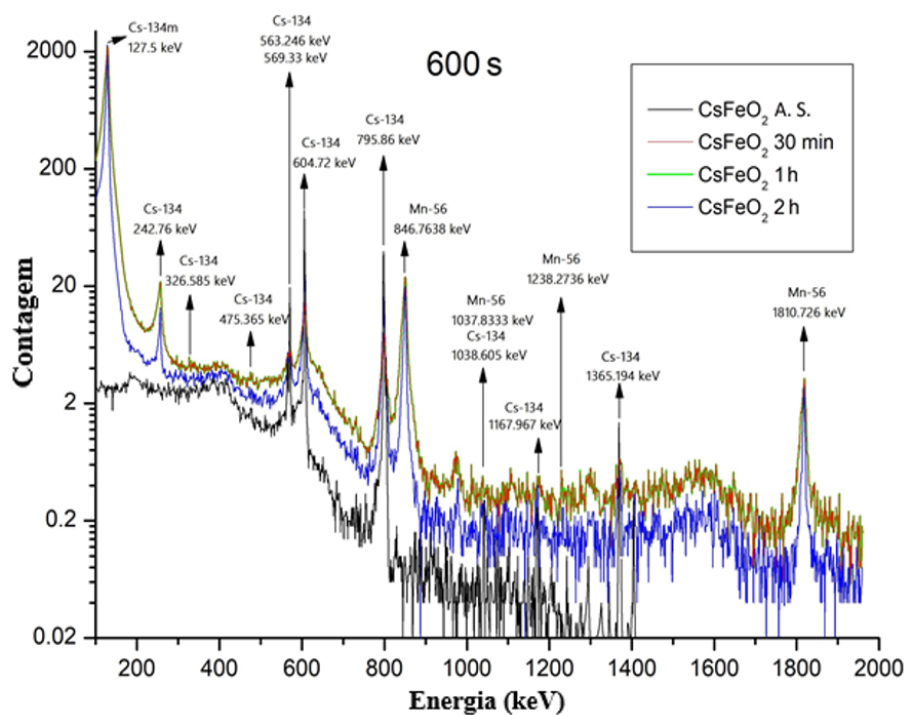


Figura 4.27 – Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO₂ irradiadas por nêutrons durante 2h com tempo de contagem de 600s.

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 4.1 – Radionuclídeos e picos de energia observados em espectrometria gama após 2h e 4h de irradiação por nêutrons com diferentes tempos de contagem.

Radionuclídeos	Tempo de Contagem / Tempo de Irradiação		
	600s, 2h irradiação	7200s, 2h irradiação	18000s, 4h irradiação
	Energia (keV)	Energia (keV)	Energia (keV)
Cs-134m	127.5000	127.5000	-
	242.7600	242.7600	475.3650
	326.5850	475.3650	563.2460
	475.3650	563.2460	569.3300
	563.2460	569.3300	604.7200
	569.3300	604.7200	795.8600
	604.7200	795.8600	1038.6050
	795.8600	1038.6050	1167.9670
	1038.6050	1167.9670	1365.1940
	1167.9670	1365.1940	-
Cs-134	1365.1940	-	-
	846.7638	846.7638	-
	1037.8333	1037.8333	-
	1238.2736	1238.2736	-
	1810.7260	1810.7260	-
Mn-56	-	-	1099.2450
	-	-	1291.5900
	-	-	1481.7000

Fonte: Adaptado de Bé *et al.* (2004).

O Mn-56, com uma meia-vida de 2,58h, decai por emissão de energias gama características de 847 (70%) e 1811 (20%) keV, e a seção transversal de nêutrons térmicos para o Mn-56 é de $11,07 \pm 0,64$ barns (TITARENKO *et al.*, 2008; ISLAM; ZAVED; RAHMAN, 2020). No entanto, se houver Fe na amostra, a reação $^{56}\text{Fe}(\text{nr},\text{p})\ ^{56}\text{Mn}$ também ocorrerá, porque haverá uma reação de nêutrons rápidos (nr) e o decaimento de prótons (p) produzirá Mn-56. A ativação do ferro resulta na produção de Fe-59, a partir da reação: $^{58}\text{Fe}(\text{n},\gamma)\ ^{59}\text{Fe}$; ^{56}Mn , gerado pela reação (n,p) sobre o ^{56}Fe (YAN *et al.*, 2021; COSTA; MENEZES, 2012).

Após a captura de nêutrons, o núcleo resultante pode existir quer no seu estado fundamental (Cs-134) com uma meia-vida prolongada de 2,0652 anos, que depois se transforma no isótopo estável Ba-134 (bário) através de decaimento β seguido de emissão de raios gama, quer num estado isomérico (metaestável) (Cs-134m) que decai inteiramente para o estado fundamental (Cs-134) através de transição isomérica (KARADAG, 2013).

O Cs-134m representa um estado isomérico do radioisótopo Cs-134. Tanto o Cs-134 como o Cs-134m são produzidos através do produto de fissão ou por captura de nêutrons na reação $^{133}\text{Cs}(\text{n},\gamma)\ ^{134\text{m}}\text{Cs}$ envolvendo ^{133}Cs , que é a única forma estável do elemento Cs. A seção transversal dos nêutrons térmicos e a integral de ressonância para os valores da

reação $^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134m}\text{Cs}$ variam entre 2,44 e 2,82 barns (KARADAG, 2013). A meia-vida do Cs-134m é de 2,912 horas, durante as quais sofre decaimento através da emissão de elétrons e de raios γ . A seção transversal para a produção de Cs-134m por irradiação térmica de nêutrons é medida em $2,6 \pm 0,1$ barns, e a emissão de elétrons a partir do Cs-134m tem uma razão de intensidade de 87,4% (SHIMAZU *et al.*, 2018).

Nas Figuras 4.28 e 4.29, pode-se observar que a amplitude das linhas do Mn-56 (meia-vida: 2,58h) e do Cs-134m (meia-vida: 2,912h) diminuiu quando o tempo de contagem aumentou, ao passo que a amplitude dos picos do Cs-134, que tem uma meia-vida muito mais longa, 2,0652 anos, permaneceu essencialmente a mesma. Os radionuclídeos e as respectivas energias são apresentados na tabela 4.1 (7200s, 2h de irradiação e 18000s, 4h de irradiação) (SHIMAZU *et al.*, 2018; KARADAG, 2013; YAN *et al.*, 2021).

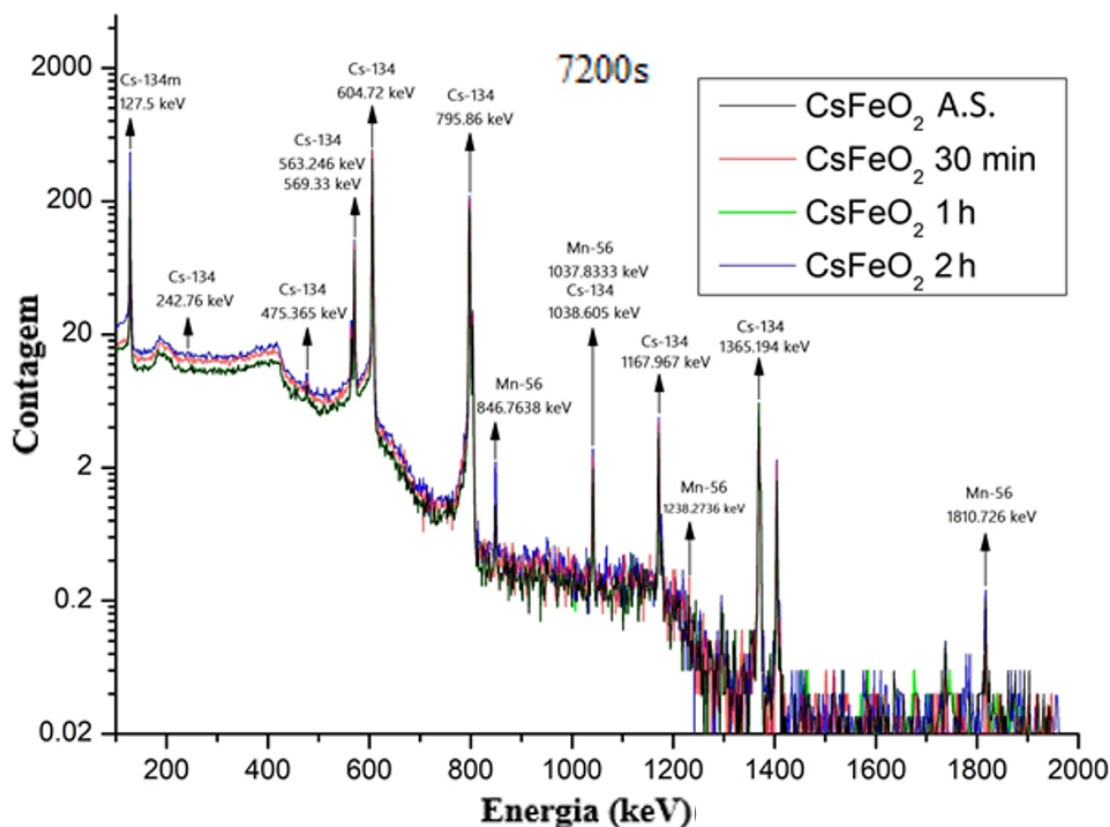


Figura 4.28 – Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO_2 irradiadas por nêutrons durante 2h com tempo de contagem de 7200s.

Fonte: Próprio Autor.

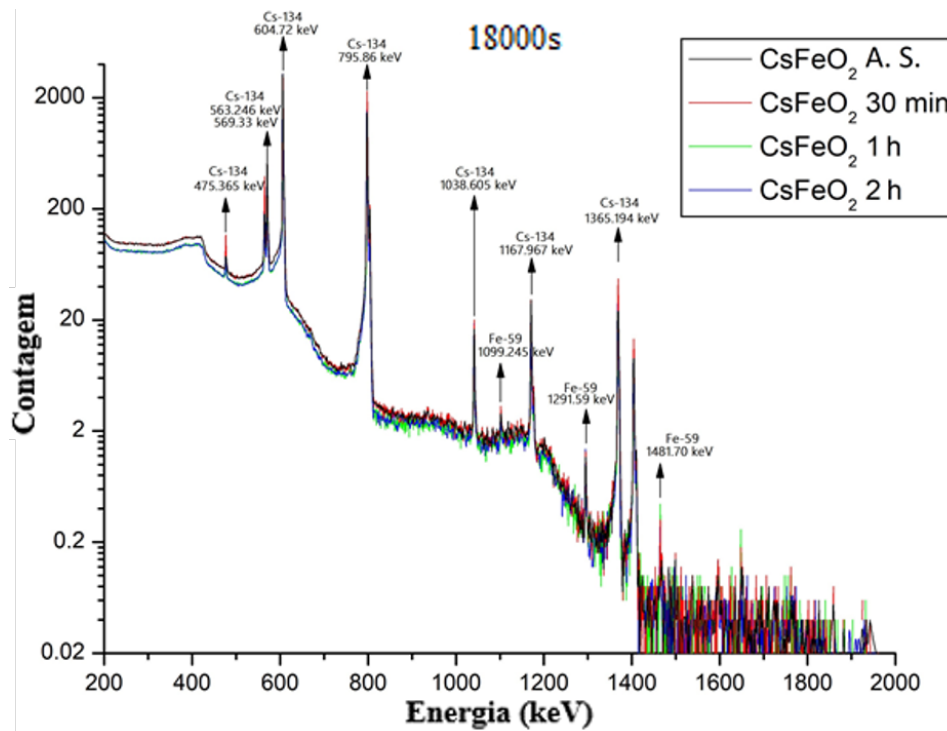


Figura 4.29 – Espectrometria gama das amostras sintetizadas de CsFeO₂ irradiadas por nêutrons durante 4h com tempo de contagem de 18000s.

Fonte: Próprio Autor.

Quando o tempo de irradiação com nêutrons foi aumentado para 4h, apenas foram observados dois radionuclídeos após 18000s, o Cs-134 e o Fe-59, que têm meias-vidas superiores a alguns dias, 2 anos e 45 dias (YAN *et al.*, 2021; COSTA; MENEZES, 2012). O Fe estável captura nêutrons para formar isótopos de Fe-59 (YAN *et al.*, 2021).

5 CONCLUSÕES

- Nanopartículas de ferrita de céσιο (CsFeO_2) foram produzidas em escala laboratorial pelo método sol-gel/combustão a partir de nitratos e ácido cítrico. Depois da fabricação, um lote foi deixado como fabricado e os outros foram submetidos a calcinação a 700°C por 30 minutos, 1 e 2 horas;
- Medidas de difração de raios X confirmaram a formação do material desejado. Foi observado o efeito do decréscimo da intensidade dos picos difratados em relação ao tempo de calcinação e o aparecimento da banda nanoestruturada entre 27 e 35° . Com exceção da ferrita de céσιο tratada a 700°C por 2 horas, que por evidenciar domínios mais nanoestruturados, não foi possível utilizar o Método de Rietveld, todas as amostras apresentaram tamanhos de cristalito de dimensões nanométricas com ajuste de GOF satisfatórios. Também foi possível observar que, quanto maior o tempo de tratamento, menor o tamanho médio dos cristalitos;
- A análise por FTIR mostrou que na ferrita de céσιο produzida pelo método sol-gel/combustão, existem picos de absorção nas bandas a 305 e 328 cm^{-1} que são atribuídos a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os picos a 318 e 343 cm^{-1} revelam uma fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ secundária. As vibrações a 354 cm^{-1} são atribuídas a Fe-O nos sítios octaédricos, e as bandas a 370 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional de estiramento dos complexos do sítio B (Fe^{3+} e O^{2-});
- Através da análise de ressonância ferromagnética observou-se que o material formado foi refinando com a calcinação. A variação da largura pico-a-pico conforme mudança de temperatura, comprova a obtenção de um material superparamagnético à temperatura ambiente;
- As micrografias obtidas pelo MEV/EDS permitiram identificar a formação de uma estrutura porosa e complexa, além da presença de ferro, oxigênio e céσιο nas amostras;
- A técnica de espectroscopia Mössbauer foi de extrema importância para estudar as características magnéticas e as interações de hiperfinos em amostras, permitindo identificar como o Fe^{3+} está distribuído nos sítios tetraédricos e octaédricos. Foi observada nas amostras a presença de padrões de sextetos e dubletos típicos de materiais com estrutura de espinélio, como as ferritas, assim como óxidos como Fe_2O_3 ;
- A espectroscopia gama mostrou que a irradiação por nêutrons da ferrita de céσιο sintetizada com a técnica sol-gel/combustão teve como vantagem a formação dos radionuclídeos. A irradiação durante 2h com tempos de contagem de 600s e 7200s

produziu Cs-134, Cs-134m e Mn-56. O Mn-56 foi produzido a partir da reação $^{56}\text{Fe}(\text{nr,p})^{56}\text{Mn}$ pela reação de nêutrons rápidos e decaimento de prótons, resultando em ^{56}Mn . O aumento da irradiação para 4h e com tempos de contagem de 18000s produziu Fe-59 juntamente com Cs-134;

- Os resultados do presente trabalho mostram que o objetivo foi alcançado sendo possível produzir e ativar nanopartículas de CsFeO_2 através da irradiação por nêutrons. Em termos de tal análise sugere-se que o material pode ter qualificação para poder ser aplicado na área médica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões deste trabalho, sugere-se:

- Realizar uma análise mais detalhada do impacto da temperatura de preparação nas características do material. A elaboração das amostras através do método sol-gel/combustão requer a utilização de três temperaturas distintas, sendo válido investigar de forma mais precisa o efeito individual dessas temperaturas no tamanho médio dos cristais e na distribuição de cátions nas amostras;
- Realizar o mesmo método de obtenção utilizando a calcinação em outras temperaturas, como 800°C e 900°C;
- Utilizar outros métodos de caracterização, tais como a microscopia eletrônica de transmissão para analisar a forma das partículas e quantificar o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos cristais, além da termogravimetria para verificar a alteração de massa conforme a temperatura;
- Utilizar uma reação mais energética através de outros métodos de obtenção para que ocorra a eliminação dos nitratos.

REFERÊNCIAS

- AHUJA, S.; JESPERSEN, N. **Modern instrumental analysis**. [S.l.]: Elsevier, 2006.
- ALSHORIFI, F. T.; ALSWAT, A. A.; SALAMA, R. S. Gold-selenide quantum dots supported onto cesium ferrite nanocomposites for the efficient degradation of rhodamine b. **Heliyon**, Elsevier, v. 8, n. 6, 2022.
- AMIRI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; AKBARI, A. Magnetic nanocarriers: evolution of spinel ferrites for medical applications. **Advances in colloid and interface science**, Elsevier, v. 265, p. 29–44, 2019.
- BAPTISTA, C. O.; CARDOSO, B. F. d. A. F.; SILVEIRA, P. H. P. M. da; OLIVEIRA, C. L. de; BIASI, R. S. de; CAMPOS, J. B. de; MONTEIRO, S. N.; FIGUEIREDO, A. B.-H. da S. Synthesis, neutron activation and characterization of csfeo₂ nanoparticles. **OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA**, v. 22, n. 7, p. e5683–e5683, 2024.
- BÉ, M.-M.; CHISTÉ, V.; DULIEU, C.; BROWNE, E.; CHECHEV, V.; KUZMENKO, N.; HELMER, R. L.; NICHOLS, A.; SCHÖNFELD, E.; DERSCH, R. **Table of radionuclides (Vol. 1-A= 1 to 150)**. [S.l.: s.n.], 2004. v. 1.
- BERGHEN, F. V. **Constrained, non-linear, derivative-free parallel optimization of continuous, high computing load, noisy objective functions**. Tese (Doutorado) — Doctoral Thesis, University of Bruxelles, 2004.
- BHARATHI, S. D.; BABU, D. R. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of manganese ferrite nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 300, p. 117051, 2024.
- BRANDL, M. The compton effect. **Project PHYSNET (MISN-0-219)**, 2000.
- BUNACIU, A. A.; UDRISTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. **Critical reviews in analytical chemistry**, Taylor & Francis, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- CALLISTER, W. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução** . [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2016.
- COELHO, A. A. Topas and topas-academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in c++. **Journal of Applied Crystallography**, International Union of Crystallography, v. 51, n. 1, p. 210–218, 2018.
- COEY, J. M. **Magnetism and magnetic materials**. [S.l.]: Cambridge university press, 2010.
- COSTA, L. A. d.; MENEZES, M. Â. d. B. C. Determination of manganese in the presence of iron: soil analysis by instrumental neutron activation. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, SciELO Brasil, v. 36, p. 775–786, 2012.

- CRANSHAW, T. Mössbauer spectroscopy. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, IOP Publishing, v. 7, n. 7, p. 497, 1974.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- DYAR, M. D.; AGRESTI, D. G.; SCHAEFER, M. W.; GRANT, C. A.; SKLUTE, E. C. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. **Annu. Rev. Earth Planet. Sci.**, Annual Reviews, v. 34, n. 1, p. 83–125, 2006.
- EVANS, R. D. **The atomic nucleus**. [S.l.]: McGraw-Hill New York, 1955. v. 582.
- FERREIRA, F. J. d. O. *et al.* Relatório final de análise de segurança do reator argonauta. Instituto de Engenharia Nuclear, 2023.
- GILL, P.; MURRAY, W.; WRIGHT, M. The levenberg-marquardt method. **Practical optimization**, Academic Press London, v. 4, p. 136–137, 1981.
- GOODMAN, B. A. Mossbauer spectroscopy. **Developments in Sedimentology**, Elsevier, v. 34, p. 113–137, 1982.
- GÖZÜAK, F.; KÖSEOĞLU, Y.; BAYKAL, A.; KAVAS, H. Synthesis and characterization of $\text{Co}_2\text{Zn}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$ magnetic nanoparticles via a peg-assisted route. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Elsevier, v. 321, n. 14, p. 2170–2177, 2009.
- HAJALILOU, A.; MAZLAN, S. A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. **Applied Physics A**, Springer, v. 122, p. 1–15, 2016.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. [S.l.]: Bookman, 2009.
- ISLAM, M. A.; ZAVED, M. M.; RAHMAN, M. Experimental cross sections of the $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ reaction at the neutron energies of 0.0334 eV and 0.0536 eV. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, v. 177, p. 109136, 2020.
- KARADAG, M. Thermal neutron cross section and resonance integral measurements for the $^{133}\text{Cs}(n, \gamma)^{134}\text{Cs}$ reaction. **Annals of Nuclear Energy**, Elsevier, v. 62, p. 178–183, 2013.
- KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering: B**, Elsevier, v. 215, p. 37–55, 2017.
- KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. **Handbook of sol-gel science and technology: Processing, characterization and applications**. [S.l.]: Springer Nature, 2018.
- KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- LEPY, M. C.; ALTZITZOGLOU, T.; ARNOLD, D.; BRONSON, F.; NOY, R. C.; DÉCOMBAZ, M.; CORTE, F. D.; EDELMAIER, R.; PERAZA, E. H.; KLEMOLA, S. *et al.* Intercomparison of efficiency transfer software for gamma-ray spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier, v. 55, n. 4, p. 493–503, 2001.

MÁDUAR, M. F. **Desenvolvimento de um código computacional aberto de análise quantitativa para determinação de radionuclídeos por espectrometria gama com detectores semicondutores**. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

MATERÓN, E. M.; MIYAZAKI, C. M.; CARR, O.; JOSHI, N.; PICCIANI, P. H.; DALMASCHIO, C. J.; DAVIS, F.; SHIMIZU, F. M. Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review. **Applied Surface Science Advances**, Elsevier, v. 6, p. 100163, 2021.

MOUHIB, Y.; BELAICHE, M.; ELANSARY, M.; FERDI, C. A. Effect of heating temperature on structural and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized for the first time in presence of moroccan reagents. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 895, p. 162634, 2022.

MUSHTAQ, M. W.; KANWAL, F.; BATOOL, A.; JAMIL, T.; HAQ, M. Zia-ul; IJAZ, B.; HUANG, Q.; ULLAH, Z. Polymer-coated Co_2O_4 nanoassemblies as biocompatible magnetic nanocarriers for anticancer drug delivery. **Journal of Materials Science**, Springer, v. 52, p. 9282–9293, 2017.

NARANG, S. B.; PUBBY, K. Nickel spinel ferrites: a review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 519, p. 167163, 2021.

PATADE, S. R.; ANDHARE, D. D.; KHEDKAR, M. V.; JADHAV, S. A.; JADHAV, K. Synthesis and characterizations of magnetically inductive Mn-Zn spinel ferrite nanoparticles for hyperthermia applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 32, p. 13685–13692, 2021.

PIRES, M. J. M. Espectroscopia mössbauer: da física nuclear à verificação de efeitos relativísticos. **Gazeta de Física**, v. 37, p. 10–13, 2014.

PITON, F.; LÉPY, M.-C.; BÉ, M.-M.; PLAGNARD, J. Efficiency transfer and coincidence summing corrections for γ -ray spectrometry. **Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier, v. 52, n. 3, p. 791–795, 2000.

QUIRINO, F. R. d. S. Lei de bloch estendida e efeitos de desordem atômica em YIG dopado com Zn , Ni e Co . 2019.

RAJASHEKHAR, K.; VINOD, G.; KUMAR, K. M.; NAIK, J. L. Impact of erbium (er) doping on the structural and magnetic properties of Ni-Cu ($\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, v. 555, p. 169323, 2022.

SEIDEL, C. W. Mössbauer spectroscopy: Principle and practice. In: **Spectrometry of Fuels**. [S.l.]: Springer, 1970. p. 158–175.

SHIMAZU, M.; WAKABAYASHI, G.; NOHTOMI, A.; KOBAYASHI, Y.; SHINSHO, K. Thermal neutron flux measurement by counting conversion electrons from ^{134}mCs generated in a CsI scintillator. In: IEEE. **2018 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC)**. [S.l.], 2018. p. 1–3.

SINGH, R.; THIRUPATHI, G. Manganese-zinc spinel ferrite nanoparticles and ferrofluids. **Magnetic Spinel-Synthesis, Properties and Applications**, IntechOpen, p. 140–159, 2017.

THAKUR, P.; CHAHAR, D.; TANEJA, S.; BHALLA, N.; THAKUR, A. A review on mnzn ferrites: Synthesis, characterization and applications. **Ceramics international**, Elsevier, v. 46, n. 10, p. 15740–15763, 2020.

THAKUR, P.; GAHLAWAT, N.; PUNIA, P.; KHARBANDA, S.; RAVELO, B.; THAKUR, A. Cobalt nanoferrites: a review on synthesis, characterization, and applications. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Springer, v. 35, n. 10, p. 2639–2669, 2022.

TITARENKO, Y. E.; BATYAEV, V.; TITARENKO, A. Y.; BUTKO, M.; PAVLOV, K.; FLORYA, S.; TIKHONOV, R.; MASHNIK, S.; IGNATYUK, A.; TITARENKO, N. *et al.* Cross sections for nuclide production in a fe 56 target irradiated by 300, 500, 750, 1000, 1500, and 2600 mev protons compared with data on a hydrogen target irradiated by 300, 500, 750, 1000, and 1500 mev/nucleon fe 56 ions. **Physical Review C**, APS, v. 78, n. 3, p. 034615, 2008.

TOMKOWICZ, Z.; SZYTUŁA, A. Crystal and magnetic structure of kfeo2. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 38, n. 10, p. 1117–1123, 1977.

WANG, M.; AI, Z.; ZHANG, L. Generalized preparation of porous nanocrystalline znfe2o4 superstructures from zinc ferrioxalate precursor and its superparamagnetic property. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 34, p. 13163–13170, 2008.

YAN, S.; LI, X.; NISHIO, K.; LUGARO, M.; LI, Z.; MAKII, H.; PIGNATARI, M.; WANG, Y.; ORLANDI, R.; HIROSE, K. *et al.* The 59fe (n, γ) 60fe cross section from the surrogate ratio method and its effect on the 60fe nucleosynthesis. **The Astrophysical Journal**, IOP Publishing, v. 919, n. 2, p. 84, 2021.

ZHAO, W.-Y.; WEI, P.; CHENG, H.-B.; TANG, X.-F.; ZHANG, Q.-J. Ftir spectra, lattice shrinkage, and magnetic properties of coti-substituted m-type barium hexaferrite nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 90, n. 7, p. 2095–2103, 2007.

APÊNDICE A – CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO PARA A FORMAÇÃO DE FERRITA DE CÉSIO

O primeiro passo é calcular a massa molecular da ferrita desejada:

Átomo	Número de mols	Massa atômica		
Cs	1	132,90	=	132,90
Fe	1	55,84	=	55,84
O	2	15,99	=	31,98
				<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 220,72 g/mol

Logo, 1 g de ferrita contém 4,531 mmols. A quantidade de nitratos a ser utilizada na síntese é dada pela multiplicação de suas massas moleculares pela molaridade referente à quantidade de ferrita desejada, no caso, 1 g.

Nitrato	Número de mols na estequiometria desejada	Massa molecular (g/mol)	Molaridade desejada (mmol)	Massa utilizada (g)
$\text{Cs}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	132,90	4,531	0,883
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1	404,00	4,531	1,831

A quantidade de combustível utilizada é dada pela multiplicação da massa molecular do combustível, a molaridade desejada e a razão entre mols de combustível e mols de ferrita, que foi mantida constante com uma relação combustível-nitratos de 0,75 M.

Combustível	Razão entre mols de combustível e ferrita	Massa molecular (g/mol)	Molaridade desejada (mmol)	Massa utilizada (g)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,75	210,14	4,531	0,714