AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E APLICAÇÃO
NA OBTENÇÃO DO 99Mo DE FISSÃO**

Helber Holland

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Mitiko Yamaura**

**São Paulo
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA E
APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DO ^{99}Mo DE FISSÃO**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

Helber Holland

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Mitiko Yamaura**

**São Paulo
2014**

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

HOLLAND, H. ***Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do ⁹⁹Mo de fissão***. 2014. 140 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Holland, Helber

Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do ⁹⁹Mo de fissão / Helber Holland; orientadora Mitiko Yamaura. -- São Paulo, 2014.
140 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2014.

1. Nanopartículas magnéticas.. 2. Magnetita. 3. Tratamento de subprodutos de fissão nuclear.. 4. Isotermas de adsorção.. 5. Molibdênio-99. I. Yamaura, Mitiko, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: **Helber Holland**

Título: **Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do ^{99}Mo de fissão**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 29/07/2014

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a) Mitiko Yamaura

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP

Prof. Dr. José Carlos Mierzwa

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Poli/USP

Prof(a). Dr(a). Jacinete Lima dos Santos

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, meus amigos e minha orientadora, Mitiko.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado saúde, determinação e o poder de acreditar que tudo nessa vida pode ser alcançado quando confiamos em nós mesmos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, ao Centro de Química e Meio Ambiente e ao Centro de Radiofarmácia.

Agradecimento sempre especial para minha querida orientadora, Dra. Mitiko Yamaura, que nestes últimos anos tem colocado um norte em meu caminho e me preencheu com seus conhecimentos não só sobre química nuclear, mas sobre a vida.

À minha querida irmã, Heid, por ter aberto as portas de seu lar e por todos os momentos agradáveis e inesquecíveis que passamos juntos durante o desenvolver desse trabalho.

À minha mãe por todo apoio que um filho precisa, pelos ensinamentos, paciência, carinho, atenção e pela ajuda imensurável nesses anos de vida.

Ao meu irmão Héric, às vezes distante, mas sempre com uma piadinha sagaz para alegrar-me.

Meu pai, Hamilton, pelas pescarias aos finais de semana.

A todos os novos amigos que encontrei no IPEN, minha companheira de todas as horas Maria, aos grandes aconselhamentos do meu amigo Henrique, a ajuda e conselhos da Liana, a atenção da Luiza, Pedro, Washington, Natália e todos que me proporcionaram confortáveis momentos de felicidade e que me aceitaram de corações abertos.

Aos meus companheiros de laboratório que me ajudaram a terminar esta jornada científica, Jaci, Marcos, Ade, Gabriel e Sousa.

Aos amigos Takeshi, João, Pedrão, Eliosmar, Toninho e Brandão pela ajuda nos experimentos e nas análises de materiais.

Aos doutores Oscar, Cláudia, Jorge, Ruth, Isilda, Denise e Duclerc pelo auxílio nas caracterizações e contribuições à minha pesquisa.

Aos professores do IPEN, pelos conhecimentos passados: Dra. Brigitte, Dra. Marina, Dr. Luiz Galego, Dr. Afonso Aquino.

Ao Prof. Dr. Pedro Kiyohara e Simone Siperche, do IFUSP, e ao Prof. Dr. José Fernando Landgraf, da Poli-USP, pelos conhecimentos e contribuições à formação acadêmica.

Aos técnicos do CCTM/IPEN, Renê, Glausson, Larissa, Celso, pelas análises físico-químicas.

Aos técnico Sérgio do IF/USP pelas análises magnéticas.

Ao Prof. Dr. José Carlos Mierzwa e a Profa. Dra. Jacinete Lima dos Santos por aceitarem o convite de compor a banca examinadora deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

A todos, meu profundo agradecimento.

RESUMO

HOLLAND, H. **Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do ^{99}Mo de fissão**. 2014. 140 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo

Um dos radionuclídeos que se destaca mundialmente é o molibdênio-99. O ^{99}Mo é o gerador do radioisótopo mais amplamente usado para a preparação de radiofármacos para fins de diagnóstico em medicina nuclear, o tecnécio-99m. Neste estudo, as nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por precipitação de íons Fe^{2+} em meio alcalino e tratadas por irradiação de micro-ondas e foram aplicadas na separação do ^{99}Mo por adsorção. O material foi caracterizado por FTIR, MEV, DRX, DSC, TGA e EDS. Os estudos de adsorção foram realizados utilizando a técnica em batelada e em colunas de leito fixo. Verificou-se a influência das espécies de Al e os radioisótopos Te, I e Ru na adsorção de ^{99}Mo . Os efeitos do pH, tempo de contato, temperatura, concentração e dose do adsorvente foram investigados. Modelos de isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich foram usados para obter informações sobre o processo de adsorção e os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas foram estudados para avaliar a cinética de adsorção. Soluções de dessorventes para a recuperação do ^{99}Mo foram investigadas. A nova via de síntese de nanomagnetita proposta mostrou-se simples e rápida, fazendo uso de um único reagente. As nanopartículas de magnetita apresentaram forma esférica de aproximadamente de 20 nm e polidispersão heterogênea. As caracterizações por DRX, DSC e TGA confirmaram a predominância da fase magnetita nas amostras. A adsorção de ^{99}Mo nas nanopartículas de magnetita foi próxima de 100% no intervalo de pH entre 1 e 11, durante 30 min de tempo de contato e 15 mg de dose do adsorvente. O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir apresentou melhor acordo para

a remoção ^{99}Mo pelas nanopartículas de magnetita, e a cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A caracterização por EDS indicou ausência de contaminação. A recuperação do ^{99}Mo da nanomagnetita com solução de NaOH foi superior a 95% e os elementos Ru, Te, Al e I não interferiram na propriedade adsortiva da nanomagnetita. Estes resultados mostraram que nanopartículas de magnetita são bons adsorventes para o Mo e, por conseguinte, tem grande potencial para aplicação no processo de separação e purificação do ^{99}Mo de fissão.

Palavras-chave: nanomagnetita; nanopartículas magnéticas; isothermas de adsorção; modelos cinéticos, molibdênio-99.

ABSTRACT

HOLLAND, H. **Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles and its application in fission ^{99}Mo obtaining**. 2014. 140 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

One of radionuclides that stand out globally is the Molybdenum-99. The ^{99}Mo is the radionuclide generator most widely used radioisotope for the preparation of radiopharmaceuticals for diagnostic purposes in nuclear medicine, Technetium-99m. In this study, magnetite nanoparticles were synthesized by precipitation of Fe^{2+} ions in an alkaline medium and treated by microwave irradiation and were studied for ^{99}Mo adsorption and recovery. The synthesized material was characterized by FTIR, SEM, XRD, DSC, TGA and EDS. Adsorption studies were carried out using the batch technique and fixed bed columns. The influence of the Al and the radioisotopes of Te, I and Ru species on ^{99}Mo adsorption was verified. Effects of pH, contact time, temperature, concentration and adsorbent dosage were investigated. Adsorption isotherm models of Langmuir and Freundlich were used to obtain information on the adsorption process and the kinetic models of pseudo first-order, pseudo-second order and intraparticle diffusion were studied to evaluate the adsorption. Desorbent solutions for ^{99}Mo recovery were investigated. The new route for nanomagnetite synthesis was found to be simple and fast using of just one reagent. The magnetite nanoparticles showed spherical shape with about 20 nm in diameter and heterogeneous polydispersion. The characterizations by XRD, DSC and TGA confirmed the predominance of magnetite phase. The adsorption of ^{99}Mo was close to 100% by the magnetite nanoparticles in the pH range from 1 to 11 for 30 min of contact time and 15 mg of adsorbent dosage. Langmuir adsorption isotherm model showed better agreement for the ^{99}Mo adsorption by nanomagnetite nanoparticles, and the adsorption kinetics was better described by the pseudo second order model. The nanoparticle characterization by EDS

indicated no contamination. The recovery of ^{99}Mo with $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$ from the magnetite nanoparticles was higher than 95% and the elements Ru, Te, Al and I did not interfere in the adsorption property of magnetite nanoparticles. These results showed that magnetite nanoparticles were good adsorbent for ^{99}Mo and therefore have great potential for application in the process of separation and purification of fission ^{99}Mo .

Key words: nanomagnetite; magnetic nanoparticles; adsorption isotherms; kinetic models, molybdenum-99.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos materiais segundo sua suscetibilidade e permeabilidade magnéticas.....	25
Tabela 2 -	Isótopos do Mo.....	42
Tabela 3 -	Coloração dos óxidos de ferro.....	78
Tabela 4 -	Identificação das bandas de adsorção.....	85
Tabela 5 -	Parâmetros obtidos das curvas de magnetização.....	91
Tabela 6 -	Parâmetros cinéticos do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	103
Tabela 7 -	Parâmetros cinéticos do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	104
Tabela 8 -	Parâmetros cinéticos do modelo cinético de difusão intrapartícula.....	104
Tabela 9 -	Parâmetros da adsorção dos modelos de isoterma aplicados.....	107
Tabela 10 -	Parâmetros termodinâmicos ($[Mo] = 25 \text{ mg L}^{-1}$).....	110
Tabela 11 -	Parâmetros para estudo da adsorção de Mo em coluna.....	118
Tabela 12 -	Parâmetros para estudo da adsorção com coluna e carga mista.....	119
Tabela 13 -	Estimativa de retenção dos íons Te, Ru, I, Zr e Mo na coluna com 150 mg de nanomagnetita.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Tipo de material e a orientação dos dipolos magnéticos em relação ao campo magnético aplicado.....	27
Figura 2 -	Curva de histerese magnética.....	28
Figura 3 -	Região de multidomínios em (A) e alinhamento dos domínios com a aplicação de um campo externo (B).....	29
Figura 4 -	Representação da barreira de energia entre dois estados de equilíbrio.....	31
Figura 5 -	Rotas de síntese dos óxidos de ferro.....	34
Figura 6 -	Representação de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada.....	35
Figura 7 -	Estrutura cristalina de uma célula unitária CFC do tipo espinélio.....	36
Figura 8 -	Cristais de magnetita.....	37
Figura 9 -	Diagrama do decaimento do ^{99}Mo para $^{99\text{m}}\text{Tc}$	41
Figura 10 -	Distribuição da espécie de molibdênio em função do pH ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 21,20 \text{ mmol L}^{-1}$).....	43
Figura 11 -	Kit do gerador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ desenvolvidos no IPEN.....	47
Figura 12 -	Probabilidade de formação dos produtos de fissão em função do número de massa.....	48
Figura 13 -	Etapas simplificadas do processo de separação de ^{99}Mo no RMB.....	49
Figura 14 -	Vista frontal do edifício do reator OPAL, Lucas Heights, Austrália (A) e piscina do núcleo do reator, (B).....	50
Figura 15 -	Etapas do processo ROMOL-99 para separação de ^{99}Mo	52
Figura 16 -	Etapas de separação do ^{99}Mo do processo CNEA.....	53
Figura 17 -	Tipos de isotermas.....	57
Figura 18 -	Modelo descontínuo em estágio único.....	60
Figura 19 -	Forno micro-ondas e especificações do fabricante.....	67
Figura 20 -	Protocolo para síntese da nanomagnetita.....	68
Figura 21 -	Etapas da síntese da nanomagnetita: (A) separação do sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e (B) dissolução em água destilada, (C) adição de NaOH sob agitação e monitoramento do pH e aquecimento da solução no micro-ondas, (D) separação do precipitado no ímã para secagem (E).....	76
Figura 22 -	Perfil da variação do pH mediante adição do agente precipitante (A) e nanomagnetita sintetizada pelo método proposto (B).....	76

Figura 23 -	Diagrama de Pourbaix para o ferro.....	77
Figura 24 -	Difratograma da nanomagnetita sintetizada.....	81
Figura 25 -	Difratograma da nanomagnetita após a síntese e após dois anos.....	81
Figura 26 -	Imagem do espectro de dispersão de energia da nanomagnetita sintetizada.....	82
Figura 27 -	Micrografias de uma amostra de nanomagnetita sintetizada. Em (A), imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em (B) via microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) e em (C) via microscopia eletrônica por transmissão (MET).....	83
Figura 28 -	Espectro de absorção para a amostra de nanomagnetita.....	84
Figura 29 -	Curvas de TG e DTG da amostra de nanomagnetita sintetizada.....	86
Figura 30 -	Amostra de nanomagnetita após aquecimento a 1000°C.....	88
Figura 31 -	Difratograma da amostra de nanomagnetita após análise TG a 1000°C (em atmosfera O ₂)	88
Figura 32 -	Curva DSC para a nanomagnetita sintetizada em atmosfera de O ₂	89
Figura 33 -	Curvas de magnetização das amostras de nanomagnetita (A). Em (B), detalhe da região central da curva de magnetização.....	90
Figura 34 -	Eficiência da separação magnética do ímã sobre a nanomagnetita.....	92
Figura 35 -	Variação da quantidade de Mo removida em função do pH.....	93
Figura 36 -	Efeito da velocidade de agitação sobre a adsorção de Mo.....	94
Figura 37 -	Efeito da concentração inicial (Co) na adsorção do Mo.....	95
Figura 38 -	Efeito do tempo de contato na remoção do Mo.....	96
Figura 39 -	Efeito da temperatura sobre a adsorção de Mo em solução de pH 3 (A) e de pH 10 (B).....	99
Figura 40 -	Efeito da dose de adsorvente.....	100
Figura 41 -	Cinética de adsorção de Mo pela nanomagnetita.....	101
Figura 42 -	Modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C), a 25±2°C.....	102
Figura 43 -	Velocidade inicial de adsorção Mo em função da concentração inicial.....	105
Figura 44 -	Modelos de isotermas de adsorção linearizados de Langmuir (A) e Freundlich (B).....	106
Figura 45 -	Modelos de isoterma de adsorção teóricos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich plotados com os dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção com as nanopartículas de nanomagnetita.....	108

Figura 46 -	Projeto do processo de adsorção descontínuo em estágio simples.....	109
Figura 47 -	Curva de Van't Hoff para parâmetros termodinâmicos.....	110
Figura 48 -	Quantidade recuperada de Mo no estudo de dessorção.....	112
Figura 49 -	Comportamento de adsorção e dessorção de Mo pelas soluções de NaOH e NH ₄ OH.....	113
Figura 50 -	Monitoramento da remoção de Mo na presença de Al em meio ácido.....	114
Figura 51 -	Remoção do I, Ru, Te e Zr pela nanomagnetita.....	116
Figura 52 -	Comportamento de adsorção e dessorção de Te, Ru, I e Zr da nanomagnetita.....	117
Figura 53 -	Perfil da curva de eluição de Mo da coluna de nanopartículas de nanomagnetita.....	118

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVO.....	21
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1	Nanotecnologia.....	22
3.2	Materiais magnéticos.....	24
3.3	Curva de histerese.....	28
3.4	Domínios magnéticos e superparamagnetismo.....	29
3.5	Nanomagnetismo.....	32
3.6	Magnetita.....	33
3.7	Irradiação de micro-ondas.....	38
3.8	Radioisótopos: ^{99m}Tc e ^{99}Mo.....	40
3.9	Equilíbrio transiente e secular.....	43
3.10	Geradores $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$.....	46
3.11	Crise do fornecimento de ^{99}Mo.....	47
3.12	Empreendimento Reator Multipropósito Brasileiro - RMB.....	48
3.12.1	Processo ^{99}Mo ROMOL.....	51
3.12.2	Processo Argentino - CNEA.....	52
3.13	Adsorção.....	54
3.14	Modelos de isotermas de adsorção.....	56
3.14.1	Isoterma de Langmuir.....	57
3.14.2	Isoterma de Freundlich.....	58
3.14.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	59
3.14.4	Projeto do processo de adsorção de um único estágio.....	60
3.15	Parâmetros termodinâmicos.....	61
3.16	Cinética química.....	62
3.17	Modelos cinéticos.....	63
3.17.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	63

3.17.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	64
3.17.3	Modelo de difusão intrapartícula.....	65
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	66
4.1	Materiais e equipamentos.....	66
4.2	Síntese da nanomagnetita.....	67
4.3	Preparação da solução de Mo(⁹⁹Mo) para ensaios de adsorção.....	69
4.4	Medidas de contagem de atividade do ⁹⁹Mo por espectrometria gama e determinação da concentração de Mo.....	69
4.5	Caracterização da nanomagnetita sintetizada.....	70
4.5.1	Área superficial específica	70
4.5.2	Difratometria de raios X (DRX).....	70
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia por emissão de campo (MEV-FEG) com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	71
4.5.4	Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	71
4.5.5	Análise termogravimétrica (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
4.5.6	Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	72
4.6	Estudos de adsorção.....	72
4.6.1	Ensaio em batelada.....	72
4.6.2	Ensaio em coluna cromatográfica.....	73
4.7	Estudos de dessorção.....	73
4.8	Cálculo da quantidade de Mo adsorvida.....	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1	Síntese da nanomagnetita.....	75
5.2	Caracterização estrutural e morfológica do pó de nano magnetita	78
5.2.1	Análise da área superficial específica.....	78
5.2.2	Análise cristalográfica e composicional.....	80
5.2.3	Análise morfológica.....	82
5.2.4	Análise de absorção no infravermelho.....	84
5.2.5	Análise térmica.....	85
5.2.6	Análise magnética.....	90
5.3	Efeito do campo magnético do ímã sobre a nanomagnetita.....	91

5.4	Estudos de adsorção.....	92
5.4.1	Efeito do pH.....	92
5.4.2	Efeito da velocidade de agitação.....	94
5.4.3	Efeito da concentração inicial de Mo.....	95
5.4.4	Efeito do tempo de contato.....	96
5.4.5	Efeito da temperatura.....	97
5.4.6	Efeito da quantidade de adsorvente.....	100
5.5	Modelos cinéticos.....	101
5.6	Modelos de isotermas de adsorção.....	106
5.7	Projeto do processo de adsorção de um único estágio.....	108
5.8	Parâmetros termodinâmicos.....	109
5.9	Estudos de dessorção.....	111
5.10	Influência dos íons de Al, Te, Ru, I e Zr na adsorção e dessorção de Mo.....	113
5.10.1	Adsorção de Mo na presença de íons Al.....	114
5.10.2	Adsorção de Te, Ru, Zr e I.....	115
5.10.3	Dessorção de Te, Ru, I e Zr.....	116
5.11	Estudo da coluna de nanomagnetita.....	117
6.	CONCLUSÕES.....	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
	ANEXO A.....	137

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas deixaram de figurar apenas como coadjuvantes de histórias de ficção e começaram a adquirir lugar no topo dos materiais mais pesquisados no mundo. Diversas são as partículas que vêm sendo redescobertas devido às propriedades e efeitos físico-químicos resultantes da redução de escala que diferem completamente dos efeitos observados em tamanho macroscópico, como por exemplo, as partículas de magnetita.

A magnetita, Fe_3O_4 , é um material ferromagnético de alta magnetização de saturação. Em escala nanométrica, partículas de magnetita apresentam o fenômeno chamado superparamagnetismo e tem sido alvo de muitos estudos acadêmicos devido ao potencial de aplicações tecnológicas industrial, médica e ambiental. Além do comportamento magnético intrínseco, a magnetita tem a capacidade de remover íons metálicos e compostos orgânicos em meio aquoso por fenômeno de adsorção. Uma possível aplicação tecnológica por combinação dos fenômenos de adsorção e superparamagnetismo é a obtenção de uma técnica de separação eficiente e sustentável em processos de remoção de íons metálicos de molibdênio-99 em meio aquoso, o qual é o objeto de estudo dessa dissertação de mestrado.

O molibdênio-99 (^{99}Mo) é o radionuclídeo gerador do radioisótopo mais utilizado para a preparação de radiofármacos com finalidade diagnóstica em medicina nuclear, o tecnécio-99m ($^{99\text{m}}\text{Tc}$). O ^{99}Mo é produzido em reatores nucleares por irradiação de ^{98}Mo natural, por meio da reação $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ ou por irradiação de alvos de urânio durante a reação de fissão $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ (Ahmad, Vandegrift, Cristini, 2014).

A irradiação do Mo natural em um reator produz ^{99}Mo com baixa atividade específica, o que dificulta o desempenho dos geradores. Já a fissão de ^{235}U tem a grande vantagem de gerar ^{99}Mo com alta atividade específica, característica ideal para o preparo do gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. No processo de fissão,

além do ^{99}Mo , outros elementos químicos são gerados. Dessa forma, após a dissolução de alvos de U irradiado, etapas de separação e purificação por meio de colunas cromatográficas são realizadas para obter o ^{99}Mo com grau de pureza radioquímica (El-Naggar et al., 2003).

O Brasil não produz ^{99}Mo e depende de sua importação feita pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, subordinado à Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN, única instituição brasileira com uma radiofarmácia preparada e que vem atendendo a demanda nacional de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. A ausência de investimentos em reatores dos países produtores de ^{99}Mo nos últimos anos culminou na crise mundial do fornecimento de ^{99}Mo entre os anos 2008-2010.

Atualmente, a CNEN com o apoio do Ministério de Ciência e Tecnologia conduz um projeto de construção de um reator de pesquisa denominado Reator Multipropósito Brasileiro - RMB para a produção de ^{99}Mo de fissão a partir de alvos de U de baixo enriquecimento ($^{235}\text{U} < 20\%$). O projeto visa atender à demanda brasileira de ^{99}Mo no setor de medicina nuclear nas próximas décadas, além de fornecer outros radioisótopos utilizados na agricultura, indústria, meio ambiente e pesquisa. O reator permitirá também testes nas áreas de materiais, combustíveis nucleares e neutrônica (Osso, 2011).

No IPEN, em 2010, iniciou-se a pesquisa e o desenvolvimento da tecnologia de produção de ^{99}Mo de fissão a partir de alvos LEU do tipo $\text{UAl}_x\text{-Al}$, de processos de dissolução alcalina dos alvos e as etapas de separação química e purificação do ^{99}Mo em colunas cromatográficas de troca-iônica.

Nesse contexto, o processo de adsorção e separação magnética apresenta-se como uma técnica alternativa para a separação de ^{99}Mo da solução de U dos outros produtos gerados. Nanopartículas magnéticas, como a magnetita, têm sido empregadas na função de agentes adsorventes de íons metálicos em solução devido às suas características favoráveis (Sheha e Metwally, 2007).

A chave para a aplicação de nanopartículas está no controle das propriedades físico-químicas do material. Manipular a síntese de modo a obter melhor distribuição de tamanho e homogeneidade de formato entre outras características torna-se a principal fonte de pesquisa na atualidade. Dessa forma, neste trabalho nanopartículas de magnetita foram sintetizadas por íons Fe (II) pelo método da precipitação em meio alcalino e tratadas termicamente com irradiação

de micro-ondas para melhoria de propriedades e foram utilizadas em técnica de separação e remoção de ^{99}Mo em meio aquoso.

O presente trabalho é parte da pesquisa e desenvolvimento do processo alternativo de separação e purificação de ^{99}Mo para tecnologia de produção de ^{99}Mo do projeto de Reator Multipropósito Brasileiro.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo preparar nanopartículas de magnetita a partir de íons Fe(II) por precipitação e irradiação de micro-ondas, caracterizar e investigar sua aplicação no processo de separação e remoção de ^{99}Mo de uma solução simulada de dissolução alcalina de alvos de urânio irradiado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Nanotecnologia

Desde a mais remota antiguidade, o Homem já se preocupava em entender o comportamento da matéria que constitui os corpos por meio de especulações filosóficas. Aristóteles acreditava que a matéria poderia ser dividida indefinidamente sem qualquer limite enquanto Leucipo (450 a.C.) foi o primeiro a propor que a matéria era constituída por pequenas unidades indivisíveis, as quais seu discípulo Demócrito (420 a.C.) chamou de átomo (Durant, 2000). Essa disputa continuou por séculos sem comprovação até que, em 1803, o químico e físico inglês John Dalton apontou para o fato de que os componentes químicos combinados em determinadas proporções, poderiam ser explicados pelo agrupamento de átomos que formam unidades maiores denominadas moléculas. A teoria atomística, entretanto, ganhou mais crédito a partir de 1905, devido ao trabalho de Albert Einstein, que explicou o movimento browniano como sendo oriundo de colisões entre moléculas (Atkins, 1998).

Em 1911, baseando-se nos experimentos de Joseph J. Thomson, os quais demonstraram a existência de uma partícula subatômica denominada elétron, o físico inglês Ernest Rutherford provou que os átomos têm uma estrutura interna, ou seja, não são indivisíveis. Rutherford descobriu ainda que o núcleo é formado por partículas de carga positiva, denominadas prótons, e de nêutrons, que são partículas com quase a mesma massa do próton, mas sem carga elétrica (Atkins, 2001).

Na década de 1960, o físico Murray Gell-Mann descobriu que os prótons e nêutrons não são partículas elementares, mas que, quando colidiam entre si ou com elétrons, produziam partículas ainda menores, as quais foram chamadas de quarks. Apesar da remota preocupação da ciência em estudar os elementos constituintes da matéria para compreender e controlar seu comportamento

macroscópico, e do grande conhecimento científico atual ser proveniente do conhecimento que vem se acumulando ao longo dos séculos, a manipulação de átomos e moléculas individuais em escala nanométrica é uma ideia relativamente recente que só ganhou consistência a partir da palestra proferida na American Physical Society, em 29 de dezembro de 1959, por Richard Feynman, um dos mais renomados cientistas do século XX e ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965, a qual é considerada o ponto inicial da nanotecnologia (Feynman, 1960).

Em sua palestra, intitulada *There's plenty of room at the bottom*, Feynman mostrou que não há razões físicas que impeçam a fabricação de dispositivos por meio de manipulação individual de átomos. Ele propôs ainda que esta manipulação não só era perfeitamente possível como também inevitavelmente resultaria na fabricação de dispositivos úteis para todos os campos do conhecimento (Feynman, 1960).

Avanços significativos em nanotecnologia não foram notados até o início da década de 1980 devido à ausência de instrumentos que permitissem a manipulação em escalas nanométricas, como por exemplo, os microscópios de varredura por sonda (SPM), de varredura por tunelamento (STM) e de força atômica (AFM). Esses instrumentos vêm mudando a concepção do mundo microscópico e trouxeram os nanomateriais mais próximos de nossa visão (Duran, Matoso e Moraes, 2006; Feynman, 2006).

O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm. Nesta escala as propriedades físicas e químicas das substâncias são alteradas devido à redução do tamanho, gerando novas possibilidades de aplicações e diferentes fenômenos daqueles observados no mundo macroscópico (Nelson e Shipbaugh, 1995). O objetivo é explorar estas propriedades por meio do controle estrutural e produzir dispositivos de maneira eficiente. Manter a estabilidade superficial e a integração dessas nanoestruturas em escalas nanométrica e macroscópica é a chave para o progresso da nanotecnologia.

As mudanças mais importantes de comportamento em nanoescala são causadas não apenas pela ordem de magnitude na redução de tamanho, mas por novos fenômenos intrínsecos e que não são necessariamente previsíveis a partir do comportamento observado em escalas maiores. Esta alteração de comportamento está relacionada com as forças naturais fundamentais que mudam de importância quando a escala é reduzida (Nicolau et al., 2000).

A nanotecnologia vem sendo aplicada em vários setores industriais como indústria têxtil e cosméticos (Toma, 2004).

3.2 Materiais magnéticos

Todas as substâncias sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas apresentam alguma característica magnética. Dessa forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material (Cullity, 1972).

O magnetismo é uma propriedade cuja natureza é de origem elétrica, e está relacionado com carga em movimento. Assim, as propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. São dois os movimentos eletrônicos associados ao elétron e que podem explicar a origem dos momentos magnéticos: o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo e o movimento de spin do elétron ao redor do seu próprio eixo (Cullity, 1972). Quando se estuda magnetismo, existem três quantidades importantes para a descrição das propriedades magnéticas da matéria: o campo magnético, $\vec{H}$, a indução magnética, $\vec{B}$, e a magnetização, $\vec{M}$.

A magnetização é uma grandeza vetorial macroscópica (Griffiths, 1999). Considerando um elemento de volume (ΔV) e ao somarem-se todos os momentos magnéticos ($\vec{\mu}_i$) neste volume do material, a magnetização é definida como sendo o momento magnético resultante por unidade de elemento de volume, descrito pela Equação (1).

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad (1)$$

Quando um material é submetido a um meio magnético, tanto o campo $\vec{H}$ quanto a indução $\vec{B}$ serão influenciados pela magnetização $\vec{M}$ do meio. Para que haja magnetização é necessário que a média dos momentos magnéticos aponte para a mesma direção. Essas três grandezas são relacionadas segundo a Equação (2), onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2)$$

A magnetização e o campo magnético estão relacionados na Equação (3), onde χ_m é a suscetibilidade magnética. Ao relacionar a indução magnética ($\vec{B}$) com o campo magnético ($\vec{H}$) obtém-se a permeabilidade magnética (μ), Equação (4).

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (3)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (4)$$

Das Equações (2), (3) e (4), surge a permeabilidade relativa (μ_r), Equação (5).

$$\mu = \mu_0(1 + \chi_m) \rightarrow \mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}(1 + \chi_m) \quad (5)$$

A suscetibilidade e a permeabilidade magnéticas são parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais. Na presença de um campo magnético externo, os materiais são classificados segundo sua interação e alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos (Jiles, 1998). Esta divisão é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos materiais segundo sua suscetibilidade e permeabilidade magnéticas

Material	μ_r	χ_m
Diamagnético	< 0	< 1
Paramagnético	> 0	> 1
Ferromagnético	>> 0	>> 1
Ferrimagnético	>> 0	>> 1
Antiferromagnético	> 0	> 1

Fonte: Jiles, 1998.

Nos materiais diamagnéticos, os dipolos elementares não são permanentes. Se um campo magnético é aplicado, os elétrons formam dipolos que se opõem ao campo atuante. Assim, ocorre uma repulsão nesses dipolos elementares, pois se estabelece um campo magnético no material no sentido contrário àquele do campo externo (Cullity, 1972; Rezende, 2004; Jiles, 1998).

Os materiais paramagnéticos caracterizam-se pelo fato dos átomos conterem momentos de dipolo magnéticos permanentes. O fenômeno paramagnético ocorre quando os elétrons desemparelhados dos átomos, na presença de um campo externo, passam a produzir um campo magnético próprio resultante do alinhamento dos dipolos elementares atômicos. A tendência dos momentos de dipolo magnéticos de se orientarem na direção do campo encontra na agitação térmica dos átomos uma resistência que se opõe a qualquer tipo de ordem e tenta manter os dipolos atômicos dispostos aleatoriamente (Cullity, 1972; Rezende, 2004; Jiles, 1998).

Paramagnetismo e diamagnetismo dependem somente da temperatura, enquanto ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo dependem das distâncias interatômicas. Com o aumento da temperatura, as distâncias entre as órbitas eletrônicas percorridas pelos elétrons, representadas pelas funções de onda, são reduzidas e podem ser excedidas, ocasionando sua superposição. Dessa forma, as interações entre os dipolos, chamadas de forças de troca, são quebradas. A força de troca é um efeito puramente quântico que ocorre entre elétrons no mesmo átomo, originada pela indistinguibilidade no movimento de elétrons e a exclusão de Pauli (Cullity, 1972; Jiles, 1998). Chama-se Temperatura de Curie a temperatura acima da qual as forças de troca não podem atuar e o ordenamento magnético desaparece, e é referente às substâncias ferro- e ferrimagnéticas. Analogamente, define-se Temperatura de Néel para o caso das substâncias antiferromagnéticas (Cullity, 1972).

Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos possuem momentos de dipolo permanentes. A interação de troca entre os átomos vizinhos provoca nos momentos magnéticos uma orientação antiparalela. Na presença de um campo magnético externo, os dipolos alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de suscetibilidade magnética (Cullity, 1972; Rezende, 2004; Jiles, 1998).

Nos materiais ferrimagnéticos os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de suscetibilidade magnética (Cullity, 1972; Rezende, 2004; Jiles, 1998).

O ferromagnetismo é o ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de um material magnético na mesma direção e sentido do campo externo aplicado. Nos materiais ferromagnéticos existe uma forte interação entre átomos próximos que mantém os seus momentos de dipolo magnético alinhados, mesmo quando o campo magnético externo é removido (Cullity, 1972; Rezende, 2004; Jiles, 1998).

A Figura 1 mostra a orientação dos dipolos para os tipos de materiais magnéticos.

Figura 1 - Tipo de material e a orientação dos dipolos magnéticos em relação ao campo magnético aplicado

Fonte: Knobel, 1992 apud Camilo, 2006.

3.3 Curva de histerese

Os materiais ferromagnéticos não apresentam curva de desmagnetização igual à de magnetização. Esse fenômeno é denominado histerese e pode ser observado no gráfico da Figura 2.

Figura 2 - Curva de histerese magnética

Fonte: Knobel, 1992 apud Camilo, 2006.

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se dizer que a histerese representa as irreversibilidades do processo de magnetização e desmagnetização do material. A área interna da curva é proporcional à energia dissipada sob forma de calor (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

Quando um material ferromagnético é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante $\vec{H}$, ocorre um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos para manter reduzida a energia do sistema. Existem dois mecanismos relevantes que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes que separam os domínios e a rotação dos momentos magnéticos. O primeiro atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Este processo acaba suprimindo as demais paredes dos domínios. Quando este mecanismo não é mais possível, ocorre então a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

Alguns parâmetros importantes podem ser obtidos desta curva como o campo coercivo (H_c), a magnetização remanente ou remanência (M_r) e a magnetização de saturação (M_s).

3.4 Domínios magnéticos e superparamagnetismo

Domínios magnéticos são as regiões de material ferromagnético cujos momentos de dipolo magnético apresentam a mesma orientação (Figura 3A). Essa região faz com que a porção de material ferromagnético possa ser magnetizada até quase a saturação e ainda assim, parecer macroscopicamente desmagnetizada. Isso ocorre porque cada domínio está totalmente magnetizado em uma direção, e os diferentes domínios estão orientados em direções aleatórias (Rezende, 2004).

Sob ação de um campo magnético externo, os domínios de alinhamentos próximos aos do campo tendem a aumentar mediante a tentativa daqueles de alinhamentos distantes. Nesses últimos ocorre também a tendência de mudança dos alinhamentos para direções mais próximas da direção do campo aplicado (Figura 3B). Tudo isso produz uma considerável magnetização no material.

Figura 3 - Região de multidomínios em (A) e alinhamento dos domínios com a aplicação de um campo externo (B)

Fonte: Soares, 2007.

Na Figura 3B, observa-se o processo de alinhamento dos domínios: em (a) o material não está magnetizado e de (b) até (d) ele passa por magnetizações

crescentes. Quando as dimensões do material magnético diminuem a um tamanho limite, a energia para suportar vários domínios é desfavorável, ocorrendo a formação de um monodomínio, o que dá origem a magnetização espontânea.

A formação de monodomínios é a principal causa do efeito superparamagnético em nanopartículas magnéticas. O termo superparamagnetismo foi criado por Bean e Livingston em 1950 (Cullity, 1972).

Em partículas muito pequenas o momento magnético se torna altamente influenciado pela flutuação térmica. Abaixo de um diâmetro crítico, D_c , o efeito térmico é forte suficiente para desmagnetizar espontaneamente os domínios magnéticos e a competição entre as energias térmica e magnética determina se o material está no estado superparamagnético ou se está no estado de bloqueio. Uma das características principais deste fenômeno exibido por nanopartículas é a ausência de magnetização residual e remanência, formando uma curva de magnetização totalmente reversível, ou seja, com histerese nula (Guimarães, 2009).

A direção do momento magnético de cada partícula será determinada pela minimização da energia de anisotropia do sistema, a qual é expressa pelas teorias de Stoner-Wohlfarth, Equação (6), e de Néel-Arrhenius, Equação (7).

$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (6)$$

Onde E_A é a energia de ativação, K é a constante de anisotropia, V é o volume da nanopartícula e θ é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização. Podemos dizer que E_A é uma barreira que separa dois estados de equilíbrio. Para uma determinada temperatura, o valor da energia térmica pode vir a ser comparável ou mesmo maior que a barreira de energia KV (Guimarães, 2009). Nesse caso, a magnetização da partícula não estará mais bloqueada em uma direção e sim apresentará flutuações entre os dois estados de mínima energia de forma muito rápida, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 - Representação da barreira de energia entre dois estados de equilíbrio

Fonte: Knobel, 1992 apud Camilo, 2006.

Em um sistema no estado superparamagnético, as partículas possuem um tempo de relaxação, τ , que caracteriza as flutuações do momento magnético e é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio para outro. Este tempo de relaxação é descrito pela lei de Néel-Arrhenius, Equação (7) (Jiles, 1998):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Estudos mostraram que para materiais superparamagnéticos $\tau_0 \sim 10^{-9}$ s. Substituindo esse valor na Equação (7), tem-se a Equação (8), por meio da qual obtem-se um valor aproximado para o diâmetro crítico das nanopartículas (Jiles, 1998).

$$V_C \approx \frac{21k_B T_B}{K} \quad (8)$$

Para partículas superparamagnéticas, a função de Langevin (Cullity, 1972) descreve a relação entre a magnetização em uma dada temperatura e o campo magnético aplicado. O tamanho da partícula magnética pode ser calculado da curva de magnetização usando a Equação (9).

$$D_{MAG} = \left(\frac{18k_B T \left(\frac{dM}{dH} \right)_0}{\pi \rho M_B M_S} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em Kelvin, $(dM/dH)_0$ é a inclinação na curva de magnetização próxima a origem, ρ é a densidade da partícula, M_S é a magnetização de saturação da partícula e M_B é o valor da magnetização de saturação para o bulk (para a magnetita, $M_B = 92 \text{ emu g}^{-1}$) (Leslie-Pelecky e Rieke, 1996).

3.5 Nanomagnetismo

O nanomagnetismo é o segmento de pesquisa da Física que estuda as propriedades magnéticas de partículas em escala nanométrica. Dentro deste campo de pesquisa, estudam-se as propriedades e aplicações do magnetismo de nanopartículas isoladas, nanofios, filmes finos e multicamadas, e amostras magnéticas volumosas que incorporam partículas nanoscópicas. O comportamento magnético das partículas é, em geral, fortemente dependente das suas dimensões (Guimarães, 2009).

Os fenômenos recentemente observados e atribuídos ao nanomagnetismo tem sua origem no fato que o magnetismo de amostras de tamanho nanométrico apresenta importantes diferenças comparativamente ao magnetismo de amostras macroscópicas. Essas diferenças estão relacionadas ao fato que sistemas nanométricos apresentam a) dimensões comparáveis a comprimentos característicos, por exemplo, o tamanho limite de monodomínios magnéticos; b) quebra de simetria de translação, que resulta em c) sítios com número de coordenação reduzido; e d) maior proporção de átomos superficiais. Outro fator que modifica as propriedades magnéticas das nanopartículas é a própria interação com o meio, uma vez que uma de suas características é a alta área de superfície de contato. Por exemplo, uma nanopartícula entre 3 nm e 10 nm de diâmetro possui aproximadamente 95% de superfície de contato e apenas 5% de núcleo. Essa quantidade de superfície proporciona uma maior interação com as

demais substâncias com as quais essas partículas estão vinculadas (Guimarães, 2009; Lacheisserie et. al., 2005).

O estudo das nanoestruturas magnéticas é um campo multidisciplinar, envolvendo novas técnicas de preparação como a litografia, que permite o controle e organização estrutural em nível atômico.

A aplicação relevante e bem-sucedida do nanomagnetismo tem sido a gravação magnética. Destacam-se na literatura aplicações recentes de destaque nas áreas de biomedicina e ambiental, sobretudo com nanopartículas de magnetita.

3.6 Magnetita

Durante as últimas décadas, a magnetita (Fe_3O_4) tem atraído muita atenção devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em diversos campos, tais como ferrofluidos, ressonância magnética, *drug-delivery*, gravação magnética e adsorventes para tratamento de águas residuárias (Caruso, 2001; Hyeon et al., 2001; Yu, 2002). Considerando o grande número de potenciais aplicações, não é de se surpreender a quantidade de rotas de síntese desenvolvidas até o momento. Entre tais métodos, observam-se diferentes níveis de controle sobre o tamanho, polidispersividade, formato, cristalinidade e outras propriedades. Estas divergências são devido à influência do próprio ambiente experimental sobre a síntese das nanopartículas.

Na literatura reportam-se para a síntese de nanopartículas de magnetita os métodos de precipitação (Massart, 1981), sol-gel (Prakash et al., 2004), solvotérmico (Yan et al., 2008), hidrotérmico (Zhang et al., 2007), irradiação por micro-ondas (Wang et al., 2007) entre outros. Como as propriedades de nanomateriais são muito influenciadas por sua estrutura, tamanho e forma, a preparação de nanopartículas de Fe_3O_4 com diferentes tamanhos e morfologias é de significativa importância. Várias nanoestruturas de magnetita com diferentes morfologias foram sintetizadas com sucesso, incluindo nanotubos (Geng et al., 2008), nanofios (Wang et al., 2004) e nanofilmes (Fan et al., 2007).

Os métodos de síntese da magnetita exploram as diferentes rotas da complexa gama de fases de óxidos de ferro, como apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Rotas de síntese dos óxidos de ferro

Fonte: Schwertmann e Cornell, 2000 – adaptado.

A magnetita faz parte de um conjunto de materiais que devido à sua organização cristalográfica são chamados de ferritas. As ferritas são substâncias compostas por óxidos duplos de ferro e um outro metal. As ferritas magnéticas distribuem-se principalmente dentro de dois grupos cristalográficos diferentes, as cúbicas e as hexagonais.

A estrutura molecular geral das ferritas magnéticas é representada por MFe_2O_4 , onde M é um cátion metálico de valência 2+ e são ditas ter estrutura do tipo espinélio. Espinélio é o mineral $MgAl_2O_4$, no qual os íons de alumínio, (Al^{3+}), ocupam os sítios octaédricos e os íons magnésio, (Mg^{2+}), os sítios tetraédricos. Nas ferritas cúbicas, os íons Fe^{3+} e M^{2+} assumem o lugar do Al^{3+} e do Mg^{2+} , respectivamente (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é $(A)(B)_2O_4$, onde os íons de oxigênio formam uma rede cúbica de face centrada (CFC), apresentada na Figura 6. Os espaços são de dois tipos, um é chamado de sítio tetraédrico ou sítio A, porque nele o cátion está localizado no centro do tetraédrico cujos vértices são ocupados pelos íons de oxigênio. O outro é chamado de sítio octaédrico ou sítio B, porque nele os íons oxigênio circundam o cátion, ocupando os vértices do octaedro (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

As ferritas com estrutura do tipo espinélio podem apresentar algum grau de inversão devido à alta eletronegatividade do oxigênio que promove forte ligações de caráter iônico com os cátions divalentes e trivalentes. Isso depende da distribuição iônica dos cátions, sendo então classificadas como estruturas espinélio normal, $X(Y)_2O_4$ ou $(X^{2+})(Y^{3+}Y^{3+})O_4$, ou espinélio inverso $Y(XY)O_4$ ou $(Y^{3+})(X^{2+}Y^{3+})O_4$ (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

Figura 6 - Representação de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada

Fonte: Camilo, 2006.

Na estrutura espinélio normal, os oito cátions divalentes X^{2+} ocupam 8 sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes Y^{3+} ocupam os 16 sítios octaédricos (B), dando origem a uma célula unitária de fórmula $A_8B_{16}O_{32}$. Na estrutura espinélio inversa, oito dos 16 cátions trivalentes Y^{3+} ocupam 8 sítios tetraédricos (A) e os 8 cátions divalentes X^{2+} e 8 cátions trivalentes Y^{3+} restantes ocupam os sítios

octaédricos (B), resultando na célula unitária de fórmula $(Y_8^{3+})(X_8^{2+}Y_8^{3+})O_{32}$. Estes arranjos são mostrados na Figura 7 (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

Figura 7 - Estrutura cristalina de uma célula unitária CFC do tipo espinélio

Fonte: Camilo, 2006.

Assim, a magnetita, ou ferrita de ferro, é um óxido formado por íons de ferro de valências 2+ e 3+. É um minério de ferro conhecido como ímã natural encontrado em depósitos de ferro e um dos mais usados para a obtenção de ferro e aço. Ela possui cristalografia cúbica de face centrada (CFC) do tipo espinélio inverso. Sua massa específica é de $5,2 \text{ kg m}^{-3}$, dureza de 5,5 a 6 e seu ponto de fusão é de 1597°C . A temperatura de Curie para este material é 850 K (Cullity, 1972).

Segundo Chowdhury e Yanful (2010), medições de potencial zeta da magnetita informaram sua carga superficial e sua influência na ligação com outras espécies. Abaixo do valor de pH 6,8 a magnetita apresenta superfície carregada positivamente, e acima desse valor ela torna-se negativa. Assim, o ponto isoelétrico da magnetita está em pH 6,8, enquanto o pH de carga zero para a maghemita, fase

cristalograficamente semelhante à magnetita, é 7,5. Estas informações comprovam o caráter anfótero da magnetita, ou seja, ela pode se ligar tanto a espécies carregadas negativa ou positivamente por atração eletrostática dependendo do pH do meio.

A Figura 8 mostra um exemplo de como a magnetita é encontrada na natureza.

Figura 8 - Cristais de magnetita

Fonte: Crystal information encyclopedia ¹

Dentre os métodos de síntese citados, o método da precipitação é amplamente utilizado devido às boas características do produto final e facilidade de aplicação do método. O processo é simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em meio aquoso seguido de precipitação com hidróxido. Iniciado o método, dois processos regem a formação dos precipitados: a nucleação e o crescimento dos cristais. As propriedades físico-químicas das partículas formadas estão intimamente ligadas à relação desses dois processos (Auzans et al., 1999). O método da precipitação para formação de ferritas foi popularizado por Massart (1981) e adaptado desde então em virtude das novas tecnologias e necessidades de aplicação. No método original, sais de cloreto de ferro (FeCl_2 e FeCl_3) são colocados em contato sob alta agitação para adição do agente precipitante. Após o contato, o sistema é deixado à temperatura ambiente para completar a reação da

¹ <https://crystal-information.com/encyclopedia/magnetite-lodestone-properties-and-meaning/>

magnetita. Apesar de simples, este processo necessita de um tempo relativamente longo para a reação ser completada.

Dado o caráter magnético e a própria estrutura que favorece a adsorção superficial, pode-se utilizar a magnetita como um agente adsorvedor para remover íons metálicos em solução. Após um contato rápido, metais podem ser adsorvidos à superfície da magnetita e separados da solução com a aproximação de um gradiente magnético, combinando duas técnicas simples de separação, magnética e adsorção, que ademais a simplicidade do manuseio e não dependência de tecnologias sofisticadas de preparo, são sustentáveis, já que podem ser reutilizadas submetendo o material a um simples e rápido processo de dessorção (Williams, 1981; Ladeira e Moraes, 2005).

3.7 Irradiação de micro-ondas

As micro-ondas apresentam frequências na faixa de 30 a 0,3 GHz, propagando com comprimentos de onda entre 0,001 e 1 m. As frequências mais comumente utilizadas para uso doméstico e industrial para fins de aquecimento são de 915 MHz e 2,45 GHz. Estas frequências correspondem à profundidade de penetração significativa dentro a maior parte dos materiais e, por conseguinte, são adequados para a maioria das aplicações em laboratório (Chandrasekaran et al., 2012). As micro-ondas são geradas por uma válvula chamada magnetron.

O aquecimento por micro-ondas é causado pela capacidade de o material absorver a energia eletromagnética de alta frequência e convertê-la em calor. O aquecimento por micro-ondas é devido à polarização das moléculas que são permanentemente polarizadas devido à ligação química, e sofrem realinhamento na presença de campo elétrico de alta frequência (Clark, Frank e Sutton, 1993).

Micro-ondas obedecem às leis da óptica. Elas são transmitidas, refletidas ou absorvidas dependendo da natureza dos materiais. Os materiais podem ser classificados em três tipos com base em sua interação com as micro-ondas: condutores elétricos ou opacos, onde as micro-ondas são refletidas e não penetram no material; transparentes ou materiais de baixa perda dielétrica, nos quais as micro-ondas não são nem refletidas nem absorvidas, mas são transmitidas

através do material com pouca atenuação; e absorventes ou materiais com alta perda dielétrica, os quais absorvem a energia de micro-ondas de acordo com o fator de perda dielétrica e as convertem em calor (Clark e Sutton, 1999).

Os fatores que afetam o aquecimento via irradiação de micro-ondas e a distribuição de calor são as propriedades dielétricas, profundidade de penetração, frequência de operação, modo de operação, a colocação no interior do forno, e geometria do forno.

Neste trabalho, a atenção foi concentrada apenas sobre as aplicações térmicas da irradiação de micro-ondas durante a síntese do material e não sua influência sobre as propriedades físico-químicas.

Em comparação com métodos de aquecimento convencionais, o aquecimento via micro-ondas tem a vantagem de ser uniforme, rápido e volumétrico, uma vez que a energia eletromagnética é depositada no material por interações moleculares. Porém, alguns materiais não são facilmente aquecidos pela incidência de micro-ondas. O poder de absorção por unidade de volume do material é expresso pela Equação (10) (Clark e Sutton, 1999).

$$P = 2\pi f \varepsilon E^2 = \sigma E^2 \quad (10)$$

Onde P é o poder de absorção por volume, f é a frequência, ε é a permissividade do material, E é a intensidade do campo elétrico e σ é a condutância do material. O poder de absorção está diretamente relacionado à eficiência do aquecimento, e decresce a $1/\varepsilon$ do valor da profundidade de penetração, dada pela Equação (11), onde ε_0 é a constante dielétrica do espaço e π é a permeabilidade do material.

$$d_p = \frac{c \varepsilon_0}{2\pi f \varepsilon} = \frac{1}{(\pi f \mu \sigma)^{1/2}} \quad (11)$$

O poder de absorção depende das características do material, pois a profundidade de penetração das micro-ondas no material é inversamente proporcional a sua condutividade. Para o aquecimento via micro-ondas, a condutividade do material não deve ser muito pequena e as suas dimensões não devem exceder a profundidade de penetração. Um material que tenha alta

condutividade, ou seja, é um material condutor, tem uma profundidade de penetração pequena e reflete as micro-ondas que incidem em sua superfície. Da mesma forma, um material isolante é transparente às micro-ondas. Já materiais com valores de condutividade razoáveis, absorvem as micro-ondas e são aquecidos facilmente (Hong et al., 2003).

3.8 Radioisótopos: ^{99m}Tc e ^{99}Mo

Os radioisótopos desempenham um papel importante na utilização pacífica da energia atômica. Radiofármacos são substâncias que por sua forma farmacêutica, quantidade e qualidade de radiação podem ser utilizados no diagnóstico e tratamento de disfunções biológicas. Eles são moléculas ligadas a elementos radioativos em concentrações intituladas traçadores, constituindo, dessa forma, fármacos radioativos que são utilizados em uma especialidade médica denominada medicina nuclear (Marques, 2001).

O tecnécio (Tc) é um metal de transição situado no grupo 7 da tabela periódica e possui número atômico 43. Ele não ocorre naturalmente, tendo sido descoberto por Perrier e Ségre, em 1937, por meios artificiais. Apresenta propriedades tanto ácidas como básicas. Seu ponto de fusão é de 2.200°C e seu ponto de ebulição 4.877°C . É encontrado em nove estados de oxidação, variando de -1 a +7. O tecnécio possui 21 isótopos, os quais apresentam números de massa que variam entre 90 e 110, e tempos de meia-vida ($T_{1/2}$) que variam entre 0,86 s e $2,6 \cdot 10^6$ anos. O isótopo ^{99m}Tc é o que apresenta as melhores propriedades físicas e químicas para aplicação em medicina nuclear (Banerjee et al., 2001).

O isótopo metaestável do tecnécio (^{99m}Tc) é o radioisótopo mais utilizado em diagnósticos por imagem em medicina nuclear e é um produto do decaimento do molibdênio (^{99}Mo) (Sameh e Hans, 1987). O ^{99m}Tc tem ampla utilização devido às suas propriedades físicas e radioquímicas ideais, como tempo de meia vida curto, de aproximadamente seis horas; decaimento por radiação não particulada pura de baixa energia, 140 keV, e possibilidade de atingir vários estados de oxidação e coordenação, possibilitando formação de diferentes radiofármacos (Marques, 2001). Essas características tornam a inspeção médica mais eficiente e

com menor exposição do paciente a procedimentos invasivos. A Figura 9 apresenta o diagrama de formação do ^{99m}Tc mediante decaimento por emissão β^- do ^{99}Mo .

Figura 9 - Diagrama do decaimento do ^{99}Mo para ^{99m}Tc

Fonte: Marques, 2013.

O tempo de meia vida do isótopo pai, ^{99}Mo , é relativamente curto, 66 h, e a probabilidade de formação do ^{99m}Tc é muito superior ao do isótopo ^{99}Tc . O ^{99}Tc por sua vez decai para o ^{99}Ru por emissão β^- .

Os isótopos do molibdênio e suas propriedades de decaimento são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Isótopos do Mo

Símbolo	% Natural	Massa (g)	Meia vida	Decaimento
⁹⁰ Mo	0	89,9139	5,7 horas	CE*
⁹¹ Mo	0	90,9118	15,5 meses	CE
⁹² Mo	14,84	91,9068	Estável	-
⁹³ Mo	0	92,9068	3,5·10 ³ anos	CE
⁹⁴ Mo	9,25	93,9051	Estável	-
⁹⁵ Mo	15,92	94,9058	Estável	-
⁹⁶ Mo	16,68	95,9047	Estável	-
⁹⁷ Mo	9,55	96,9060	Estável	-
⁹⁸ Mo	24,13	97,9054	Estável	-
⁹⁹ Mo	0	98,9077	2,7 dias	β-
¹⁰⁰ Mo	9,63	99,9075	Estável	

*CE = captura eletrônica

Fonte: Atomic Mass Data Center, 2003.

O Mo exibe espécies iônicas com estados de oxidação desde +2 até +6, com predominância dos estados Mo(IV) e Mo(VI) (Malinovsky et al., 2005). A Figura 10 (Olazabal et al., 1992) mostra os oxoânions de Mo(IV) e Mo(VI) que podem ocorrer tanto como espécies catiônica (MoO_2^{2+} , $MoO_2(OH)^+$, MoO_2Cl^+ , MoO^{3+}) quanto aniônica (MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$, $MoO_2(OH)_3^-$), dependendo da acidez da solução e do ânion do ácido ou da base adicionada. O estado iônico do molibdênio é fortemente afetado não somente pelo pH da solução, mas também pela sua própria concentração (Ivanov et al., 2002).

O ⁹⁹Mo pode ser produzido por irradiação em reator, segundo a reação $^{98}Mo(n, \gamma)^{99}Mo$, pela reação de fissão do ²³⁵U, $^{235}U(n, f)^{99}Mo$, ou por radiação ciclotron. A atividade específica (atividade de ⁹⁹Mo por grama de Mo) do ⁹⁹Mo desse último processo é muito inferior àquela obtida em reator. A irradiação de Mo natural em um reator produz ⁹⁹Mo com baixa atividade específica, o que compromete o desempenho dos radiofármacos. Por outro lado, a fissão de ²³⁵U tem a grande vantagem de produzir ⁹⁹Mo com elevada atividade específica, uma característica ideal para a preparação dos geradores de ^{99m}Tc. Nesse processo, os alvos de U

são dissolvidos por uma base ou ácido e a solução obtida é submetida às etapas de separação e purificação de ^{99}Mo dos demais produtos de fissão. Até o momento, todo ^{99}Mo utilizado no Brasil para produção de geradores é importado (Machado, 2012).

Figura 10 - Distribuição das espécies de molibdênio em função do pH ($[\text{MoO}_4^{2-}] = 21,20 \text{ mmol L}^{-1}$)

Fonte: Olazabal et al., 1992.

3.9 Equilíbrio transiente e secular

Em um sistema de gerador, o isótopo pai (símbolo 1), de constante de decaimento λ_1 , decai para o isótopo filho (símbolo 2), de constante de decaimento λ_2 , que por sua vez decai para o isótopo estável. O sistema pode ser representado por $1 \xrightarrow{\lambda_1} 2 \xrightarrow{\lambda_2} 3$.

Se o número de núcleos do isótopo 1, 2 e 3 são N_1 , N_2 e N_3 , respectivamente, as taxas de decaimento podem ser dadas pelas Equações (12), (13) e (14) (Pessoa et al., 1998).

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (12)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (13)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = +\lambda_2 N_2 \quad (14)$$

As soluções dessas equações de decaimento são calculadas considerando a solução geral para equações não-homogêneas e colocando condições de contorno $N_2 = N_3 = 0$ em $t = 0$, onde t é o tempo. Assim, as soluções são apresentadas nas Equações (15), (16) e (17) (Pessoa, 1998).

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (15)$$

$$N_2 = \frac{N_1^0 \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (16)$$

$$N_3 = \frac{N_1^0 \lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\frac{1 - e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1} - \frac{1 - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2} \right] \quad (17)$$

A relação entre a atividade (desintegrações por segundo) e o número de átomos radioativos é dada por $A = \lambda N$. Aplicando esta relação para as Equações (16) e (17), tem-se a expressão da atividade em função do tempo, Equações (18) e (19) (Pessoa, 1998).

$$A_1 = \lambda_1 N_1 = A_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (18)$$

$$A_2 = A_1^0 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (19)$$

A meia-vida ($T_{1/2}$) de um radioisótopo é o intervalo de tempo necessário para que o número de átomos radioativos seja reduzido à metade. Ou seja, quando $t = T_{1/2} \rightarrow N = N_0/2$. Assim, a Equação (20) expressa a constante de decaimento em função do tempo de meia-vida (Pessoa, 1998).

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (20)$$

Em um sistema de gerador onde a meia-vida do pai é muito maior que a meia-vida do filho, isto é $T_1 \gg T_2$ ou $\lambda_1 \ll \lambda_2$, tem-se o exemplo de equilíbrio secular. A atividade do radioisótopo filho Equação (19) se reduz a Equação (21).

$$A_2 = A_1^0 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (21)$$

No equilíbrio secular a atividade do filho, A_2 , é igual à atividade do pai, A_1 , reduzindo a Equação (21) a Equação (22).

$$A_2 = A_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (22)$$

Se no sistema gerador a meia-vida do pai é maior, mas não significativamente maior do que a do filho, ou seja, $T_1 > T_2$ ou $\lambda_1 < \lambda_2$, a atividade do isótopo filho atinge o equilíbrio transiente com o pai, Equação (23).

$$A_2 = A_1^0 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t} \quad (23)$$

Quando o equilíbrio é alcançado, a razão da atividade do filho para o pai permanece fixa, Equação (24).

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{T_{1/2}^2}{T_{1/2}^2 - T_{1/2}^1} \quad (24)$$

3.10 Geradores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

O gerador de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ pode ser produzido por três métodos químicos: cromatográfico, sublimação e extração por solventes. O procedimento mais utilizado é o cromatográfico, pois é aquele que apresenta melhor custo benefício.

A produção de radionuclídeos em um gerador deve atender um requisito básico de que o radionuclídeo pai tenha uma meia-vida mais longa que a do radionuclídeo filho, o que é o caso do gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, pois o ^{99}Mo tem uma meia-vida de 66 horas e o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ com meia-vida de 6 horas. O equilíbrio transiente entre nuclídeo-pai (^{99}Mo) e nuclídeo-filho ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) é atingido em aproximadamente 4 meias-vidas (24 horas) (Saha, 1998; Welch e Redvanty, 2003).

Por meio do sistema gerador de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, o elemento tecnécio-99m pode ser facilmente disponibilizado em hospitais e clínicas de medicina nuclear. O gerador é um sistema fechado, composto por uma coluna cromatográfica de óxido de alumínio (Al_2O_3), na qual é depositada uma atividade conhecida de ^{99}Mo . O ^{99}Mo desintegra-se na coluna e origina o $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Por possuírem diferentes propriedades químicas, o nuclídeo filho pode ser separado do radionuclídeo pai por meio de eluição com um solvente apropriado. Fazendo-se passar através da coluna uma solução salina estéril (solução NaCl 0,9%), coleta-se no eluente somente o tecnécio-99m na forma de pertecnetato de sódio ($\text{Na}^+\text{TcO}_4^-$), enquanto o ^{99}Mo permanece adsorvido à coluna de alumina (Saha, 1998; Welch e Redvanty, 2003).

Após um período de crescimento ideal (aproximadamente 24 h), o gerador pode ser novamente eluído com rendimento teórico máximo de tecnécio-99m. A vida útil de um gerador pode variar de uma semana a 15 dias, dependendo da atividade inicial de ^{99}Mo . A cada dia, uma atividade menor de tecnécio-99m é eluída devido ao próprio decaimento do elemento pai (Saha, 1998; Welch e Redvanty, 2003).

O IPEN, sob supervisão da CNEN, é responsável pela produção nacional dos geradores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Figura 11) e pelas pesquisas na área de radioisótopos voltados à aplicação em medicina. Para tanto, estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de se chegar a um produto final estável e de alta qualidade. Ademais, é importante que processos de produção inovadores sejam criados para reduzir custos.

Figura 11 - Kit do gerador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ desenvolvidos no IPEN

Fonte: IPEN, 2013.

3.11 Crise do fornecimento de ^{99}Mo

A falta de investimentos em reatores produtores de ^{99}Mo culminou na crise do fornecimento mundial em 2009. Um exemplo são os reatores *National Research Universal* (NRU) e *High Flux Reactor* (HFR), no Canadá e Holanda, respectivamente, principais fornecedores mundiais de Mo, que cessaram temporariamente suas produções por problemas técnicos e licenciamento.

Segundo dados da Associação Brasileira de Energia Nuclear (Dantas, 2014), o Brasil conta com 360 clínicas de diagnóstico e hospitais de medicina nuclear que atendem a aproximadamente 1,8 milhão pacientes/ano. O Brasil ocupa a 25ª posição no ranking de quantidade de procedimentos de medicina nuclear, fato esse que pode ser justificado, sobretudo, pela dependência quase que total da importação do ^{99}Mo .

Tentando reagir a esta situação e minimizar os efeitos de futuras crises, o Brasil, por meio do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, vem investindo na construção de um reator de pesquisa de alta tecnologia para suprir a demanda nacional de Mo, I e outros radioisótopos, além de pesquisas com elemento combustível e aceleradores. Este empreendimento foi intitulado Reator Multipropósito Brasileiro - RMB (Machado, 2012).

3.12 Empreendimento Reator Multipropósito Brasileiro - RMB

O RMB terá entre 20 e 30 megawatts de potência e será o maior reator de pesquisas do país, tendo a capacidade de atender a toda a demanda nacional do radioisótopo ^{99}Mo . O reator de pesquisa terá um fluxo de nêutrons da ordem de $2 \cdot 10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e será operado com urânio de baixo enriquecimento (LEU - *low enriched uranium*). O custo da implantação foi orçado em R\$ 850 milhões, com vida útil de operação estimada em 50 anos. O instituto onde o reator será construído contará com 150 pessoas, em uma área de 1,2 milhões de m^2 (a título de exemplo, o IPEN possui 500.000 m^2), no distrito de Iperó/SP, em uma região próxima à base da Marinha do Brasil. Estima-se que a produção terá um rendimento de R\$ 16 milhões/ano (IPEN, 2010 e 2011; Brasil Nuclear, 2013).

O reator brasileiro, por ser multipropósito, também contemplará outras áreas estratégicas que vão desde o teste de materiais para a construção de reatores de potência ou de propulsão nuclear, até a produção de fontes radioativas para a saúde, indústria, agricultura e meio ambiente (Brasil Nuclear, 2013).

Uma breve inspeção no gráfico da Figura 12, referente à formação dos produtos de fissão do U produzidos em reator, mostra que o ^{99}Mo e o ^{131}I ocupam posições de grande probabilidade de formação, justificando, assim, o investimento em tais radioisótopos.

Figura 12 - Probabilidade de formação dos produtos de fissão em função do número de massa

Fonte: Junior, 2011 – adaptado.

A relevância do RMB se torna ainda maior ao se levar em consideração que o reator IEA-R1 do IPEN, o principal do país, tem mais de cinquenta anos de operação e uma vida útil restante de menos de 10 anos. Se não houver outro reator para substituí-lo, atividades importantes deixarão de ser feitas no Brasil (Brasil Nuclear, 2013).

As etapas de tecnologia de produção de ^{99}Mo que estão em estudo no empreendimento RMB são apresentadas no fluxograma da Figura 13 (Osso, 2011).

O projeto do RMB será baseado no reator de piscina aberta OPAL (*Open Pool Australian Lightwater reactor*). O reator OPAL é um reator de 20 megawatts que foi inaugurado oficialmente 2007 na *Australian Nuclear Science and Technology Organization* (ANSTO) em Lucas Heights, localizado no sul de Sydney, Austrália. A Figura 14 mostra uma visão da planta do reator OPAL e de seu núcleo.

Figura 13 - Etapas simplificadas do processo de separação de ^{99}Mo no RMB

Fonte: Osso, 2011 – adaptado.

Figura 14 - Vista frontal do edifício do reator OPAL, Lucas Heights, Austrália (A) e piscina do núcleo do reator (B)

(A)

(B)

Fonte: INVAP, 2014.

O Reator OPAL na Austrália foi desenvolvido e construído pela INVAP, empresa fundada em 1976 e vinculada à Comissão de Energia Atômica da Argentina (CNEA). A INVAP é especializada no fornecimento de instalações nucleares de alto desempenho, desde a pesquisa e desenvolvimento para a implementação do projeto e comissionamento.

Dentre os processos de dissolução alcalina existentes, o projeto RMB estuda os processos ROMOL-99 (Rossendorf Molybdenum-99) e o processo argentino da CNEA. Ainda não foi definido o processo a ser utilizado. Os dois processos utilizam a dissolução alcalina dos alvos com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 3 mol L^{-1} . No processo ROMOL-99 é adicionado NO_3^- na dissolução para reduzir a liberação de gases H_2 .

3.12.1 Processo ROMOL-99

O processo de separação de ^{99}Mo chamado ROMOL-99 foi desenvolvido pelo instituto Nuclear Rossendorf, na Alemanha, e foi resultado de aprimoramentos do seu antecessor, o processo AMOR (Anlage zur Mo Production Rossendorf) (Muenze et al., 2013). Os princípios básicos desse processo são:

- a) A dissolução dos alvos $\text{UAl}_x\text{-Al}$ deverá ser realizada numa mistura de $\text{NaOH}/\text{NaNO}_3$ sem geração de H_2 , sob condições de pressão negativa.
- b) O Xe será preso criogenicamente depois de passar por tratamento de gás (*off gas*).
- c) A NH_3 gerada no processo de dissolução deverá ser separada antes da separação Mo.
- d) O iodo radioativo deve ser separado previamente ao processo de separação do ^{99}Mo por uma coluna de alumina/Ag.
- e) Durante a dissolução é gerado nitrito, o qual deve ser eliminado antes da separação do ^{99}Mo .
- f) Acidificação da solução de dissolução para adsorção de ^{99}Mo na coluna de alumina.

A Figura 15 mostra o esquema do processo ROMOL-99.

Figura 15 - Etapas do processo ROMOL-99 para separação de ^{99}Mo

Fonte: Muenze et al., 2013.

3.12.2 Processo Argentino - CNEA

A Argentina foi o primeiro país a produzir ^{99}Mo a partir de alvos LEU. A dissolução dos alvos é realizada com solução de NaOH. A partir de 2005, o Iodo-131, outro radioisótopo de grande importância para a medicina nuclear, foi recuperado como subproduto do processo de produção de ^{99}Mo (Cristini et al., 2002). Um esquema simplificado do processo argentino de separação e purificação de ^{99}Mo é ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Etapas de separação do ^{99}Mo do processo argentino da CNEA

Fonte: Cristini et al., 2002 – adaptado.

Na Figura 16 destacou-se a etapa cujas nanopartículas de magnetita podem ser inseridas no processo de purificação do ^{99}Mo de fissão.

3.13 Adsorção

A adsorção é um mecanismo de ordem físico-química onde ocorre a transferência de um constituinte de uma fase líquida ou gasosa para a fase sólida de um sistema. A fase sólida é comumente chamada adsorvente, e a fase que se liga à ela é chamada de adsorbato. Quando ocorre a liberação dos componentes adsorvidos o processo é chamado de dessorção.

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre a superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (Ciola, 1981).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade (Ruthven, 1984).

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o ΔG^0 é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, o ΔS é menor do que zero. Como $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (Ruthven, 1984).

Um adsorvente considerado excelente para aplicações reais deve ser composto por partículas com grande área superficial, alta densidade de sítios de ligação livres, não ser tóxico, fácil e rápido processamento, capacidade de complexação com outros materiais e possibilidade de reutilização.

A técnica de adsorção vem sendo amplamente utilizada devido à facilidade de aplicação dos processos e baixo custo de produção. Processos de

separação costumam ser demorados, caros e dispendiosos, dessa forma, a aplicação de novos métodos ou técnicas alternativas tornaram-se a resposta para solução dessas questões.

A reação de adsorção pode ser representada por $A + B \rightarrow AB$, onde o adsorbato é representado pela letra A, o adsorvente pela letra B e o produto AB é o complexo formado pela ligação do adsorbato ao adsorvente. O complexo formado após a reação é mantido pela ação das ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals.

Basicamente, ao se aproximarem da superfície do adsorvente, as moléculas do adsorbato sofrem a ação da força residual resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície do adsorbato criando um campo de forças que atrai e prende as moléculas da fase móvel. Uma vez conectada ao adsorvente, não levando em consideração fatores externos do meio, o adsorbato permanece ligado devido à relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das moléculas vizinhas.

Wo et al. (1989), estudando a adsorção por meio de modelos cinéticos, descreveram a adsorção segundo dois aspectos de ligação: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física é rápida e reversível. O adsorbato encontra-se ligado à superfície somente por forças de Van der Waals que embora possuam longo alcance, são fracas. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos. O aumento da temperatura produz notável redução na quantidade adsorvida (Chagas et al., 1999). Já a adsorção química envolve uma reação química entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente por meio das valências livres destas moléculas, que tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máxima com o adsorvente (Faust e Aly, 1987).

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares heterogêneas ao redor do adsorvente, enquanto que na adsorção química é formada uma única camada molecular (Bruch et al., 1997).

Na literatura, diversos artigos reportam a aplicação da nanomagnetita como material adsorvente para íons metálicos (Cheha et al., 2007; Chowdhury et al., 2010). Além de ser aplicada diretamente em soluções contendo íons metálicos, a nanomagnetita pode ser incorporada em resíduos de biomassa formando um

compósito eficaz e economicamente viável resultando em um produto que antes iria ser descartado passando a ter valor agregado. Este sistema pode ser aplicado no tratamento de águas residuárias para remoção de íons metálicos e compostos orgânicos. Vários estudos de nanomagnetita incorporada em diversos resíduos de biomassa foram realizados por grupo de pesquisa do IPEN, como cascas de banana (Boniolo e Yamaura, 2008), quitosana (Stopa e Yamaura, 2012), fibras de coco (Monteiro e Yamaura, 2008) e bagaço de cana-de-açúcar (Yamamura et al., 2007), cuja potencialidade como adsorventes foi constatado.

3.14 Modelos de isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas de equilíbrio. O procedimento experimental é simples: coloca-se por um determinado tempo de contato a solução contendo a espécie a ser adsorvida com diferentes massas de adsorvente até o equilíbrio ser atingido. Após a separação do sobrenadante, obtém-se a concentração de equilíbrio da solução, C_e , em mg L^{-1} , e a quantidade de material adsorvido, q_{eq} , em mg g^{-1} . Os gráficos assim obtidos são as isotermas de equilíbrio de adsorção e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 17. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (McCabe, 1993).

Figura 17 - Tipos de isotermas

Fonte: McCabe, 1993 – adaptado.

As isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração do adsorbato. As mais utilizadas no estudo da adsorção são as isotermas de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Atkins, 2008).

Neste trabalho, estudaram-se os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

3.14.1 Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir assume que a ordem de grandeza das forças que atuam na adsorção são similares àsquelas que envolvem a combinação química. O modelo considera que a) as moléculas são adsorvidas e aderem-se à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados com adsorção em monocamada, formando uma superfície homogênea; b) cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida; e c) energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas. O modelo é descrito pela Equação (25).

$$q_{eq} = \frac{QK_L \cdot C_{eq}}{(1 + K_L \cdot C_{eq})} \quad (25)$$

Onde K_L é a constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção e Q (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção. A Equação (25) pode ser rearranjada para uma Equação linear (26).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (26)$$

Onde C_{eq} (mg L^{-1}) é a concentração no sobrenadante e q_{eq} (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente. As constantes Q (mg g^{-1}) e K_L (L mg^{-1}) podem ser determinadas pela inclinação e o coeficiente linear da Equação (26).

Se o modelo de Langmuir melhor descrever o comportamento de adsorção, isso indica a formação de uma monocamada com forte atração intermolecular na camada adsorvida e o soluto é acumulado na interface (Atkins, 2008).

3.14.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de adsorção de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e pode ser expresso pela Equação (27).

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (27)$$

Onde C_{eq} (mg L^{-1}) é a concentração no sobrenadante e q_{eq} (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente. A sua forma linearizada é descrita pela Equação (28).

$$\log(q_{eq}) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (28)$$

Onde K_F ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{L mg}^{-1}$) e $1/n$ são as constantes de Freundlich e são indicadores da capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. O valor de $n > 1$ indica um processo de adsorção favorável.

Se o modelo de Freundlich melhor descrever o perfil de adsorção do adsorvente, é indicada a formação de camadas múltiplas e heterogêneas na superfície do material adsorvedor (Atkins, 2008).

3.14.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich, também conhecida como a equação de Sip, é um versátil modelo que pode simular comportamentos tanto do modelo de Langmuir quanto de Freundlich, ou seja, ele considera distribuições homogêneas e heterogêneas de adsorbato em concentrações baixas e altas (Jeppu e Prabhakar, 2012; Turiel, 2003). O modelo de Langmuir-Freundlich é apresentado na Equação (29).

$$q = \frac{Q_m (K_a C_{eq})^n}{(K_a C_{eq})^n + 1} \quad (29)$$

Onde C_{eq} (mg L^{-1}), é a concentração do adsorbato no equilíbrio, Q_m (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção do sistema, q (mg g^{-1}) quantidade de material adsorvido, K_a (L mg^{-1}) é a constante de afinidade e n é o índice de heterogeneidade.

3.14.4 Projeto do processo de adsorção de um único estágio

As isotermas de adsorção podem ser utilizadas para prever o perfil de sistemas de adsorção de processo descontínuo de um estágio único (Özdemir, 2006). A Figura 18 apresenta o diagrama esquemático do modelo.

Figura 18 - Modelo de adsorção de estágio único

Fonte: Özdemir, 2006 – adaptado.

O modelo assume que após o processo de adsorção no equilíbrio, a quantidade de adsorbato aderido no adsorvente passa de $q_0 = 0$ para q_e e que o balanço de massa é calculado pela Equação (30).

$$V(C_0 - C_e) = M(q_e - q_0) = Mq_e \quad (30)$$

No qual M (g) é a massa de adsorvente, V (L) é o volume da solução, q_0 e q_e (mg g⁻¹) são as quantidades adsorvidas antes e após o contato, respectivamente, C_0 e C_e (mg g⁻¹) são as concentrações do adsorbato antes e após o contato, respectivamente, e K_L (L mg⁻¹) é a constante de Langmuir.

Assim, substituindo a Equação (30) na Equação (26) do modelo de isoterma de Langmuir, tem-se a Equação (31).

$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{C_0 - C_e}{\left(\frac{QK_L C_e}{1 + K_L C_e}\right)} \quad (31)$$

3.15 Parâmetros termodinâmicos

A termodinâmica estuda as relações entre calor, temperatura, trabalho e energia. Qualquer sistema físico que seja capaz ou não de trocar energia e matéria com o ambiente tende a um estado de equilíbrio, que pode ser descrito pelas suas propriedades, como pressão, temperatura ou composição química. A termodinâmica descreve matematicamente essas mudanças e prevê as condições de equilíbrio do sistema (Atkins, 2001).

O estudo das propriedades termodinâmicas do sistema fornece informações sobre a mudança de energia que está associada com o processo de adsorção. Alguns parâmetros termodinâmicos relacionados à interação entre adsorvente e adsorbato são a energia livre de Gibbs (ΔG^0 , em J), a entalpia (ΔH^0 , J) e a entropia (ΔS^0 , em J K⁻¹), representados pelas Equações (32) e (33).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln(K) \quad (32)$$

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (33)$$

Nas Equações (32) e (33), R é a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹mol⁻¹), T é a temperatura (K) e K é a constante de adsorção calculada por $K = q_e/C_e$.

Em sistemas onde o $\Delta G^0 > 0$, ocorre absorção de energia pela reação, por isso não são transformações espontâneas. Quando $\Delta G^0 < 0$, significa que ocorre liberação de energia, ou seja, são espontâneos.

A Equação (33) é conhecida como equação de Van't Hoff. Analisando os valores de entalpia, tem-se: se $\Delta H^0 > 0$: a constante de adsorção (K) aumenta com o aumento da temperatura e diminui com a redução de temperatura. Reações endotérmicas são deslocadas na direção dos produtos quando se eleva a temperatura. Se $\Delta H^0 < 0$, com o aumento da temperatura há redução do valor da constante de adsorção. Reações exotérmicas variam na direção dos reagentes quando a temperatura é elevada (Atkins, 2001).

3.16 Cinética química

estudo da cinética química trata das velocidades e dos mecanismos das reações químicas. Enquanto a termodinâmica estuda a direção e extensão de uma transformação química, a cinética tem por objetivo determinar o tempo em que as reações ocorrem por meio da constante e da lei de velocidade. As reações químicas ocorrem mediante colisões moleculares entre as espécies reagentes, sendo essas proporcionais à suas concentrações no meio reacional (Souza, 2008).

A velocidade de uma reação é determinada pelas propriedades e concentrações dos reagentes envolvidos na reação e é influenciada principalmente pela temperatura. Alguns fatores como as concentrações de outras espécies ou da área de superfície também podem interferir na velocidade de uma reação. Leis de velocidade são equações diferenciais porque a velocidade de uma reação química é a velocidade de variação de desenvolvimento da reação com o tempo.

As leis de velocidade podem ser divididas segundo a ordem das reações. Reações de ordem zero são aquelas quando a velocidade da reação química é independente da concentração do reagente. Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente e reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes (Atkins, 2001).

Com relação aos modelos cinéticos empregados para descrever processos de adsorção de metais, normalmente é incorreto se utilizar modelos cinéticos simples como equações de primeira ou de segunda ordem para representar a adsorção em superfícies pouco homogêneas devido ao fato de os fenômenos de transporte e as reações químicas nessas superfícies serem experimentalmente inseparáveis. Sendo assim, para estes casos são utilizadas equações de velocidade como as de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem, por meio das quais normalmente se verifica a melhor correlação de dados experimentais (Ho e McKay, 1999).

3.17 Modelos cinéticos

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção como transferência de massa na solução e reação química, vários modelos cinéticos foram desenvolvidos para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção.

Os modelos largamente utilizados como os de primeira e segunda ordem costumam ser limitados quando se têm as concentrações iniciais do soluto a ser adsorvido muito baixa ou muito alta (Azizian, 2004). Por este motivo, novas modelagens de modelos cinéticos foram sugeridas para estudar tais processos, como exemplo podem ser citados os modelos pseudo-primeira e segunda ordens, que são baseados na capacidade de adsorção dos solutos.

Segundo Azizian (2004), a variação nos valores da concentração do soluto a ser adsorvido é o fator que indica qual melhor modelo se aplica a cada processo de adsorção. Uma mesma reação química pode adaptar-se a diferentes modelos de ordem de reação de acordo com a variação das concentrações iniciais das espécies em questão.

No estudo da adsorção de Mo pelas nanopartículas de magnetita foram estudados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.17.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira foi idealizado por Lagergren (1898), assumindo que a velocidade de adsorção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos. O modelo de pseudo-primeira ordem é descrito pela Equação (34).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (34)$$

Integrando a Equação (34) com os limites $t = 0$ até $t = t$ e $q_t = 0$ até $q_t = q_t$, obtém-se o modelo de pseudo-primeira ordem linearizado, descrito pela Equação 35².

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (35)$$

Onde: q_{eq} e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de adsorbato adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de primeira ordem. A curva $\log(q_{eq} - q_t)$ em função do tempo fornece a constante de velocidade (k_1) deste modelo. Para complementar este resultado, é traçada uma curva de q_t (mg g^{-1}) em função do tempo e desta curva, por extrapolação, é estimado o valor q_{eq} .

3.17.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Este modelo, desenvolvido por Ho e McKay(1999), presume que a etapa limitante da reação é a adsorção química envolvendo forças de valência ou covalente entre o adsorvente e o adsorbato. O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito pela Equação (36).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (36)$$

Integrando a Equação (36) com os limites $q = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$, obtém-se o modelo de pseudo-segunda ordem linearizado, descrito pela Equação 37³, onde k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de segunda ordem (Ho, 2013).

² Uma outra versão reportada na literatura é $\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 t$. Para eliminar o logaritmo, pode-se fazer: $q_t = q_{eq} \cdot (1 - e^{-k_1 t})$.

³ Outra forma lineariza pode ser dada por: $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{eq}} + \left(\frac{1}{k_2 q_{eq}^2} \right) \frac{1}{t}$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (37)$$

A partir de uma curva t/q_t versus t , é possível obter $1/k_2 q_{eq}^2$ pelo valor da intersecção e $1/q_{eq}$ pelo coeficiente angular da mesma. Isto é, a quantidade em miligramas do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (q_{eq}) pode ser deduzida a partir do coeficiente angular e a constante k_2 pelo coeficiente linear.

A constante k_2 é geralmente utilizada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), no início da reação, mostrada na Equação (38).

$$h = k_2 q_{eq}^2 \quad (38)$$

3.17.3 Modelo de difusão intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (Weber e Morris, 1963). O modelo é apresentado na Equação (39).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + K \quad (39)$$

Onde q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (min), k_{in} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e K (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a espessura da camada em torno do adsorvente. Quanto maior o valor de K , maior é o efeito dessa camada (Kannan, 2001).

Ao se plotar o gráfico de q e $t^{1/2}$ e o resultado for uma linha que passa pela origem, a difusão intrapartícula será o único mecanismo dominando a reação de adsorção. Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante (Weber e Morris, 1963).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e equipamentos

Todos os reagentes químicos usados neste trabalho foram de grau analítico da Merck, Vetec, Aldrich e LKB Bromma. Para a síntese das nanopartículas de magnetita e ensaios de adsorção, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança semi-analítica, QUIMIS modelo Q-500L210C;
- pHmetro, Metrohn Herison modelo E512;
- Ímã de bancada de ferrite (25x14x14 cm³ com abertura central de 1cm);
- Mesa agitadora, QUIMIS Série 163;
- Pipetas Eppendorf-Research, modelo 2055656;
- Banho termostatizado, IKA-Combimag modelo RCT;
- Espectrômetro gama com detector HPGe, Canberra, modelo 747;
- Difratorômetro Rigaku modelo Miniflex II;
- Microscópio eletrônico Philips modelo XL-30;
- Microscópio eletrônico Jeol-JSM 6701F-E.U.A.;
- Espectrômetro Thermo Nicolet 6700;
- Termobalança Mettler-Toledo TGA/SDTA 851;
- Calorímetro Mettler-Toleto DSC 822e;
- Magnetômetro Princeton Applied Research modelo 530;
- Analisador de área superficial NOVA-1200, Quantachrome Corporation;
- Forno micro-ondas (Figura 19).

Figura 19 - Forno micro-ondas e especificações do fabricante

Marca	Consul	Volume da cavidade (L)	18
Modelo	Facilite	Dimensões (mm3)	458x295x340
Tensão (V)	127	Frequência (GHz)	2,45
Peso (kg)	13,4	Potência (W)	700

Fonte: autor da dissertação.

4.2 Síntese da nanomagnetita

Estudou-se o método de precipitação e oxidação parcial de íons Fe(II) utilizando solução de NaOH como agente precipitante para a síntese das nanopartículas de magnetita.

Investigou-se o uso de irradiação de micro-ondas durante a etapa de tratamento térmico para acelerar a reação de formação de nanomagnetita, em substituição ao processo aprimorado por Yamaura et al. (2002, 2004), onde o tratamento térmico foi realizado via banho térmico. O método proposto foi baseado nos trabalhos de Heuser (2007), porém, foi adaptado durante o avanço dos trabalhos. Outra modificação foi a utilização de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como única fonte de íons Fe(II), os quais na presença de O_2 oxidam a Fe(II) e garantem a formação de nanomagnetita (Fe_3O_4) (Yamaura e Fungaro, 2013). Durante a agitação, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) para precipitar os óxi-hidróxidos de ferro e estabilizar o pH ideal para formação e precipitação da fase magnetita. Após essa etapa, o sistema foi levado ao micro-ondas onde foi

regulado para aquecimento desejado e completar a formação de nanopartículas de magnetita.

Efetuuou-se a dissolução de 1,81 g do sal de sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) em 150 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi levada para o dispersor na qual uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $2,5 \text{ g L}^{-1}$ foi cuidadosamente pipetada na taxa de $250 \mu\text{L}/30\text{s}$ ($8 \mu\text{L}/\text{s}$) até a estabilização do pH, sob agitação de 8000 rpm. Após a estabilização do pH em 11, a solução foi levada ao forno micro-ondas para tratamento térmico durante 1 min sob 700 W e 2,45 GHz. Após o aquecimento, a suspensão foi levada a um ímã permanente para ser lavada com água destilada e acetona (acelerar a secagem), e deixada secar à temperatura ambiente em capela. O protocolo está reportado no fluxograma da Figura 20.

Figura 20 - Protocolo para síntese da nanomagnetita

4.3 Preparação da solução de Mo(⁹⁹Mo) para ensaios de adsorção

Dissolveu-se molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água destilada para a preparação da solução estoque 1 g L^{-1} de molibdênio(VI). As demais soluções de Mo com diferentes concentrações e pH foram preparadas pela diluição da solução estoque e o pH das soluções foi ajustado com ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídos.

Adicionaram-se alíquotas do traçador ⁹⁹Mo em todas as soluções diluídas de Mo resultando em soluções contendo o Mo natural e traços do radioisótopo ⁹⁹Mo e foram denominadas simplesmente de soluções de Mo. A atividade máxima permissível de ⁹⁹Mo para manuseio em bancada de laboratório tipo C foi fixada em 10 μCi pela Gerência de Radioproteção do IPEN.

O traçador ⁹⁹Mo foi fornecido pelo Centro de Radiofarmácia - CR/IPEN/CNEN. A determinação da concentração do Mo foi obtida por uma correlação direta com a medida da atividade gama do ⁹⁹Mo.

4.4 Medidas de contagem de atividade do ⁹⁹Mo por espectrometria gama e determinação da concentração de Mo

A contagem de atividade gama do ⁹⁹Mo contido na solução de Mo(⁹⁹Mo) em cada frasco de amostra foi realizada em um espectrômetro com detector semicondutor de germânio hiperpuro (HPGe) da Camberra, modelo GX1518, com blindagem Camberra modelo 747 e aquisição de dado pelo programa Genie2000 v3.0. do Centro de Radiofarmácia (CR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A contagem foi obtida pela área integrada do pico em 740 keV para que a leitura não tivesse interferência do ^{99m}Tc (ANEXO A). O tempo de contagem foi fixado em 180 s para todas as amostras. Os frascos para análise foram colocados próximos à janela do detector devido à baixa atividade das amostras e também para evitar efeitos da geometria da detecção.

A determinação da concentração de Mo adsorvido nas nanopartículas de magnetita foi obtida estabelecendo-se uma correlação de proporcionalidade direta com a contagem de atividade do ⁹⁹Mo.

4.5 Caracterização da nanomagnetita sintetizada

4.5.1 Área superficial específica

A análise superficial foi realizada no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Utilizou-se um analisador de área superficial NOVA-1200 da Quantachrome Corporation. A área superficial específica foi medida segundo a teoria de absorção multimolecular - BET.

4.5.2 Difratometria de raios X (DRX)

A análise de difração de raios x foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

O tamanho e fases predominantes das amostras foram investigados por difratometria de raios X em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação $Cu_{K\alpha 1}$ (30 kV, 15 mA, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O software utilizado para reconhecimento dos padrões de difração via JCPDS-ICC foi o Righ Console. Os picos de difração foram obtidos pelo método do pó na região de 5 a 80° , step $0,02^\circ s^{-1}$, e 1 s de contagem pontual.

O tamanho médio dos cristais de nanomagnetita foi calculado pela equação de Scherrer (Cullity, 1972), $D_{rx} = \frac{0,89\lambda}{\Delta\theta \cos \theta}$, aplicada à largura da meia altura do pico de difração do plano (hkl) 311, pico mais intenso da magnetita, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, $\Delta\theta$ é a largura da meia altura, θ é o ângulo de Bragg e 0,89 é uma constante relacionada ao formato do material analisado.

A cristalinidade do material foi investigada pelo cálculo do valor da célula unitária, aplicaram-se as seguintes relações $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$ e $a_0 = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ (Cullity, 1972).

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia por emissão de campo (MEV-FEG) com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia foram realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A morfologia e as características estruturais foram obtidas via microscopia eletrônica de varredura e registradas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL-30. Impurezas na amostra foram verificadas via EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado ao microscópio eletrônico.

Imagens detalhadas da estrutura das nanopartículas foram obtidas em um microscópio eletrônico por emissão de campo (*Field Emission Gun*) Jeol-JSM 6701F-E.U.A., com análise de EDS pelo Noram Six System, da Thermo Scientific, e em um microscópio de transmissão Philips CM200.

4.5.4 Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectrometria de absorção no infravermelho foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), com espectro de absorção na região do infravermelho obtido em um espectrômetro Thermo Nicolet 6700 entre 400-4000 cm^{-1} com resolução 16 cm^{-1} e KBr como dispersante.

4.5.5 Análise termogravimétrica (TGA/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas foram realizadas no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A resistência térmica foi avaliada por medidas termogravimétricas (TGA/DTG) em uma termobalança Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C, em cadinho de alumina, na taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} em atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 cm^3 por minuto.

O comportamento térmico foi registrado em um calorímetro Mettler-Toledo DSC 822e, em atmosfera de O₂ e de N₂, operando em uma taxa de aquecimento de 16 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 550°C com fluxo de gás de arraste de 50 mL min⁻¹ e massa de nanomagnetita em torno de 10 mg.

4.5.6 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

As análises das propriedades magnéticas foram realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos e Espectroscopia Mössbauer (LMM) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP).

As propriedades magnéticas foram obtidas por magnetometria de amostra vibrante em um magnetômetro Princeton Applied Research, modelo 530 em campo magnético de até 20 kOe, à temperatura de 300 K.

4.6 Estudos de adsorção

4.6.1 Ensaio em batelada

Os estudos de adsorção foram realizados utilizando-se ensaios em batelada (*batch*). Nesse procedimento, agitaram-se mecanicamente com auxílio de uma mesa agitadora frascos contendo determinada massa de adsorvente (nanopartículas de magnetita) em 1 mL de solução contendo o adsorbato (Mo+⁹⁹Mo). Após um determinado tempo e velocidade de agitação (etapa de contato), cada frasco contendo o adsorvente saturado com o adsorbato foi colocado sobre um ímã permanente por 4 min para separação sólido-líquido por atração magnética da nanomagnetita. O sobrenadante foi submetido à medição de atividade por espectrometria gama para determinação da concentração remanescente de adsorbato na solução. Uma alíquota de cada solução inicial de Mo(⁹⁹Mo) também foi submetida à contagem gama. A diferença entre as contagens do sobrenadante e da solução inicial foi correlacionada com a concentração de Mo adsorvida na nanomagnetita. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A média de desvio padrão entre os ensaios foi de 3 a 5%.

Para caracterizar o processo de adsorção de Mo, estudaram-se os efeitos do pH, tempo de contato, tempo de equilíbrio, dose de adsorvente, temperatura e velocidade de agitação.

Dado o caráter investigativo deste trabalho, estudaram-se os parâmetros que mais se aproximavam das condições reais de separação do ^{99}Mo de fissão de uma solução de dissolução alcalina dos alvos de UAl_x irradiados.

4.6.2 Ensaio em coluna cromatográfica

Investigou-se a técnica de adsorção em coluna utilizando-se uma coluna de vidro com diâmetro de 0,3 cm. A coluna foi preenchida primeiramente com 0,02 cm de algodão seguida de 100,3 mg de nanopartículas de magnetita e finalizada com 0,02 cm de algodão. Inicialmente, foi utilizada água destilada para percolar a coluna e a solução carga de $\text{Mo}(^{99}\text{Mo})$ foi adicionada. Ajustada a vazão, alíquotas foram recolhidas em frascos de vidro de 10 mL e separadas para análise da atividade.

De modo a simular parcialmente um processo real de separação de ^{99}Mo , foram realizados estudos de adsorção na presença de Al, Ru, Te, I e Zr para verificar a seletividade da nanomagnetita. Utilizou-se uma solução carga contendo Mo, Te, Ru, Zr e I com os respectivos traçadores ^{99}Mo , $^{123\text{m}}\text{Te}$, ^{103}Ru , ^{95}Zr e ^{131}I .

Monitorou-se a atividade dos traçadores por espectrometria gama no detector HPGe, utilizando-se as energias de 740 keV para ^{99}Mo , 159 keV para $^{123\text{m}}\text{Te}$, 364,5 para ^{131}I , 755 keV para ^{95}Zr e 497 keV para ^{103}Ru nas leituras.

4.7 Estudos de dessorção

Verificou-se a possibilidade de reutilização de nanopartículas de magnetita saturada de adsorbato por processo de dessorção. Utilizaram-se como soluções dessorventes o ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} , ácido acético (CH_3COOH) 2 mol L^{-1} , hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} , carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 1 mol L^{-1} , oxalato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$) 0,1 mol L^{-1} e água destilada.

As nanopartículas de magnetita foram colocadas em contato com a solução de $\text{Mo}(^{99}\text{Mo})$, pH 3, durante 30 min sob agitação de 200 rpm. Após o

contato, os frascos foram levados ao ímã e o sobrenadante foi separado para análise por espectrometria gama. As nanopartículas de magnetita saturada foram lavadas duas vezes com água destilada, as fases separadas por um ímã e a água de lavagem descartada. Adicionou-se 1 mL de soluções dessorventes e os frascos foram agitados por 10 s. O sobrenadante foi separado e uma alíquota de 500 µL foi retirada para leitura da atividade e subsequente determinação do Mo dessorvido. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.8 Cálculo da quantidade de Mo adsorvido

A quantidade de Mo adsorvida pelas nanopartículas de magnetita foi avaliada pela Equação (40), onde q (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida, C_0 e C_f (mg L⁻¹) são as concentrações na solução antes e depois do contato, respectivamente, m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume da solução. A eficiência da adsorção foi calculada pela Equação (41).

O desvio dos dados experimentais com os modelos aplicados foi avaliado pelo teste Qui-quadrado (χ^2) mostrado na Equação (42).

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times V \quad (40)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (41)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ calc}})}{q_{e \text{ calc}}} \quad (42)$$

Na Equação (42), $q_{e \text{ exp}}$ (mg g⁻¹) é a capacidade de equilíbrio do adsorvente obtida pelos dados experimentais e $q_{e \text{ calc}}$ (mg g⁻¹) é a capacidade de equilíbrio calculada a partir dos modelos de isoterma de adsorção. Quanto menor o valor de χ^2 melhor é o ajuste dos dados experimentais com o modelo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese da nanomagnetita

A Figura 21 apresenta as etapas da síntese da nanomagnetita segundo o protocolo da seção 4.2. Após a pesagem (Figura 21A), o sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em água destilada (Figura 21B) e levado ao dispersor com o pHmetro para monitoramento do pH (Figura 21C). Após a adição de hidróxido de sódio (NaOH) sob agitação, o béquer foi colocado no micro-ondas para aquecimento. A solução com o precipitado (Figura 21ED) foi colocada sobre o ímã para retirada da fase líquida e após lavagem com água destilada e acetona, o precipitado foi colocado na capela até a secagem do pó de Fe_3O_4 (Figura 21E).

Figura 21 - Etapas da síntese da nanomagnetita: (A) separação do sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e (B) dissolução em água destilada, (C) adição de NaOH sob agitação e monitoramento do pH e aquecimento da solução no micro-ondas, (D) separação do precipitado no ímã para secagem (E)

Fonte: autor da dissertação.

A formação do precipitado precursor da nanomagnetita, dado o efeito das sucessivas adições de NaOH sobre o pH, é apresentada na Figura 22A.

Figura 22 - Perfil da variação do pH mediante adição do agente precipitante (A) e nanomagnetita sintetizada pelo método proposto (B)

Fonte: autor da dissertação.

O perfil do gráfico da Figura 22A é característico da formação de hidróxidos de ferro a partir de íons Fe(II) e Fe(III). Observaram-se três regiões distintas no gráfico: inicialmente, ocorreu um aumento do pH entre os valores 3,6 e 7 dado a rápida neutralização do NaOH; na região central, observou-se pouca variação no pH, o qual manteve-se praticamente constante entre os valores 7 e 8. Este fato deve-se principalmente ao consumo de OH^- na formação dos hidróxidos de Fe(II) e (III) e pela própria neutralização das hidroxilas com as demais espécies da solução. Ao final do gráfico, com o excesso de OH^- na solução, ocorreu um salto no pH de 8 para 11, o qual foi mantido para garantir a completa formação da fase magnetita (Schwertmann e Cornell, 2000) na etapa de aquecimento do sistema. Durante a obtenção de hidróxidos, a cor da solução passou de uma coloração amarela clara, relacionada à oxidação parcial de Fe(II), para uma coloração verde escura com as sucessivas adições de NaOH, dada à formação de várias espécies de hidróxidos de ferro (Fe_xOH_x). Após a etapa de aquecimento, o precipitado adquiriu cor preta, característica da fase magnetita.

O monitoramento do pH para manter a solução nos valores entre 8 e 11 para a síntese da nanomagnetita foi baseado no diagrama de Pourbaix do ferro (Figura 23), o qual mostra a estabilidade de suas espécies em função do pH.

Figura 23 - Diagrama de Pourbaix para o ferro

Fonte: Pourbaix, 1974 – adaptado.

As nanopartículas de magnetita foram obtidas na forma de um pó preto fino que na presença de um campo magnético apresentaram magnetização instantânea e ao se retirar o campo perderam totalmente essa magnetização (Figura 22B). Baseado em análises visuais, concluiu-se que ocorreu a formação predominante de magnetita, uma vez que os demais óxidos de ferro apresentam colorações mais claras, como listado na Tabela 3.

Tabela 3 - Coloração dos óxidos de ferro

Óxido de Ferro	Coloração
Magnetita (Fe_3O_4)	Preto
Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Marrom-avermelhado
Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	Vermelha
Feroxita ($\delta\text{-FeOOH}$)	Vermelho-marrom
Lepidocrocita ($\alpha\text{-FeOOH}$)	Laranja
Goetita ($\gamma\text{-FeOOH}$)	Amarela-marrom
Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$)	Amarela-marrom

Fonte: Bruce et al., 2004 – adaptado.

5.2 Caracterização estrutural e morfológica do pó de nanomagnetita

5.2.1 Análise da área superficial específica

O método de adsorção gasosa baseia-se na determinação da quantidade de um gás inerte requerido para formar uma camada monomolecular sobre a superfície do adsorvente a uma temperatura constante. Aplicou-se a isoterma de adsorção Brunauer-Emmett-Teller - BET (Brunauer et al., 1938) com adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K durante 18 minutos a 1 atm. A degaseificação ocorreu a 300°C. O coeficiente de correlação linear (R^2) para o modelo foi de 0,999 e encontrou-se uma área superficial específica de 53,4 m² g⁻¹.

Giraldo et al. (2012) determinaram para partículas de magnetita de 10 nm, sintetizadas em atmosfera inerte, uma área superficial de 95,5 m² g⁻¹, com degaseificação a 150°C.

A diferença nos valores de área observada está relacionada diretamente a três fatores: o tamanho da nanopartícula, o tempo e a temperatura de degaseificação. A área superficial específica é maior para partículas menores, já o tempo e a temperatura de degaseificação são determinantes para obtenção do valor de área superficial específica devido a sensibilidade da superfície da amostra ao calor submetido o qual pode alterar a sua estrutura. Temperatura de 300°C utilizada na degaseificação de nanomagnetita sintetizada neste trabalho pode ter alterado parcialmente em nanomaghemita e interferido no cálculo da área superficial.

Para determinação precisa da área superficial específica da nanomagnetita, um estudo detalhado é necessário variando o tempo e a temperatura de degaseificação.

Para partículas esféricas não porosas é possível estimar seu diâmetro a partir do valor da área superficial específica conhecendo sua massa específica (Bruce et al., 2004). Rearranjando as Equações (43), (44), (45) e (46), é possível calcular o valor do diâmetro das partículas pela Equação (47).

$$d = \frac{m}{V} \quad (43)$$

$$\sigma = \frac{A}{m} \quad (44)$$

$$A_{esf} = 4\pi R^2 \quad (45)$$

$$V_{esf} = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (46)$$

$$R = \left(\frac{\sigma d}{3} \right)^{-1} \quad (47)$$

Onde d é a massa específica, m é a massa, V é o volume, σ é a área específica, A_{esf} e V_{esf} são a área e o volume da partícula esférica, respectivamente, e R é o raio da partícula.

O cálculo do diâmetro das partículas a partir de σ resultou em um valor próximo de 21 nm, o qual está de acordo com os valores encontrados nas análises de difração de raios x.

5.2.2 Análise cristalográfica e composicional

A faixa de tamanho das nanopartículas variou entre 15 e 20 nm, calculada pela equação de Scherrer, conforme item 4.5.2, e a magnetita foi a fase predominante encontrada nas amostras segundo os picos apresentados. A ausência de impurezas nos difratogramas é condição suficiente para indicar que o método proposto neste trabalho, apesar da simplicidade, promoveu a formação das nanopartículas. Trabalhos relacionados de Holland e Yamaura (2009, 2010, 2011, 2012 e 2013) descreveram caracterizações detalhadas da estrutura das nanopartículas de magnetita sintetizada partir de íons Fe^{2+} e por micro-ondas.

A Figura 24 apresenta o gráfico dos picos de difração da nanomagnetita sintetizada. Os picos de difração da amostra coincidiram em intensidade e ângulo com os catalogados no ICDD-JCPDS. Os picos em (220), (311), (400), (422), (511) e (440) são referentes à magnetita de estrutura cúbica de face centrada (CFC). Para amostras que contém maghemita e hematita, são encontrados picos em (113), (210) e (213) (Petchareon et al., 2012). Entretanto, não foram observados nas amostras sintetizadas picos de outros óxidos de ferro além da magnetita. A fase maghemita é um óxido com características de difração similares à magnetita, porém, apresenta coloração marrom avermelhada e suas propriedades magnéticas são inferiores. Os picos de difração da maghemita coincidem em ângulo, mas diferem em intensidade com os da magnetita. Dessa forma, a análise do difratograma não é suficiente para identificar a presença da maghemita.

Tendo à disposição o pico de difração de maior intensidade e seu respectivo ângulo, determinou-se a dimensão da célula unitária. Na literatura, a dimensão da célula unitária da magnetita é $a_0 = 0,839$ nm (Cullity, 2009). O valor calculado para a nanomagnetita sintetizada foi de $a_{0\text{cal}} = 0,8386$ nm, comprovando que o método de síntese fornece nanomagnetita com excelentes qualidades cristalográficas.

De modo a estudar a estabilidade da nanomagnetita sintetizada quanto à oxidação durante o armazenamento, realizou-se uma análise de difração de raios x após dois anos da síntese do material. O difratograma é apresentado na Figura 25. Não foi observado ocorrência de oxidação da nanomagnetita pela ausência de picos de outras fases, mostrando que mesmo a síntese não sendo em atmosfera inerte, foi possível produzir um material estável.

Figura 24 - Difratoograma da nanomagnetita sintetizada

Fonte: autor da dissertação.

Figura 25 - Difratoograma da nanomagnetita após a síntese e após dois anos

Fonte: autor da dissertação.

5.2.3 Análise morfológica

A Figura 26 apresenta o espectro da amostra obtido via espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Observaram-se apenas os picos do ferro e do oxigênio. Os picos do ouro foram identificados devido ao recobrimento da amostra realizado para viabilizar a aquisição da imagem. Os picos de ferro e oxigênio são referentes à fase magnetita do óxido de ferro e estão de acordo com resultados reportados na literatura (Donga et al., 2000; Ma et al., 2003).

As imagens registradas nos microscópios eletrônicos são mostradas na Figura 27. A visível aglomeração é resultado da alta energia superficial das partículas devido ao tamanho reduzido, e como não houve nenhum tipo de tratamento da superfície, o efeito de atração foi favorecido. Observou-se que cada particulado é formado pela aglomeração de partículas menores de formato esférico. A morfologia não regular observada é resultado da própria aglomeração de partículas nanométricas.

Figura 26 - Imagem do espectro de dispersão de energia da nanomagnetita sintetizada

Fonte: autor da dissertação.

Figura 27 - Micrografias de uma amostra de nanomagnetita sintetizada. Em (A), imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em (B) via microscopia eletrônica por emissão de campo (MEV-FEG) e em (C) via microscopia eletrônica por transmissão (MET)

Fonte: autor da dissertação.

5.2.4 Análise de absorção no infravermelho

O espectro de absorção via espectroscopia de absorção no infravermelho via Transformada de Fourier da nanomagnetita sintetizada foi apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Espectro de absorção para a amostra de nanomagnetita

Fonte: autor da dissertação.

A Tabela 4 apresenta as bandas observadas na amostra de nanomagnetita analisada e suas respectivas origens no material.

Tabela 4 - Identificação das bandas de adsorção

Frequências (cm ⁻¹)	Assinaturas
446	Fe-O/Fe-O-Fe (branda)
570	Fe-O/Fe-O-Fe (intensa)
1440	Vibrações C-O (CO ₂ do ar)
1630	δ(H-OH) da água, (associada à hidratação)
3432	ν(O-H) da água cristalográfica (hidroxil ligada aos metais)

Fonte: Namduri e Nasrazadani, 2008.

A banda intensa em 580 cm⁻¹ é característica da ligação Fe-O da magnetita. Observou-se uma banda larga entre 1250 e 900 cm⁻¹, a qual pode ser atribuída a ligações Fe-OH observadas na superfície das nanomagnetitas. Uma consideração importante a ser feita é a ausência da banda de absorção em 634 cm⁻¹ nas amostras sintetizadas. Segundo Sahoo et al. (2010), essa banda é característica da vibração Fe-O da fase maghemita e é comumente visualizada na síntese com íons Fe(II) e Fe(III). Dessa forma, a síntese utilizando apenas íons Fe(II) contribuiu para supressão da fase maghemita.

5.2.5 Análise térmica

A Figura 29 apresenta as curvas de TGA/DTG da variação de massa da nanomagnetita por varredura térmica. A análise térmica procedeu-se sobre uma amostra de 52,37 mg, sendo observado resíduo de 48,29 mg. O material apresentou uma perda de massa de 7,8% até à temperatura de 1000°C transformando-se completamente em nanohematita, um material de coloração avermelhada (Figura 30) e não magnético, comprovado pelo difratograma de raios x, Figura 31. No difratograma foram observados picos característicos da hematita, Fe₂O₃ (ICDD 073-8432).

Foram observadas 3 pequenas regiões de perda de massa indicadas por I, II e III na curva de TGA/DTG. Na região I, este primeiro evento térmico ocorreu entre as temperaturas 29°C e 175°C, sendo verificada uma perda de massa de

2,6%. Na região II, ocorrida entre as temperaturas 175°C e 463°C, perdeu-se 2,2% de massa. Na região III foi observada perda de massa de 3% entre 463°C e 1000°C.

Figura 29 - Curvas de TGA/DTG da amostra de nanomagnetita sintetizada

Fonte: autor da dissertação.

Observaram-se perda de água por evaporação entre 50°C e 150°C e perda de água adsorvida e/ou de cristalização entre 220°C e 350°C. A nanomagnetita (Fe_3O_4) é facilmente convertida em nanomaghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com ganho de massa por processo oxidativo quando exposta ao meio ambiente por alguns dias, entretanto a conversão de nanomaghemita em nanohematita envolve altas temperaturas. De acordo com Nakatani e Matsuoka (1983), quando submetida em análise termogravimétrica em atmosfera de O_2 a conversão oxidativa ocorre entre 110°C e 230°C enquanto a nanomaghemita é completamente transformado em nanohematita em torno de 600°C. No caso da curva de DTG da Figura 29, o pico observado em 600°C, representado por uma perda significativa, não pode ser atribuído a conversão de nanomaghemita em nanohematita considerando que em uma transição de fases não se observa variação de massa. Muito provavelmente, a presença do pico em 600°C pode estar associado à decomposição de um composto presente por contaminação.

Segundo Tahar, Oueslati e Abualreish (2018), a transformação da nanomagnetita em nanomaghemita é dada pela oxidação dos íons Fe^{2+} , a qual pode ser identificada pela reação da Equação (48).

Ao continuar o aquecimento, observa-se que ao final do experimento, para temperaturas próximas de 600°C, ocorre o início de novo pico exotérmico, relacionado com a transformação da fase maghemita em hematita. Importante destacar que grupos hidroxila se originaram do meio alcalino (NaOH) em que as nanopartículas foram sintetizadas. Sugere-se que a partida gradual do OH^- propicia a transformação de maghemita em hematita, conforme indicado na reação da Equação (49).

De modo geral, as informações observadas no diagrama de TGA/DTG indicaram reações rápidas e de primeira ordem. Não foram observadas reações secundárias ou simultâneas justamente pelo fato do material analisado ser metálico e cristalino sem adição de componentes orgânicos.

Reporta-se na literatura picos com intervalos de temperatura mais curtos do que observado nos resultados deste trabalho. Porém, segundo Sanders e Gallagher (2003), variações deste tipo estão associadas majoritariamente a dois fatores: taxa de aquecimento e distribuição de tamanho da amostra. Como na análise térmica deste trabalho usou-se taxa de aquecimento pequena, a abertura dos picos e seu descolamento podem ter sido afetadas.

Após o ciclo térmico a amostra adquiriu coloração avermelhada (Figura 30) e não apresentou propriedades magnéticas. Este fato ocorreu devido à oxidação da magnetita para a fase hematita, comprovado pelo difratograma de raios x mostrado na Figura 31. No difratograma foram observados picos característicos da hematita, Fe_2O_3 (ICDD 073-8432).

Figura 30 - Amostra de nanomagnetita após aquecimento à 1000°C

Fonte: autor da dissertação.

Figura 31 - Difractograma da amostra de nanomagnetita após análise TG a 1000°C (em atmosfera O₂)

Fonte: autor da dissertação.

Na curva DSC em atmosfera de O_2 , Figura 32, observou-se um pico exotérmico entre 100°C e 200°C atribuído à oxidação de nanomagnetita em nanomaghemita, em concordância com Nakatani e Matsuoka (1983). O pequeno pico exotérmico ocorrido em 106°C está relacionado com a liberação de moléculas de água aderidas à superfície das nanopartículas. A partir de 525°C observou-se o início de um pico exotérmico atribuído à transição de fases na conversão de nanomaghemita em nanohematita (Chen, 2003), interrompido em 550°C por limitação do equipamento de análise.

Figura 32 - Curva DSC para a nanomagnetita sintetizada em atmosfera de O_2

Fonte: autor da dissertação.

De modo geral, após a análises dos resultados, constatou-se que as nanopartículas de magnetita produzidas por irradiação de micro-ondas apresentaram apreciável estabilidade térmica entre 25°C e 150°C, apresentando menos de 2% de perda de massa nesse intervalo. É relevante destacar que para aplicações biológicas, as quais se dão em temperaturas próximas ao do corpo humano, o material produzido pode ser satisfatoriamente aplicado.

5.2.6 Análise magnética

Selecionaram-se duas amostras, as quais foram sintetizadas pelo mesmo procedimento, porém receberam tratamento térmico com tempo de aquecimento diferente, 1 e 10 min. Verificou-se o efeito da exposição à irradiação de micro-ondas sobre as nanopartículas de magnetita. As curvas de magnetização são mostradas na Figura 33 e a partir delas foram obtidos os valores de coercividade, remanência e magnetização de saturação, mostrados na Tabela 5.

Figura 33 - Curvas de magnetização das amostras de nanomagnetita (A). Em (B), detalhe da região central da curva de magnetização

Fonte: autor da dissertação.

Verificou-se que as curvas de magnetização apresentaram pouca histerese, o que promoveu uma resposta reversível ao campo aplicado em temperatura ambiente, fato este observado pelos baixos valores de coercividade e remanência. A total reversibilidade do gráfico de histerese está relacionada à qualidade de orientação do material ao campo externo e à distribuição de tamanho da nanomagnetita.

Apesar dos valores de coercividade e remanência não serem nulos, concluiu-se que as nanomagnetita apresentaram comportamento típico de superparamagnetismo observado em nanopartículas magnéticas. O perfil de histerese foi associado a não homogeneidade na distribuição de tamanho e a

formação de agregados, os quais comprometeram uma resposta eficaz aos campos magnéticos externos (Yamaura e Fungaro, 2013).

Tabela 5 - Parâmetros obtidos das curvas de magnetização

Tempo (min)	Coercividade (kOe)	Remanência (emu.g⁻¹)	Magnetização de Saturação (emu.g⁻¹)
1	-0,1 ; +0,1	-9,6 ; +9,1	± 65
10	-0,2 ; +0,2	-21,1 ; +11,7	± 73

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 5, o aumento no tempo do tratamento térmico contribuiu para o aumento da magnetização de saturação e valor mais próximo da magnetita natural, 92 emu g⁻¹ (Cullity, 2009). As propriedades magnéticas das nanopartículas de magnetita neste trabalho mostraram-se eficazes como adsorvente na remoção de corantes e radioisótopos por meio da técnica de separação magnética (Holland e Yamaura, 2012).

Aplicando a Equação (9), calculou-se a diâmetro das nanopartículas de magnetita. Os valores foram encontrados na faixa de 26 a 39 nm, que estão de acordo com os resultados de difratometria de raios x e microscopia de transmissão

5.3 Efeito do campo magnético do ímã sobre a nanomagnetita

Para verificar a eficiência da técnica de separação magnética das nanopartículas de magnetita, utilizaram-se dois frascos de vidro, um com 1 mL e outro com 2 mL de solução de Mo 10 mg L⁻¹ (pH 3). Seguiu-se o protocolo apresentado no item 4.6.1 utilizando-se 15 mg de adsorvente, tempo de agitação de 20 min, velocidade de agitação de 200 rpm e variou-se o tempo de repouso de 1 a 4 min sobre o ímã de ferrita. O resultado foi apresentado na Figura 34.

Observou-se que a quantidade de Mo adsorvida foi igual para os dois tempo de repouso estudados. Tanto um repouso de 1 min quanto de 4 min sobre o ímã foi igualmente suficiente para atrair e separar todas as partículas suspensas

da solução por técnica de separação magnética comprovando a eficiência da nanomagnetita.

Todos os experimentos a seguir foram conduzidos com tempo de repouso de 4 min a fim de garantir que todas as partículas na solução fossem atraídas pelo campo do ímã.

Figura 34 - Eficiência da separação magnética do ímã sobre a nanomagnetita ($[Mo] = 10 \text{ mg L}^{-1}$)

Fonte: autor da dissertação.

5.4 Estudos de adsorção

5.4.1 Efeito do pH

O comportamento de adsorção de Mo na nanomagnetita em relação à variação de pH foi analisado no intervalo de 0,5 a 11, com soluções de $Mo(^{99}Mo)$ 0,5 e 25 mg L^{-1} (pH 3). Os ensaios foram realizados segundo o protocolo 4.6.1 utilizando 15 mg de adsorvente, tempo e velocidade de agitação de 20 min e 200 rpm, respectivamente. A Figura 35 ilustra o resultado obtido.

Olazabal et al. (1992) investigaram a especiação em baixas concentrações de Mo em soluções aquosas (Figura 10) no intervalo de

pH de 0 a 10. Verificaram que a especiação é fortemente afetada pelo pH do meio (Ivanov et al., 2002). Várias espécies de cargas positiva, negativa e neutra são formadas em pH menores que 6. Em pH acima de 6 há predominância da espécie aniônica molibdato, MoO_4^{2-} .

A Figura 35 mostra que a nanomagnetita adsorveu toda especiação química de Mo presente em soluções de pH 0,5 a 13, explicado pelo seu caráter anfótero que funciona como uma base e um ácido (Afkhami e Norooz-asl, 2009). No intervalo de pH 0,5 a pH 9, a adsorção de Mo foi próxima de 100%. Entretanto, em pH 11 observou-se um decréscimo para 94% e em pH 13 um decréscimo abrupto para 5%. Este comportamento pode ser explicado pela elevação da concentração de íons OH^- com o aumento do pH os quais também são adsorvidos indicando uma competição com íons MoO_4^{2-} pelos sítios ativos de adsorção da nanomagnetita. Consequentemente, em pH 13, a adsorção de íons OH^- foi favorecida pela alta concentração e a adsorção de íons molibdato caiu acentuadamente para 5%.

Figura 35 - Variação da quantidade de Mo removida em função do pH

5.4.2 Efeito da velocidade de agitação

Verificou-se a influência da velocidade de agitação mantendo fixos a concentração de Mo em 5 e 50 mg L⁻¹ (pH 3), massa de adsorvente de 15 mg e tempo de agitação de 30 min. Estudaram-se as velocidades de 150, 200, 250, 300 e 325 rpm.

O efeito da velocidade de agitação durante a etapa de contato entre as nanopartículas de magnetita e o Mo é mostrado na Figura 36. No geral, observou-se que a taxa de adsorção é elevada para ambas as concentrações e para todas as velocidades estudadas.

Para velocidades menores que 250 rpm, observou-se que o aumento da velocidade aumentou a adsorção de Mo. Para a solução de Mo 5 mg L⁻¹, a adsorção máxima 100% foi atingida a partir de 200 rpm, já para a solução mais concentrada de 50 mg L⁻¹ foi necessário uma velocidade de 250 rpm para atingir 100% de adsorção. Esse comportamento é devido à homogeneização dos íons na solução que ocorre mais rapidamente para soluções de concentração menor.

Figura 36 - Efeito da velocidade de agitação sobre a adsorção de Mo

Fonte: autor da dissertação.

5.4.3 Efeito da concentração inicial de Mo

O efeito da concentração inicial de Mo é apresentado na Figura 37. Estudaram-se soluções com concentração variando de 0,5 mg L⁻¹ a 3 g L⁻¹, pH 3, tempo de contato de 30 min e 15 mg de nanomagnetita. Observou-se alta adsorção de Mo para as soluções com baixas concentrações. Para concentrações superiores a 50 mg L⁻¹ a quantidade de Mo adsorvido diminui consideravelmente. Considerando que, em situações reais, as concentrações de radioisótopos são baixas, as nanopartículas de magnetita podem ser uma alternativa de baixo custo para sua separação.

Figura 37 - Efeito da concentração inicial (Co) na adsorção do Mo

Fonte: autor da dissertação.

5.4.4 Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato é apresentado na Figura 38. Estudaram-se as concentrações de Mo no intervalo de 1 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹, pH 3, temperatura de 25±2°C, 15 mg de magnetita e 200 rpm. Observou-se que a adsorção do Mo é rápida e em 10 min a porcentagem de adsorção atinge valores próximos a 100% para soluções com concentração inferior a 25 mg L⁻¹. A partir de 30 min, todas as soluções atingiram o equilíbrio dinâmico, ou seja, a quantidade de Mo adsorvida se equivale a quantidade de Mo dessorvida.

Figura 38 - Efeito do tempo de contato na adsorção do Mo

Fonte: autor da dissertação.

Para as soluções com concentração de Mo maior que 25 mg L⁻¹, observou-se que é necessário maior tempo de contato para atingir o equilíbrio e é removida uma porcentagem menor de adsorbato. Esse comportamento é resultado da alta concentração de Mo na solução o que dificulta sua distribuição na interface

de contato entre a superfície do adsorvente e o meio, retardando o processo de adsorção e, conseqüentemente, aumentando o tempo de contato para atingir o equilíbrio químico. De modo a melhorar este processo, aumentar a velocidade de agitação favoreceria a homogeneização e a distribuição das moléculas na interface.

A adsorção rápida do Mo e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo indicam que o adsorvente é eficiente. A rapidez que o equilíbrio é atingido e a alta porcentagem de adsorção indicam que o processo de adsorção ocorreu em uma única etapa.

5.4.5 Efeito da temperatura

Em processos endotérmicos, há absorção da energia durante a aderência do adsorbato na superfície do adsorvente, de forma que quando se eleva a temperatura favorece a adsorção. Em processos exotérmicos há liberação de energia durante a aderência do adsorbato, e portanto, quando se eleva a temperatura prejudica a adsorção. Geralmente os processos de adsorção são exotérmicos tal que o aumento da temperatura reduz a quantidade adsorvida.

O efeito da temperatura sobre a adsorção do Mo é mostrado na Figura 39. Estudaram-se as temperaturas de 27, 35 e 50°C, concentrações de Mo de 10, 25, 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹ em pH 3 (Figura 39A) e pH 10 (Figura 39B). Em pH 3, a forma iônica predominante na solução é o íon $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$ e em pH 10 é a forma iônica MoO_4^{2-} , de acordo com a Figura 10 (Olazabal et al. 1992).

Na adsorção de Mo pela nanomagnetita em pH 3, Figura 39A, observam-se as curvas praticamente sobrepostas até a concentração de 100 mg L⁻¹, ou seja, o aumento da temperatura não influenciou no processo. Porém observou-se um ligeiro decréscimo na adsorção de 100% a 96% com o aumento da concentração de 10 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ corroborado no estudo do item 5.4.3 (Efeito da concentração inicial de Mo). No comportamento de adsorção observado de 200 mg L⁻¹ a 300 mg L⁻¹ além do decréscimo acentuado da adsorção por aumento da concentração verificou-se um aumento na adsorção com aumento da temperatura na concentração 300 mg L⁻¹ sugerindo um processo endotérmico nesta concentração.

Entretanto, a concentração de 300 mg L⁻¹ é demasiadamente alta e existe uma maior competição entre os íons por sítios ativos. Quando a concentração é alta, além dessa competição, a mobilidade dos íons em direção a superfície das nanopartículas diminui, e ao se depositar na superfície necessitam se reorganizar imediatamente e continuamente para que possa receber mais íons, o que significa que a velocidade do equilíbrio químico é lenta e dificilmente atingida.

Mais estudos são necessários para afirmar que a adsorção de Mo em altas concentrações (pH 3) ocorreu por processo endotérmico.

Na Figura 39B, observa-se que a nanomagnetita adsorveu 100% de Mo em soluções de concentração de 10 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹, pH 10. Os íons molibdato, MoO₄²⁻, predominantemente presentes na solução apresentaram maior afinidade pela adsorção do que a forma iônica Mo₇O₂₁(OH)₃³⁻ em pH 3.

Como no caso do pH 3, em pH 10 também observou-se a sobreposição das curvas de adsorção constatando que nessa faixa de concentração não houve a influência da temperatura.

Por outro lado, em concentrações altas de 200 mg L⁻¹ e 300 mg L⁻¹ verificou-se um decréscimo maior na adsorção à temperatura de 27°C em comparação com 35°C e 50°C sugerindo que nessa faixa de concentração a adsorção é governada por reação endotérmica da mesma forma que foi observado anteriormente na Figura 39A.

Figura 39 - Efeito da temperatura sobre a adsorção de Mo em solução de pH 3 (A) e de pH 10 (B)

(A)

(B)

Fonte: autor da dissertação.

5.4.6 Efeito da quantidade de adsorvente

A Figura 40 apresenta o efeito da quantidade de adsorvente sobre a adsorção de Mo da solução. Neste estudo, estudaram-se as quantidades de magnetita de 5, 15, 30 e 50 mg, em contato com 1 mL de soluções de Mo com concentrações 50 e 250 mg L⁻¹, pH 3, em temperatura ambiente, 30 minutos de contato e velocidade de 250 rpm.

Como discutido anteriormente, em um determinado momento do processo de adsorção ocorre a saturação do adsorvente, e o aumento da concentração de Mo na solução não implica no aumento de sua adsorção. Neste caso, para que o adsorbato continuasse a ser removido da solução, aumentou-se a quantidade de adsorvente. O perfil do gráfico mostrou que com maior quantidade de adsorvente, mais adsorbato é removido. Entretanto, o gráfico mostrou também que para a concentração de 250 mg L⁻¹ o aumento da quantidade tendeu a descrever um patamar, indicando uma possível saturação do adsorvente. Este fato deve-se basicamente a própria interação dos sítios de ligação na superfície do adsorvente pelo adsorbato. Para a solução com concentração de 50 mg L⁻¹, obteve-se adsorção de 100% do Mo com 30 mg de nanomagnetita, enquanto que para a concentração de 250 mg L⁻¹ foram necessários 50 mg para uma remoção de 90%.

Figura 40 - Efeito da dose de adsorvente

Fonte: autor da dissertação.

5.5 Modelos cinéticos

Para caracterizar o mecanismo de adsorção do Mo nas nanopartículas de magnetita e compreender a dinâmica do processo em termos da ordem da reação, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas foram investigados.

A Figura 41 apresenta a quantidade de Mo adsorvido em diferentes tempos de contato pelas nanopartículas de magnetita. Estudaram-se as concentrações de Mo de 1, 5, 10 e 50 mg L⁻¹ a T = 25±2°C. O pH foi ajustado para 3 e o tempo de contato foi estudado na faixa de 10 a 90 min. Utilizaram-se 15 mg de nanomagnetita e agitação de 250 rpm.

A Figura 42 apresenta os modelos cinéticos linearizados com suas respectivas regressões lineares. Os dados obtidos do gráfico foram reunidos nas Tabelas 6, 7 e 8.

Figura 41 - Cinética de adsorção de Mo pela nanomagnetita

Fonte: autor da dissertação.

Figura 42 - Modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira ordem (A), pseudo-segunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C), a $25\pm 2^\circ\text{C}$

(A)

(B)

(C)

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos do modelo cinético de pseudo-primeira ordem

C_0 (mg L ⁻¹)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	q_{cal} (mg g ⁻¹)	q_{exp} (mg g ⁻¹)
1	0,592	0,015	0,043	0,067
5	0,847	0,032	0,101	0,335
10	0,707	0,012	0,081	0,667
50	0,812	0,122	0,955	3,330

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos do modelo cinético de pseudo-segunda ordem

C_0 (mg L ⁻¹)	R^2	k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q_{cal} (mg g ⁻¹)	q_{exp} (mg g ⁻¹)
1	1	535,455	2,375	0,066	0,066
5	1	103,742	11,522	0,332	0,333
10	1	40,044	17,762	0,662	0,665
50	0,999	5,631	67,889	3,472	3,325

Fonte: autor da dissertação.

TABELA 8. Parâmetros cinéticos do modelo cinético de difusão intrapartícula

C_0 (mg L ⁻¹)	R^2	k_i (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	K (mg g ⁻¹)
1	0,713	0,00008	0,066
5	0,739	0,0003	0,331
10	0,853	0,0008	0,661
50	0,835	0,1523	2,463

Fonte: autor da dissertação.

O modelo de pseudo-segunda ordem melhor descreveu o processo de adsorção de acordo com os valores encontrados de coeficiente de correlação linear e o valor de q_{cal} , o qual foi muito próximo do valor experimental, q_{exp} . Dessa forma, concluiu-se que o processo de adsorção do Mo nas nanopartículas de magnetita é dependente do número de sítios na superfície do adsorvente.

Com os dados de velocidade inicial da reação de adsorção do Mo obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem calculados na Tabela 7, plotou-se o gráfico da Figura 43.

Figura 43 - Velocidade inicial de adsorção do Mo em função da concentração inicial

Fonte: autor da dissertação.

Observou-se no gráfico da Figura 43 que a velocidade inicial de adsorção aumentou com a concentração inicial. No entanto, a velocidade passa a diminuir para a valores de concentração superiores a 200 mg L⁻¹. A possível razão para este comportamento é que quando se aumenta a concentração existe uma maior competição entre as moléculas do adsorbato pelos sítios ativos do adsorvente, o que diminui o processo de adsorção (Murillo, 2011).

5.6 Modelos de isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorbato removido pelo adsorvente e a concentração do adsorbato remanescente na solução. Neste estudo, utilizaram-se soluções com Mo nas concentrações 10, 50, 100, 200, 300, 500 e 800 mg L⁻¹, 15 mg de nanomagnetita, tempo de contato de 30 min, agitação de 200 rpm, e pH 3 à 25±2°C.

A Figura 44 apresenta os modelos de Langmuir e Freundlich linearizados (Equações (26) e (28), respectivamente). Aplicou-se a regressão linear para determinar os parâmetros relacionados a adsorção do Mo por meio dos coeficientes linear e angular da reta traçada. Determinados os parâmetros, os modelos teóricos foram aplicados juntamente com os dados experimentais.

Aplicou-se o teste do chi-quadrado (χ^2) para verificar qual modelo apresentou menor desvio em relação aos dados experimentais. Os parâmetros da adsorção obtidos pelos modelos foram relacionados na Tabela 9.

Figura 44 - Modelos de isotermas de adsorção linearizados de Langmuir (A) e Freundlich (B)

Fonte: autor da dissertação.

Os parâmetros obtidos pela linearização dos modelos de isotermas mostraram que o modelo de Langmuir melhor descreveu o comportamento de adsorção do Mo pelas nanopartículas de magnetita, confirmando que o mecanismo deu-se em monocamada. A capacidade máxima de Mo adsorvido foi próxima de

15 mg de Mo por grama de magnetita. Os valores calculados para as constantes K_L e n dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente, indicaram que o processo de adsorção ocorreu de forma espontânea.

O perfil da adsorção utilizando os modelos não lineares de Langmuir e Freundlich foi apresentado na Figura 45. Observou-se que ambos os modelos se aproximaram do perfil dos dados experimentais, mas o modelo de Langmuir melhor descreveu o processo de adsorção, tanto pela comparação do coeficiente de correlação R^2 quanto χ^2 .

Tendo em vista a proximidade significativa dos modelos de Langmuir e Freundlich à isoterma experimental, foi verificado o modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich, a qual considera as premissas das isotermas de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir-Freundlich foi analisado segundo a Equação (29) e mostrado na Figura 45 a fim de compará-los com os demais modelos em relação à isoterma experimental. Visualmente, observou-se que o modelo de Langmuir-Freundlich não se adequou à isoterma experimental.

Tabela 9 - Parâmetros da adsorção dos modelos de isoterma aplicados

Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
R^2	K_L (L mg ⁻¹)	Q (mg g ⁻¹)	χ_L^2	R^2	K_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	χ_F^2
0,988	0,05	15,39	5,99	0,948	1,28	2,32	41,82

Fonte: autor da dissertação.

FIGURA 45. Comparação entre os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich e isoterma experimental de adsorção de Mo nas nanopartículas de nanomagnetita

Fonte: autor da dissertação.

5.7 Projeto do processo de adsorção de um único estágio

O projeto do processo de adsorção de um estágio de equilíbrio foi apresentado na Figura 46. Utilizaram-se as concentrações iniciais de 20 e 100 mg L^{-1} de Mo para construir o gráfico por meio das Equações (30) e (31).

O volume limite estudado foi de 15 L devido a ser o valor estimado para o processo de separação real de Mo de fissão.

Por meio do gráfico da Figura 46 é possível estimar a quantidade de adsorvente necessária para uma requerida porcentagem de adsorção de molibdênio em relação à sua concentração e ao volume de solução. Verifica-se que quanto maior o volume de solução maior a quantidade de adsorvente para obter-se a mesma porcentagem de adsorção bem como para um mesmo volume quanto maior a concentração de molibdênio da solução a ser tratada, maior será a quantidade de nanomagnetita necessária para se obter a mesma porcentagem de

adsorção de uma concentração menor. Como exemplo, as curvas nos mostram que para se obter 95% de adsorção de Mo em 10 L de soluções com concentração de 20 e 100 mg L⁻¹, serão necessários 250 mg e 300 mg de nanopartículas de magnetita, respectivamente.

Figura 46 - Projeto do processo de adsorção de um único estágio

Fonte: autor da dissertação.

5.8 Parâmetros termodinâmicos

Os dados da Tabela 10 foram utilizados para montar o gráfico da Figura 47, onde os valores de ΔH^0 e ΔS^0 foram calculados pelos coeficientes angular e linear da reta $\ln(K_D)$ vs $1/T$, conhecida como curva de Van't Hoff.

Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos ([Mo] = 25 mg L⁻¹)

pH = 3						
T (K)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	C _{eq} (mg L ⁻¹)	K _D (L g ⁻¹)	ΔG ⁰ (J mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (J mol ⁻¹)	ΔS ⁰ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	15,949	57,571	0,277	-14,03	38,92	178,25
306	17,969	25,08	0,716	-16,83	-	-
323	18,308	19,88	0,921	-18,33	-	-
pH = 10						
T (K)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	C _{eq} (mg L ⁻¹)	K _D (L g ⁻¹)	ΔG ⁰ (J mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (J mol ⁻¹)	ΔS ⁰ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	17,751	25,781	0,689	-16,30	19,64	121,55
306	18,532	12,755	1,453	-18,65	-	-
323	18,453	13,985	1,319	-19,39	-	-

Fonte: autor da dissertação.

Figura 47 - Curva de Van't Hoff para parâmetros termodinâmicos

Fonte: autor da dissertação.

A variação de entropia está relacionada às variações da ordem de um sistema. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Valores positivos de ΔS^0 sugerem um aumento da randomicidade na interface sólido-solução durante a adsorção de Mo na nanomagnetita. O valor positivo de ΔH^0 indica que a adsorção foi endotérmica. Entretanto, analisando os valores de correlação linear das retas (0,7875 e 0,488), verificou-se que estes estão muito distanciados de uma unidade o que significa que os valores de entropia e entalpia encontrados por meio das curvas não são confiáveis.

Para as temperaturas estudadas, os valores negativos de $-\Delta G^0$ mostraram que termodinamicamente há a viabilidade do processo de adsorção e que as interações Mo-Fe₃O₄ ocorreram de forma espontânea.

5.9 Estudos de dessorção

Foram realizados ensaios de dessorção para recuperar o Mo adsorvido na nanomagnetita saturada. Estudaram-se alguns solventes como dessorventes do Mo adsorvido. O dessorvente deve ter a capacidade de remover os íons Mo adsorvidos de forma rápida e simples sem que a integridade física e química da nanomagnetita seja afetada.

Inicialmente, estudaram-se como dessorventes as soluções de oxalato de amônio 0,1 mol L⁻¹, carbonato de amônio 1 mol L⁻¹, ácido acético 2 mol L⁻¹, ácido nítrico 2 mol L⁻¹, NaOH 2 mol L⁻¹ e H₂O destilada. Após o contato com a solução carga de Mo, a nanomagnetita saturada foi lavada com 1 mL de água destilada e 1 mL de solução de dessorvente foi adicionada ao frasco. O sobrenadante foi separado com o ímã e analisado no detector HPGc.

O gráfico da Figura 48 apresenta os resultados da dessorção do Mo.

Figura 48 - Quantidade recuperada de Mo no estudo de dessorção

Fonte: autor da dissertação.

Observou-se na Figura 48 que a solução de NaOH apresentou maior porcentagem de recuperação. A saturação das nanopartículas de magnetita utilizadas neste experimento foi de 99%. Desta porcentagem, a solução de NaOH dessorveu aproximadamente 76%. O alto valor de dessorção para a solução de NaOH em relação às outras deve-se à substituição da hidroxila pelas espécies de Mo ligadas à superfície da magnetita. O carbonato de amônio também apresentou bom resultado para dessorção de Mo.

Como uma solução de NaOH 2 mol L⁻¹ apresentou-se como um bom dessorvente, estudou-se uma outra solução básica o NH₄OH 1 mol L⁻¹ a fim de comparar as duas soluções. Os resultados foram apresentados na Figura 49.

Figura 49 - Comportamento de adsorção e dessorção de Mo pelas soluções de NaOH e NH_4OH

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 49, observou-se que a quantidade de Mo adsorvido na nanomagnetita é recuperada utilizando soluções de NaOH e NH_4OH 1 mol L^{-1} , obtendo-se recuperação de 86,4% e 72,9%, respectivamente.

5.10 Influência dos íons de Al, Te, Ru, I e Zr na adsorção e dessorção de Mo

A solução proveniente de um processamento de dissolução alcalina de alvos de UAl_x irradiados com NaOH 3 mol L^{-1} (pH 14) contém, após a separação do precipitado de U por técnica de filtração, alta concentração de íons de Al e todos os íons de produtos de fissão representados na Figura 12. Assim sendo, estudou-se a influência do Al e de alguns íons que possivelmente poderiam sofrer adsorção pelas nanopartículas de magnetita, tais como o Te, Ru, I e Zr, competindo com a adsorção de Mo. Considerou-se uma quantidade próxima da real encontrada na solução de dissolução para cada elemento estudado.

5.10.1 Adsorção de Mo na presença de íons Al

Prepararam-se soluções de Al 26 g L⁻¹ contendo Mo 0,5 mg L⁻¹ (com traçador ⁹⁹Mo) em pH 0,5, 2 e 3. Nesses valores de pH, o Al encontra-se como íons Al³⁺. A concentração de Al estudada foi próxima daquela encontrada em solução de dissolução alcalina porém para os valores de pH estudados considerou-se-se ácido pressupondo-se que o adsorvente de nanopartículas de magnetita irá substituir a alumina no processo argentino como foi destacado na Figura 16. A solução do processo que alimenta a coluna de alumina tem um pH ácido.

Cada solução foi submetida ao processo de adsorção segundo o item 4.6.1, durante 60 s sob 200 rpm. Após a medição da atividade do sobrenadante, este foi submetido a um *spot test* com NaOH 8 mol L⁻¹ a fim de verificar a presença de Al. Com adição controlada de NaOH, verificou-se o aumento gradativo do pH do sobrenadante até a formação de um precipitado branco Al(OH)₃. O Al apresenta-se solúvel como íons Al³⁺ em pH menor ou igual a pH 3 e como íon aluminato [Al(OH₄)]⁻ em pH maior que 12. Entre o pH maior que 3 e menor que 12, o Al precipita como hidróxido Al(OH)₃. O intervalo de precipitação varia com a concentração de Al, quanto maior a concentração maior o intervalo de precipitação.

Aplicando-se o *spot test*, observou-se a formação de precipitado branco de hidróxido de Al em todos os sobrenadante confirmando a presença de Al. A presença de Al não alterou o perfil de adsorção de Mo, o qual manteve-se próximo de 100%, comprovado pelo gráfico da Figura 50.

Fonte: autor da dissertação.

5.10.2 Adsorção de Te, Ru, Zr e I

Na solução de ^{99}Mo de fissão, outros produtos da fissão dos alvos de urânio estão presentes, os quais poderão contaminar o ^{99}Mo adsorvido durante o processo de dessorção na nanomagnetita. Assim, estudou-se a adsorção e dessorção dos produtos de fissão representados por Te, Ru, I e Zr.

Soluções aquosas em pH 3 contendo íons de cada um dos elementos foram colocadas em contato com nanopartículas de magnetita segundo o procedimento em batelada descrito para o Mo.

Foi adicionado 1 mL de solução contendo cada espécie e seu respectivo radioisótopo $^{123\text{m}}\text{Te}$, ^{103}Ru , ^{95}Zr e ^{131}I separadamente em 15 mg de magnetita. Os frascos foram agitados durante 30 min sob 200 rpm. O sobrenadante foi separado após o contato e foi realizada a análise gama para calcular a concentração de metais adsorvida nas nanopartículas de magnetita. Utilizaram-se soluções de Te 5 mg L⁻¹, Ru 5 mg L⁻¹, Zr 16 mg L⁻¹ e I 1 mg L⁻¹, e o pH foi ajustado para 2. A atividade dos radioisótopos foi monitorada por espectrometria gama no detector HPGe, utilizando as energias de 159 keV para $^{123\text{m}}\text{Te}$, 364,5 para ^{131}I , 755 keV para ^{95}Zr e 497 keV para ^{103}Ru nas leituras.

A quantidade de cada espécie adsorvida na nanomagnetita foi apresentada no gráfico da Figura 51. Das espécies estudadas, somente o Zr e o Te apresentaram valores expressivos de adsorção de 72% e 48%, respectivamente, seguido de Ru com 14%. O I apresentou baixa afinidade pela nanomagnetita com somente 2% adsorvido.

Figura 51 - Adsorção do I, Ru, Te e Zr pela nanomagnetita

Fonte: autor da dissertação.

5.10.3 Dessorção de Te, Ru, I e Zr

Deu-se sequência à etapa de dessorção com as nanomagnetitas adsorvida com Te, Ru, I e Zr, obtidas no item 5.10.2, usando como dessorventes soluções de NaOH e NH_4OH 1 mol L^{-1} .

Os resultados apresentados na Figura 52 mostram que o Te, Ru e o Zr são adsorvidos significativamente na nanomagnetita. Entre os três elementos, o Te e o Ru sofrem dessorção com as soluções básicas o qual eventualmente contaminarão o ^{99}Mo de fissão durante o processamento de separação dos produtos de fissão. Como o Mo também é facilmente dessorvido com solução de caráter básico, faz-se necessária uma segunda etapa de separação para obtenção do ^{99}Mo livre de contaminantes. Quanto ao Zr, apesar de 72% serem adsorvidos não foi verificado dessorção pelas soluções básicas, fato favorável para o processamento do ^{99}Mo pela nanomagnetita. O I foi o elemento que apresentou menor porcentagem de adsorção e não sofreu dessorção.

Figura 52 - Comportamento de adsorção e dessorção de Te, Ru, I e Zr da nanomagnetita

Fonte: autor da dissertação.

5.11 Estudo da coluna de nanomagnetita

Realizaram-se estudos preliminares com coluna de nanopartículas de magnetita visando possível aplicação no processo de separação de ^{99}Mo de fissão.

Estudou-se o comportamento de adsorção de Mo em leito cromatográfico em duas situações: carga somente com o Mo(^{99}Mo) e carga mista com Ru, Te, Zr e I e seus respectivos traçadores. Após a percolação da carga, a coluna foi lavada com água destilada e percolou-se hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹ para dessorção do Mo. Cada fração de volume do efluente recolhido foi analisado por espectrometria gama a fim de determinar a contagem dos traçadores.

A Tabela 11 mostra todas as condições utilizadas no estudo de retenção, lavagem e eluição de Mo em coluna de nanopartículas de magnetita.

Tabela 11 - Parâmetros para estudo da adsorção de Mo em coluna

Massa de nanomagnetita (mg)	100,3
pH da carga	5
[Mo] (mg L ⁻¹)	50
Volume coletado (mL)	2
Vazão (gota*/5s)	1
Diâmetro coluna	0,3
Altura do leito (cm)	1,2
Volume da carga (mL)	8
Dessorvente	NaOH

*1 gota ~ 50 uL

Fonte: autor da dissertação.

A Figura 53 ilustra o perfil da curva de eluição de Mo, sendo recuperado 86,9% de Mo em 8 mL de NaOH 1 mol L⁻¹.

Figura 53 - Perfil da curva de eluição de Mo da coluna de nanopartículas de magnetita

Fonte: autor da dissertação.

Para o estudo da coluna com a carga mista, foram utilizados os parâmetros descritos na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros para estudo da adsorção com coluna e carga mista

Massa de nanomagnetita (mg)	150
pH	2
[Mo] (mg L ⁻¹)	5
[Ru] (mg L ⁻¹)	5
[Zr] (mg L ⁻¹)	7
[I] (mg L ⁻¹)	1
[Te] (mg L ⁻¹)	1
Volume coletado (mL)	1,8
Vazão (gota/5s)	1
Diâmetro coluna	0,4
Altura do leito (cm)	0,9
Volume da carga (mL)	8

Fonte: autor da dissertação.

A adsorção das espécies iônicas estudadas pela nanomagnetita repetiu o comportamento apresentado nos estudos em batelada. O Ru e o I foram retidos parcialmente na coluna de nanomagnetita. Já o Zr e o Te foram 100% adsorvidos. Igualmente o Mo foi totalmente adsorvido pela nanomagnetita, comprovando que a presença de demais espécies não interferiu na sua adsorção. Os valores são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Estimativa de retenção dos íons Te, Ru, I, Zr e Mo na coluna com 150 mg de nanomagnetita

Te	Ru	Zr	I	Mo
100%	34%	100%	51%	100%

Fonte: autor da dissertação.

Neste experimento não foi possível dar sequência à etapa de eluição de Mo devido à perda de nanopartículas de magnetita durante a etapa de lavagem do leito com água destilada. A perda foi ocasionada por arraste dos grãos (aglomerados) de nanopartículas de magnetita que atravessaram o filtro de algodão.

Estudos detalhados de coluna acoplada a um sistema com imã dará continuidade a esta pesquisa de mestrado a fim de solucionar a perda das nanopartículas.

6 CONCLUSÕES

A síntese de nanopartículas de magnetita por micro-ondas destacou-se pela pureza do produto obtido utilizando uma metodologia simples, rápida e de baixo custo.

As análises de caracterização mostraram que o material apresentou alta pureza para a fase magnetita e os padrões de difração e célula unitária foram compatíveis àqueles encontrados na literatura.

Observaram-se morfologia esférica e dispersão espacial praticamente homogênea. As bandas de absorção comprovaram as ligações características do ferro da fase magnetita.

O material apresentou boa resistência térmica e propriedades superparamagnéticas com alta magnetização de saturação, duas características essenciais para aplicabilidade em processos de separação por adsorção e magnética.

As nanopartículas de magnetita responderam positivamente à aplicação como adsorventes de ^{99}Mo , atingindo taxas superiores a 90% de adsorção nos sistemas analisados.

Os estudos de dessorção mostraram que é possível recuperar praticamente todo o molibdênio ligado às nanopartículas sem causar danos a integridade física do material.

A presença dos produtos de fissão do urânio investigados não interferiram na adsorção do ^{99}Mo e também podem ser dessorvidos com soluções dessorventes de caráter básico.

Os estudos preliminares com coluna cromatográfica indicaram que as nanopartículas de magnetita sintetizadas têm potencial para serem aplicadas em processos reais de separação e purificação de radioisótopos.

Com os resultados de adsorção e dessorção do Mo e dos elementos Te, Ru, Zr e I, simulando produtos de fissão objetos nesta pesquisa conclui-se que a nanomagnetita tem um grande potencial de aplicação no processo de purificação do ^{99}Mo de fissão, podendo substituir a alumina na última etapa de purificação no protocolo baseado no processo argentino da CNEA. No processo ROMOL-99, as nanopartículas podem ser aplicadas no início do processo de separação do ^{99}Mo , porém etapas adicionais de ajuste de pH teriam que ser adicionadas ao processo.

A utilização da técnica de adsorção aliada à separação magnética mostrou ser uma alternativa que pode ser aproveitada na pesquisa e desenvolvimento do projeto RMB. Entretanto, mais estudos devem ser investigados com interferentes e outros produtos de fissão e verificar a viabilidade tecnológica e econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFKHAMI, A.; NOROOZ-ASL, R. Removal, precocentration and determination of Mo(VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles, Colloids and Surfaces **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 346, pp. 52-57, 2009.

AHMAD, M; VANDEGRIFT, G.; CRISTINI, P. Molybdenum-99 (99Mo): Past, Present, and Future. **Science and Technology of Nuclear Installations**, v. 2014, p. 3, 2014.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química**. São Paulo: LTC, 1998.

ATOMIC MASS DATA CENTER, 2003. Disponível em:
< <http://amdc.in2p3.fr/nubase/Nubase2003.pdf>>. Acesso em 14 jun. 2014.

AUZANS, E.; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. Synthesis and properties Mn-Zr ferrite ferrofluids. **Journal of Material Science**, v. 34, pp. 1253-1260, 1999.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption; a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.

BANERJEE, S.; PILLAI, M. R. A.; RAMAMOORTHY, N. Evaluation of Tc-99m in diagnostic radiopharmaceuticals. **Seminars in Nuclear Medicine**, v. 31, p. 260-277, 2001.

BONIOLO, MILENA RODRIGUES. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. 121 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo.

BRASIL NUCLEAR, RMB: em 2018, autossuficiência na produção de radioisótopos. **Informativo da Associação Brasileira de energia Nuclear**, v. 19, n. 40, 2013.

BRUCE, I. J., TAYLOR, J.; TODD, M.; DAVIES, M. J.; BORIONI, E.; SANGREGORIO, C. SEN, T. Characterization and application of silica-magnetite nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 284, pp. 145-160, 2004.

BRUCH, L. W.; COLE, M. W.; ZAREMBA, E. **Physical adsorption: forces and phenomena**. Oxford: Clarendon press, 1997.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, R. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, pp. 309-319, 1938.

CAMILO, RUTH LUQUESE. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrietoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. 209 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo.

CARUSO, F.; SPASOVA, M.; SUSHA, A.; GIERSIG, M.; CARUSO, R. A. Magnetic nanocomposite particles and hollow spheres constructed by a sequential layering approach. **Chemistry of Materials**, vol. 13, no. 1, pp. 109–116, 2001

CHAGAS, AECIO PEREIRA. **Termodinâmica química**, Campinas: Editora da Unicamp, 1999.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing— **Annual Review. Fluid mechanics and transport phenomena**, v 58, pp 330-363, 2012.

CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite and maghemite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, pp. 194-198, 2013.

CHOWDHURY, S.R., YANFUL, E.K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. **Journal of Environmental Management**, v. 91, pp. 2238-2247, 2010.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Editora da USP, 1981.

CLARK, D. E.; FRANK, D. G.; SUTTON, W. H. Microwaves: Theory and Application in Materials Processing. **Ceramic Society**, v. 596, pp. 1993.

CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS. **Annual Review of Material Science**, v. 26, p. 299-331, 1996.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1972.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

CRISTINI, P. R.; COLS, H. J.; BAVARO, R.; BRONCA, M. CENTURIÓN, R.; CESTAU, D. Production of Molybdenum-99 from Low Enriched Uranium Targets. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS - RERTR, 2002, San Carlos de Bariloche, Argentina.

DANTAS, V. Uma crise anunciada: pode faltar molibdênio-99 em 2016. **Revista Brasil Nuclear**. Rio de Janeiro, ago. 2014. Seção Especial. Disponível em: <http://www.aben.com.br/revista-brasil-nuclear/edicao-n-42/especial_12#noticia>. Acesso em 24 jul. 2015

DONGA, J. H.; FREDRICKSONB, D. K.; KENNEDYB, J. W.; ZACHARAB, R. M.; KUKKADAPUB, T. K.; ONSTOTTA, C. Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite. **Chemical Geology**, v. 169, pp. 299-318, 2000.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.

DURANT, W. **A história da filosofia: coleção os pensadores**. São Paulo: Nova Cultura, 2000.

EL-NAGGAR, I.M.; MOWAFY, E.A.; IBRAHIM, G.M.; ALY, H.F. "Sorption Behaviour of Molybdenum on Different Antimonates Ion Exchangers," **Adsorption**, 9, pp. 331–336 (2003).

FAN, N.; MA, X.C.; LIU, X.Z. ; XU, L.Q. ; QIAN, Y.T. The formation of a layer of Fe₃O₄ nanoplates between two carbon films. **Carbon**, v. 45, pp. 1839-1846, 2007.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. **Adsorption processes for water treatment**, Boston: Butterworths, 1987.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, 29 de dezembro de 1959, CALIFORNIA Institute of Technology (Caltech). Eng. Sci. Califórnia: Caltech, fevereiro 1960.

FEYNMAN, R. P. **Física em Seis Lições**. Rio de Janeiro: Ediouro, 2006.

FISHBINE, G. **The investor's guide to nanotechnology & micromachines**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

GENG, B.Y.; F.M. ZHAN, H.; JIANG, Y.J.; GUO, Z.J. XING. One-pot synthesis of Fe₃O₄ nanoprisms with controlled electrochemical properties. **Chemical Communications**, v. 44, pp. 5773–5775, 2008.

GIRALDO, L.; ERTO, A.; MORENO-PIRAJAN, J. C. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization, **Adsorption**, vol. 19, pp. 465-474, 2012.

GRIFFITHS, J. D. **Introduction to electrodynamics**. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1999.

GUIMARÃES, A. P. **Principles of Nanomagnetism**. New York: Editora Springer, 2009.

HEUSER, J.A.; SPENDEL, W.U.; PISARENKO, A.N.; YU, C.; PECHAN, M.J.; PACEY, G.E. Formation of surface magnetite nanoparticles from iron-exchanged zeolite using microwave radiation. **Journal of Materials Science**, v. 42, pp. 9057-9062, 2007.

HO, Y.S. Comments on “Removal of zirconium(IV) from aqueous solution by *Coriolus versicolor*: Equilibrium and thermodynamic study”. **Ecological Engineering**. V. 58, pp. 1-2, 2013.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M. Comportamento magnético de nanopartículas de magnetita sintetizadas por micro-ondas. **Proceedings... CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBeCiMat**, 2010, Campos do Jordão, SP.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M. Evaluation of magnetite nanoparticles as molybdenum ions adsorbent. **Proceedings...** INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC, 2011, Belo Horizonte, MG.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M., DAMASCENO, M. O. Avaliação de nanopartículas de magnetita sintetizadas por micro-ondas e banho térmico na remoção do corante reativo laranja 16. **Proceedings...** ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO E SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO SOBRE ADSORÇÃO – EBA&IBA, 2012, Recife, PE.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M., Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Microwave Irradiation and Characterization. **Proceedings...** SEVENTH INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY - PTECH, 2009, Atibaia, SP.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M. Adsorption study of Mo-99 on magnetite nanoparticles by langmuir and freundlich isotherms. **Proceedings...** 5TH LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – NANOMAT, 2012, São Carlos, SP.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M., DAMASCENO, M. O.; SANTOS, J. C. Study on optimum conditions for mo-99 adsorption by magnetite nanoparticles. **Proceedings...** INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC, November 24-29, 2013, 2013 Recife, PE.

HONG, E. H.; LEE, K.; OH, S. H.; PARK, C. Synthesis of Carbon Nanotubes using Microwave Radiation. **Advanced Functional Materials**, v. 13, pp 961-966, 2003.

HYEON, T.; LEE, S.S.; PARK, J.; CHUNG, Y.; NA, H.B. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, pp. 12798-12801, 2001.

INVAP. Disponível em: <<http://www.invap.com.ar/es/proyectos/reactor-opal-de-australia.html>>. Acesso em 20 jun. 2014.

IPEN, 2010. Disponível em: <<http://www.ipen.br/sitio/index.php?idc=7193>>. Acesso em 20 jun. 2014.

IPEN, 2011. Disponível em: <<http://www.ipen.br/sitio/index.php?idc=8784>>. Acesso em 20 jun. 2014.

IPEN, 2013. Disponível em: RADIOFARMÁCIA <<https://www.ipen.br/sitio/?idm=257>>. Acesso em 20 jun. 2014.

IVANOV, V. M.; KOCHLAJEVA, G. A; PROKHOROVA, G. V. Methods for Determining Molybdenum. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 57, pp. 758–772, 2002.

JEPPU, G. P.; PRABHAKAR, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 46, pp. 129–130, 2012.

JILES, David. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. Índia: Chapman & Hall, 1998.

JUNIOR, N. D. V. 2011 Radiofármacos – uma colaboração para a medicina brasileira. Disponível em: <<http://www.fAAP.br/cees/energianuclear/pdf/Nilson%20Dias%20Vieira%20Junior.pdf>>. Acesso em 20 jun. 2014.

KANNAN, K.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes Pigments**, v. 51, pp. 25-40, 2001.

KNOBEL, MARCELO. **Estudo do desenvolvimento de materiais nanocristalinos**.1992. 199 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Campinas.

LACHEISSERIE, E. T.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. **Magnetism – Fundamentals**. Boston: Editora Springer Science + Business Media, Inc, 2005.

LADEIRA, A.C.Q.; MORAIS. C. A. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange-column experiments. **Mineralogy Engineering**, v. 18, p. 1337-1340, 2005.

LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. **Chemical Materials**, v. 8, p. 1770-1783, 1996.

MA, M.; ZHANG, Y.; YU, W.; SHEN, H.; ZHANG, H.; GU, N. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 212, pp. 219-226, 2003.

MACHADO, L. Brasil a caminho da autossuficiência na produção de radioisótopos e radiofármacos. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/noticias/1st-noticias-informe.asp?ano=2012&num=6>>. Acesso em 20 jun. 2014.

MALINOVSKY, D.; RODUSHKIN, I.; BAXTER, D.; INGRIA, J.; ÖHLANDER, B. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 245, pp. 94–107, 2005.

MARQUES, F. L. N.; OKAMOTO, M. R. Y.; BUCHPIGUEL, C. A. Alguns aspectos sobre geradores e radiofármacos de tecnécio-99m e seus controles de qualidade. **Radiolologia Brasileira**. v. 34, pp. 233–239, 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rb/v34n4/11251.pdf>>. Acesso em: 02 dez. 2013.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 17, pp. 1247-1248, 1981.

MONTEIRO, R. A.; YAMAURA, M; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. F. P. Adsorção de Níquel pelas Fibras de Coco Verde. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2008, Campina Grande, PB.

MUENZE, RUDOLF.; BEYER, G.J.; ROSS, R.; WAGNER, G.; NOVOTNY, D.; FRANKE, E.; JEHANGIR, M.; PERVEZ, S.; MUSHTAQ, A. The Fission-Based ⁹⁹Mo Production Process ROMOL-99 and Its Application to PINSTECH Islamabad. **Science and Technology of Nuclear Installations**, v. 2013, 2013. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/stni/2013/932546/>. Acesso em: 20 jun. 2014.

MURILLO, Y. S.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C. Determination of the 2,4-dinitrofenol adsorption kinetic on bovine bone char by UV-VIS spectrophotometry. **Revista Colombiana de Química**, v. 40, pp. 91-103, 2011.

NAKATANI, Y.; MATSUOKA, M. Some electrical properties of γ -Fe₂O₃ ceramics. **Japanese Journal Applied Physics**, v. 22, pp. 233-239, 1983.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared Spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, pp. 2493-2497, 2008.

NELSON, M.; SHIPBAUGH, C. **The potential of nanotechnology for molecular manufacturing**. Califórnia: RAND, 1995.

NICOLAU, D. E.; PHILLIMORE, J.; CROSS, R.; NICOLAU, D. V. Nanotechnology at the crossroads: the hard or the soft way? **Microelectronics Journal**, v. 31, p. 611-616, 2000.

OLAZABAL, M. A.; ORIVEA, M. M.; FERNÁNDEZA, L. A.; MADARIAGAA, J. M. Selective extraction of vanadium (V) from solutions containing molybdenum (VI)

by ammonium salts dissolved in toluene. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 10, pp. 623–635, 1992.

OSSO, J. A. J. Comunicação pessoal. 2° Workshop do Projeto Mo-99, 2011.

ÖZDEMİR, Y.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, pp. 419–427, 2006.

PESSOA, E. F.; COUTINHO, F. A. B.; SALA, O. **Introdução à Física Nuclear**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, Ltda., 1978.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, pp. 421-427, 2012.

PRAKASH, A; MCCORMICK, A.V.; ZACHARIAH, M.R. Aero-Sol-Gel Synthesis of Nanoporous Iron-Oxide Particles: A Potential Oxidizer for Nanoenergetic Materials, **Chemical Materials**, v.16, 1466–1471, 2004.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. USA: Nace International, 1974.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAHA, G.B. **Fundamentals of nuclear pharmacy**. EUA: Springer, 1998.

SAHOO, S.K.; AGARWAL, K.; SINGH, A.K.; POLKE, B.G.; RAHA; K.C. Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion

precipitation–calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃. International **Journal of Engineering and Science Technology**, vol. 2, pp. 118-126, 2010.

SAMEH, A. A.; HANS J. A. Production Techniques of Fission Molybdenum-99. **Radiochimica Acta**, vol. 41, pp 65-72, 1987.

SANDERS, J. P.; GALLAGHER, P. K. Kinetics of the oxidation of magnetite using simultaneous TG/DSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 72, pp.777–789, 2003.

SHEHA, R. R.; METWALLY, E. Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, pp. 354-361, 2007.

SOARES, M. Magnetismo de materiais. <<http://www.mspc.eng.br/elemag/eletm0260.shtml>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. **Cinética química – Teoria e Prática**. Campinas: Editora Átomo, 2008.

STOPA, L. C. B.; YAMAURA, M. Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite nanoparticles: adsorption and desorption. International **Journal of Nuclear Energy Science and Technology**. v. 5, pp. 283-289, 2010.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **The Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization**. Alemanha: Editora Wiley-VHC, 2000.

TAHAR, L. B.; OUESLATI, M. H.; ABUALREISH, M. J. H. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 512, pp. 115-126, 2018.

TOMA, H. E. **O mundo nanométrico: a dimensão do novo século**. São Paulo: Editora Oficina de Textos, 2004.

TURIEL, E.; PEREZ-CONDE, C. MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. **Analyst**, v.128, pp.137–141, 2003.

WANG, J.; CHEN, Q.W.; ZENG, C.; HOU, B.Y. Magnetic-field-induced growth of single-crystallite Fe₃O₄ nanowires. **Advanced Materials**, v.16, pp.137–140, 2004.

WANG, W. W.; ZHU, Y.J.; RUAN, M.L. Microwave – Assisted Synthesis and Magnetic Property of Magnetite and Hematite Nanoparticles. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 9, pp. 419–426, 2007.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of American Society of Civil Engineers**, v. 89, pp. 31, 1963.

WELCH, M.J.; REDVANTY, C.S. **Hand- book of radiopharmaceuticals – Radio- chemistry and Applications**. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltda, 2003

WILLIAMS, J. A.; BAXTER, W.; COLLINS, G.; HARDING, K.; LESLIE, C. M.; SILLS, R. J. The application of high gradient magnetic separation in nuclear fuel reprocessing. **Nuclear Technology**, v. 52, p. 284-294, 1981.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. Estudos de adsorção para remoção de urânio em meio nítrico usando um biossorvente. **Proceedings... CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 2007, Belo Horizonte, MG.

YAMAURA, M., SANTOS, J. L., DAMASCENO, M. O., EGUTE, NAYARA S., MORAES, A. A. N., SANTOS, B. Z. Biomass as biosorbent for Molybdenum ions. **Proceedings...** International Nuclear Atlantic Conference INAC, 2013, Recife, PE.

YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACEDO, M.A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H.E. Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. vol 279, pp. 210-217, 2004.

YAMAURA, M.; FREITAS, A. A.; YAMAMURA, A. P. G.; TANAKA, R. M. N.; FORBICINI, C. A. L. G. O.; CAMILO, R. L.; ARAUJO, I. C. Studies on the separation of ^{99}Mo from nitric acid medium by alumina. In: International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors - RERTR, 2010, Lisboa, Portugal.

YAMAURA, M.; FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash, **Journal of Materials Science**, v. 48, pp. 5093-5101, 2013.

YAMAURA, M., CAMILO, L.R., FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, pp. 152-156, 2002.

YAN, A.G.; LIU, X.H.; QIU, G.Z.; WU, H.Y.; YI, R.; ZHANG, N. Solvothermal synthesis and characterization of size-controlled Fe_3O_4 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, pp. 487–491, 2008.

YU, S.H.; Yoshimura, M. Ferrite/Metal Composites Fabricated by Soft Solution Processing. **Advanced Functionalized Materials**, v. 12, 9–15, 2002.

ZADDACK, G. **Gamma Spectrum Catalog**. Alemanha: Als Manuskript Gedruckt, 1973.

ZHANG, D.E.; ZHANG, X.J.; NI, X.M.; SONG, J.M.; ZHENG, H.G. Fabrication and characterization of Fe₃O₄ octahedrons via an EDTA-assisted route. **Crystal Growth and Design**, v. 7, pp. 2117–2119, 2007.

ANEXO A

ESPECTROGRAMAS DE EMISSÃO γ DO ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Fonte: Zaddach, 1973

Fonte: Zaddach, 1973

Fonte: Zaddach, 1973

Fonte: Zaddach, 1973

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.