



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**NANOCOMPÓSITOS À BASE DE Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ Fe- $\alpha$  PARA APLICAÇÕES  
TÉRMICAS**

**Suelanny Carvalho da Silva**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:**

**Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**Co - Orientador:**

**Prof. Dr. Rubens Nunes Faria Jr.**

**São Paulo  
2012**



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**NANOCOMPÓSITOS À BASE DE  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / Fe- $\alpha$  PARA  
APLICAÇÕES TÉRMICAS**

**SUELANNY CARVALHO DA SILVA**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

Co – Orientador:

Prof. Dr. Rubens Nunes Faria Jr

**SÃO PAULO  
2012**

*"À parte isso,  
tenho em mim todos os sonhos do mundo."*

*(Fernando Pessoa)*

*Aos meus pais,  
com carinho...*

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>i</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>v</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 – Nanociência e Nanotecnologia .....	1
1.2 – Nanomagnetismo .....	2
1.3 – Aquecimento magnético .....	3
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
2.1 – Objetivo geral .....	6
2.2 – Objetivos específicos.....	6
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>7</b>
3.1 – Materiais magnéticos.....	7
3.1.1 – Curva de histerese magnética .....	7
3.1.2 – Nanopartículas magnéticas – Superparamagnetismo – SPIONs.....	9
3.2 – Obtenção de pós nanomagnéticos .....	11
3.2.1 – Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR).11	
3.2.2 – Processo de solidificação rápida (“ <i>Melt Spinning</i> ”) .....	16
3.2.3 – Obtenção de ligas por processo mecânico (“ <i>Mechanical Alloying</i> ”)...20	
3.2.4 – Moagem mecânica (“ <i>Mechanical Milling</i> ”).....	21
3.3 – Materiais magnéticos para aplicações térmicas .....	24
3.3.1 – Mecanismos de perdas (mecanismo de dissipação térmica).....	24
3.3.2 – Hipertermia .....	28
3.3.3 – Materiais com potencial para aplicação em hipertermia .....	33
3.3.4 – Rotas de sínteses .....	38
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>44</b>
4.1 – Preparação de pós nanocompósitos .....	45
4.2 – Caracterização magnética dos pós .....	48
4.3 – Caracterização microestrutural.....	48
4.3.1 – Difração de raios X.....	48
4.3.2 – Microscopia eletrônica .....	49
4.4 – Análise de teor de carbono.....	49
4.5 – Hipertermia .....	50

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
5.1 – Avaliação do efeito do tempo de moagem.....	52
5.2 – Caracterização magnética dos pós .....	61
5.3 – Caracterização microestrutural.....	69
5.3.1 – Difração de raios X.....	69
5.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV – FEG) .....	72
5.3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	75
5.4 – Hipertermia .....	80
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>

## *Agradecimentos*

*“A gratidão é a memória do coração.”*

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela confiança depositada e orientação desde a minha iniciação científica.

Ao Dr. Rubens Nunes de Faria Jr., pela co-orientação.

Ao Dr. Élio Périgo, pela parceria no trabalho e discussões que me ajudaram a esclarecer muitas dúvidas.

Aos Professores que compuseram a banca examinadora deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Magnéticos e do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN, pelo aprendizado e momentos agradáveis vividos.

Ao Nildemar, Celso, Glauson, Larissa, Flávia e Renê pelas análises de microscopia eletrônica de varredura, transmissão e raios X.

Ao Bruno pelas medidas magnéticas realizadas no IPT.

À Dra. Edésia e Anderson, pelos ensaios de aquecimento magnético no Laboratório de Biocatálise do CDTN/ MG e pelos trabalhos em conjunto.

Ao Railson, pela paciência e carinho durante estes quatro anos de caminhada.

Às minhas amigas Milena, Letícia e Caroline que estiveram sempre ao meu lado, me incentivando com muita alegria.

À CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ CNEN-SP, pela oportunidade de realização deste trabalho.

# NANOCOMPÓSITOS À BASE DE $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / $\alpha\text{-Fe}$ PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS

SUELANNY CARVALHO DA SILVA

## RESUMO

Neste trabalho, pós magnéticos nanoestruturados de  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$  ( $x = 6, 8, 10$  e  $12$ ) foram preparados a partir da combinação do processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) e moagem de alta energia entre uma liga em estado bruto de fusão ( $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ ) e  $\text{Fe-}\alpha$  em pó. As nanopartículas produzidas apresentaram propriedades magnéticas e microestruturais comparáveis aos estudos realizados em hipertermia.

O tempo ideal para obtenção de nanopartículas magnéticas é de 5 horas (a 900 rpm). Foi constatado que quanto maior o tempo de moagem, maior o percentual de carbono nas partículas (0,05 – 3,43 % C). O carbono é proveniente do ácido oléico adicionado como surfactante na etapa de moagem.

Os nanocompósitos obtidos exibiram forças coercivas entre 80 Oe ( $6,5 \text{ kAm}^{-1}$ ) e 170 Oe ( $13,5 \text{ kAm}^{-1}$ ), e momentos magnéticos variando entre 81 –  $129 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ . A partir da difração de raios X foram identificadas apenas duas fases em todas as amostras:  $\text{Fe-}\alpha$  e a fase magnética  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Nanopartículas isoladas com diâmetro aproximado de 20nm foram analisadas.

Todas as composições estudadas apresentaram aquecimento proveniente da exposição a um campo magnético alternado ( $f = 222 \text{ kHz}$  e  $H_{max} \sim 3,7 \text{ kAm}^{-1}$ ) comparáveis aos reportados na literatura. As variações de temperaturas ( $\Delta T$ ) dos pós foram: 51 K referente à composição de  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ , 41 K para  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ , 38 K no composto com 10% at. Pr ( $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ ) e 34 K em  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ . As taxas de absorção específicas estimadas foram de  $201 \text{ Wkg}^{-1}$  para a composição  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ ,  $158 \text{ Wkg}^{-1}$  para a composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  e  $114 \text{ Wkg}^{-1}$  para as composições  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  e  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .

**Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/  $\alpha$ -Fe NANOCOMPOSITES FOR THERMAL APPLICATIONS****SUELANNY CARVALHO DA SILVA****ABSTRACT**

In this work, Pr<sub>x</sub>Fe<sub>94-x</sub>B<sub>6</sub> (x = 6, 8, 10 and 12) nanostructured powders were prepared by a combination of hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination (HDDR) process with high energy milling applied to the mixture of an as-cast alloy (Pr<sub>14</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>6</sub>) and  $\alpha$ -Fe. The produced nanoparticles showed magnetic properties comparable to those reported in hyperthermia studies.

The optimal time to obtain the magnetic nanoparticles is 5 hours (at 900 rpm). It was verified that longer milling times cause an increase in carbon percentage on the particles. The carbon is derived from oleic acid added as a surfactant in the milling step.

The nanocomposites exhibit coercive force ranging from 80 Oe (6.5 kAm<sup>-1</sup>) to 170 Oe (13.5 kAm<sup>-1</sup>) and magnetic moments in the range of 81 – 129 Am<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>. From the x-ray diffraction analyses, only two phases were found in all samples:  $\alpha$ -Fe and the magnetic phase Pr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Individual nanoparticles with diameter of about 20 nm were verified.

The samples studied presented heating when exposed to an alternating magnetic field ( $f = 222$  kHz e  $H_{max} \sim 3.7$  kAm<sup>-1</sup>) comparable to reported in literature. Temperature variations ( $\Delta T$ ) of the powders were: 51 K for Pr<sub>6</sub>Fe<sub>88</sub>B<sub>6</sub>, 41 K for Pr<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub>, 38 K for Pr<sub>10</sub>Fe<sub>84</sub>B<sub>6</sub> and  $\Delta T = 34$  K for Pr<sub>12</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>6</sub>. The specific absorption rates (SARs) of the powders were 201 Wkg<sup>-1</sup> for Pr<sub>6</sub>Fe<sub>88</sub>B<sub>6</sub> composition, 158 Wkg<sup>-1</sup> on the composition Pr<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub>, and 114 Wkg<sup>-1</sup> for Pr<sub>10</sub>Fe<sub>84</sub>B<sub>6</sub> and Pr<sub>12</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>6</sub> compositions.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1.1</b> – Algumas aplicações da nanociência e nanotecnologia (Roco et al., 1999).....	2
<b>Tabela 3.3.1</b> – Ensaio clínico sobre hipertermia .....	32
<b>Tabela 3.3.2</b> – Propriedades físicas de fluidos ferromagnéticos - <i>FF</i> e suspensões ferromagnéticas – <i>SF</i> (Brusentov et al., 2001).....	34
<b>Tabela 3.3.3</b> – Lista de nanopartículas magnéticas reportada na literatura, para aplicações em hipertermia e liberação controlada de fármacos. <i>NI</i> = <i>não informado pelo autor</i> .....	37
<b>Tabela 4.1.1</b> – Composição química da liga em estado bruto de fusão .....	45
<b>Tabela 4.1.2</b> – Massa dos materiais adicionados para obtenção dos compostos finais, estudados .....	46
<b>Tabela 5.1.1</b> – Propriedades magnéticas dos pós de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ obtidas a partir de MAV, em função da variação do tempo de moagem .....	57
<b>Tabela 5.1.2</b> – Teor de carbono em função do tempo de moagem na composição $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .....	58
<b>Tabela 5.2.1</b> – Propriedades magnéticas dos pós de $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.....	62
<b>Tabela 5.2.2</b> – Propriedades magnéticas dos pós de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.....	64
<b>Tabela 5.2.3</b> – Propriedades magnéticas dos pós de $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.....	65
<b>Tabela 5.2.4</b> – Propriedades magnéticas dos pós de $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.....	67
<b>Tabela 5.4.1</b> – Valores referentes às: temperaturas iniciais ( $T_i$ ), temperaturas finais ( $T_f$ ) e respectivas variações das temperaturas ( $\Delta T$ ), das composições submetidas aos ensaios de hipertermia.....	82

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.1</b> – Curva de histerese de material ferromagnético (Cullity, 1972) .....	8
<b>Figura 3.1.2</b> – Curva de histerese de material superparamagnético (modificado de Cullity, 1972) .....	10
<b>Figura 3.2.1</b> – Processo HDDR (modificado de Nakayama e Takeshita, 1993 B)	11
<b>Figura 3.2.2</b> – Microscopia eletrônica de transmissão do pó da liga $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ , recombinação (Liu et al., 2007).....	12
<b>Figura 3.2.3</b> – Curvas de desmagnetização dos pós HDDR, nas ligas: $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_8\text{B}_{6,5}$ (Ga 0,0) e $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{72,8}\text{Co}_8\text{B}_{6,5}\text{Ga}_{0,2}$ (Ga 0,2) (Sepehri-Amin et al., 2010) .....	14
<b>Figura 3.2.4</b> – Mudanças na microestrutura de pós magnéticos resultantes da etapa de desproporção. (a) 10 min. de desproporção e (b) 3 h. de desproporção (Liu et al., 2011) .....	15
<b>Figura 3.2.5</b> – Variação da remanência (Br), coercividade intrínseca ( $\mu_0 H_{cj}$ ) e produto máximo de energia ( $(BH)_{\text{Max}}$ ), nas amostras processadas em diferentes temperaturas (modificado de Sheridan et al., 2012) .....	16
<b>Figura 3.2.6</b> – Equipamento de solidificação rápida, localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Murakami, 2005) .....	18
<b>Figura 3.2.7</b> – Curva de histerese das fitas de $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$ obtidas por “melt-spun” a uma velocidade de 20 m/ s (Sun et al., 2009) .....	19
<b>Figura 3.2.8</b> – MET das fitas de $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$ obtidas por “melt-spun” a uma velocidade de 20 m/ s (Sun et al., 2009) .....	19
<b>Figura 3.2.9</b> – Variação da coercividade em função do tempo de moagem em pós de $\text{PrCo}_5$ moídos mecanicamente e homogeneizados a 800°C por 1 minuto (Chen et al., 1999 ) .....	22
<b>Figura 3.2.10</b> – MET de pós de $\text{PrCo}_5$ moídos mecanicamente por 240 minutos e tratado termicamente a 800°C durante 1 minuto (Neu et al., 2004) .....	22
<b>Figura 3.2.11</b> – Ciclo de histerese de pós de $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Co}_5$ moídos durante 240 minutos e tratados termicamente a 800°C – 1 min (Orquiz et al., 2008).....	23
<b>Figura 3.3.1</b> – Ilustração dos dois componentes de relaxação magnética (Néel e Browniana) (Laurent et al., 2011).....	25

<b>Figura 3.3.2</b> – Evolução da energia magnética em relação à abertura angular $\theta$ (Laurent et al., 2011).....	27
<b>Figura 3.3.3</b> – Equipamento Celsius TCS (Thermo Cancer Selected). Utilizado para tratamento por hipertermia local – 13,56 MHz – 500 W.....	30
<b>Figura 3.3.4</b> – Equipamento BSD-2000, fabricado pela empresa BSD Medical. É aplicado em hipertermia regional. Com amplificador de 4 canais chega a uma potência de 1200 W e frequência entre 75 – 140 MHz.....	31
<b>Figura 3.3.5</b> – Sistema Iratherm-2000, produzido pelo Instituto Von Ardenne. O fabricante menciona que a hipertermia de corpo inteiro é clinicamente viável, atingindo temperaturas sistêmicas de 41,8 – 42,0°C.....	31
<b>Figura 3.3.6</b> – Radiografias de rato portador de tumor antes (a) e depois (b) do aquecimento magnético. A seta indica a região que foi realizada o tratamento por hipertermia (Hilger et al., 2005).....	35
<b>Figura 3.3.7</b> – Micrografia obtida a partir de MET de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ (Gun'ko et al., 2001).....	38
<b>Figura 3.3.8</b> – Micrografia obtida a partir de MET de nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Gun'ko et al., 2001).....	39
<b>Figura 3.3.9</b> – Micrografia obtida a partir de MET de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Gun'ko et al., 2001).....	39
<b>Figura 3.3.10</b> – Imagem obtida por MET de partículas de magnetita dispersas em água (Liu et al., 2004).....	40
<b>Figura 3.3.11</b> – Histerese magnética de partículas de magnetita. Medida realizada em temperatura ambiente (Liu et al., 2004).....	41
<b>Figura 3.3.12</b> – Imagem de MET de partículas à base de NdFeB moídas durante 10 h (Périgo et al., 2012).....	43
<b>Figura 3.3.13</b> – Variação do momento magnético por unidade de massa ( $\sigma$ ) e coercividade intrínseca ( $H_c$ ) dos pós magnéticos em função do tempo de moagem (Périgo et al., 2012).....	43
<b>Figura 4.1</b> – Fluxograma do procedimento experimental.....	44
<b>Figura 4.1.1</b> – Curva de aquecimento da primeira etapa do procedimento experimental. Hidrogenação e Desproporção da liga de Pr-Fe-B.....	46
<b>Figura 4.1.2</b> – Curva de aquecimento da segunda etapa do procedimento experimental. Dessorção e Recombinação da mistura composta a partir da liga de Pr-Fe-B e dos pós de Fe- $\alpha$ e FeB.....	47
<b>Figura 4.5.1</b> – Equipamento para ensaios de hipertermia.....	51

<b>Figura 5.1.1</b> – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ processados a 900 rpm variando o tempo de moagem: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas; (d) 3 horas; (e) 4 horas; (f) 5 horas; (g) 10 horas, e (h) 20 horas.....	53
<b>Figura 5.1.2</b> – Curva representativa dos valores obtidos de momento magnético em função do tempo de moagem para os pós da liga de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .....	58
<b>Figura 5.1.3</b> – Difractogramas de raios X dos pós à base de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ para diversos tempos de moagem .....	60
<b>Figura 5.1.4</b> – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do pó de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ moído a 900 rpm durante 5 horas. As setas destacam a visualização de alguns planos cristalinos .....	61
<b>Figura 5.2.1</b> – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ .....	63
<b>Figura 5.2.2</b> – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .....	64
<b>Figura 5.2.3</b> – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ .....	66
<b>Figura 5.2.4</b> – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .....	67
<b>Figura 5.2.5</b> – Gráfico dos valores de coercividade em função da adição de Pr na composição e do momento magnético de saturação em função da adição de Pr. Todas as amostras foram submetidas à moagem de alta energia.....	68
<b>Figura 5.3.1</b> – Difractogramas de raios X do pó à base de $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ .....	70
<b>Figura 5.3.2</b> – Difractogramas de raios X do pó à base de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .....	70
<b>Figura 5.3.3</b> – Difractogramas de raios X do pó à base de $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ .....	71
<b>Figura 5.3.4</b> – Difractogramas de raios X do pó à base de $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .....	72
<b>Figura 5.3.5</b> – Micrografias obtidas a partir de SEM – FEG, com aumento de 60000x, dos pós nanomagnéticos da composição: $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ (a); $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ (b); $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ (c) e $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ (d).....	73
<b>Figura 5.3.6</b> – Imagens em alta resolução, obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão, dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ . Aglomerados de partículas (a) e (b) .....	76
<b>Figura 5.3.7</b> – Imagens em alta resolução obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ . Aglomerado de partículas (a) e partícula isolada (b).....	77
<b>Figura 5.3.8</b> – Imagens em alta resolução, obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão, dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ . Aglomerados de partículas (a) e (b).....	78

**Figura 5.3.9** – Imagens em alta resolução obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ . Aglomerado de partículas (a) e partícula isolada (b) ..... 79

**Figura 5.4.1** – Perfis de aquecimento dos pós nanométricos processado a 900 rpm durante 5 horas..... 82

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 – Nanociência e Nanotecnologia

O ano que marca o início dos estudos em nanociência e nanotecnologia é o de 1959, ano em que no dia 29 de dezembro, no CalTech, Califórnia, o físico Richard Feynman proferiu, na Reunião Anual da American Physical Society, a palestra "*There's plenty of room at the bottom*" ("Há mais espaço lá embaixo"). Feynman anunciava ser possível condensar, na cabeça de um alfinete, as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica para, desse modo, afirmar que muitas descobertas se fariam com a fabricação de materiais em escala atômica e molecular. Porém, só na década de 80 os conceitos de Feynman começaram a se tornar realidade com apoio econômico e investimento tecnológico (Feynman et al., 1992).

A nanociência é baseada no fato das propriedades dos materiais se alterarem em função da diminuição da dimensão física, enquanto a nanotecnologia se aproveita destas modificações gerando novas aplicações. As propriedades dos materiais são alteradas nestes espaços confinados devido às modificações na estrutura eletrônica (Hochella, 2002).

Na maioria dos casos, novos nomes foram aplicados aos objetos ou fenômenos que eram desconhecidos para os pesquisadores, há cerca de 20 anos. Estes incluem fulerenos, pontos quânticos, nanotubos, nanofilmes e nanofios, isto é, objetos com pelo menos um nanômetro ( $10^{-7} - 10^{-9}$  m) em uma de suas dimensões (Gubin et al., 2005).

Diversas propriedades dos materiais, como resistência à tração, dureza, resistência à corrosão, ou condutividade térmica e elétrica, podem ser alteradas tanto por meio do controle das estruturas dos materiais em nanoescala ou a partir do desenvolvimento de compósitos. Nanomateriais com melhores propriedades mecânicas resultam em produtos compactos e mais leves, o que indiretamente implica em economia significativa de energia (Zäch et al., 2007).

A nanociência é uma área multidisciplinar, que abrange partes da Física, Engenharia, Biologia, Química, por exemplo. Na Tabela 1.1.1, podem ser verificadas algumas das aplicações desta ciência (Roco et al., 1999).

**Tabela 1.1.1** - Algumas aplicações da nanociência e nanotecnologia (Roco et al., 1999).

<b>SETORES</b>	<b>APLICAÇÕES</b>
<b>Indústria automobilística e aeronáutica</b>	Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis e mais baratos.
<b>Indústria eletrônica e de comunicações</b>	Armazenamento de dados, telas planas e aumento na velocidade de processamento.
<b>Indústria química e de materiais</b>	Catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte mais duras e fluidos magnéticos inteligentes.
<b>Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica</b>	Novos medicamentos baseados em nanoestruturas e materiais para regeneração de ossos e tecidos.
<b>Setor de fabricação</b>	Novos microscópios e instrumentos de medida, ferramentas para manipular a matéria a nível atômico e bioestruturas.
<b>Setor energético</b>	Novos tipos de bateria, fotossíntese artificial e economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores.
<b>Meio-ambiente</b>	Membranas seletivas, para remover contaminantes ou sal da água e novas possibilidades de reciclagem.
<b>Defesa</b>	Detectores de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, sistemas de observação miniaturizados e tecidos mais leves.

## 1.2 – Nanomagnetismo

Nanomagnetismo descreve a ciência e tecnologia sobre o comportamento magnético de sistemas nanoestruturados (1 – 100 nm). A compreensão do

significado de nanomagnetismo é fundamental e pode ser utilizado para ajudar em sistemas integrados com estruturas e projetos complexos que possuem novas funcionalidades. Nanomagnetismo fornece novos modelos para a ciência da matéria condensada (Srajer et al., 2006).

O nanomagnetismo engloba o estudo das propriedades e aplicações do magnetismo de nanopartículas isoladas, nanofios, filmes finos e multicamadas, e amostras magnéticas volumosas que incorporam partículas nanoscópicas (Guimarães et al., 2006).

Nanomagnetismo tem muitas aplicações práticas, da geologia à gravação magnética, dos ferrofluidos até o transporte de drogas que podem ser direcionados a órgãos ou tecidos específicos (Guimarães et al., 2006).

As nanopartículas magnéticas estão presentes em muitas rochas, e o alinhamento dos seus momentos magnéticos sob influência do campo geomagnético permite estudar a datação dessas rochas e a evolução do magnetismo terrestre (Guimarães et al., 2006).

Partículas nanomagnéticas têm inúmeras aplicações em biomedicina, tais como a separação magnética, o direcionamento de medicamentos, a ressonância magnética e a hipertermia (Laurent et al., 2011).

### **1.3 – Aquecimento magnético**

O interesse em estudos com nanopartículas magnéticas vem aumentando devido às descobertas das propriedades físicas e químicas deste material. Em particular, foi demonstrado que a magnetização (por átomo) e da anisotropia magnética de partículas nanométricas podem ser muito maiores que os de amostras micrométricas, ao passo que as diferenças nas temperaturas de Curie ( $T_C$ ) ou Neel ( $T_N$ ), isto é, as temperaturas de orientação paralela ou antiparalela espontânea de rotação, entre nanopartículas e as fases correspondentes microscópicas podem atingir centenas de graus (Gubin et al., 2005).

Os principais interesses relacionados ao aquecimento por indução em alta frequência são relacionados a aplicações médicas para o desenvolvimento de novas terapias, baseadas em suspensões de nanopartículas ferromagnéticas (Gómez-Polo et al., 2012).

Estudos relacionados à aplicação de materiais magnéticos para tratamento de câncer datam de 1957 quando Gilchrist et al. (1957) verificaram a possibilidade de se obter aquecimento em tumores (nodos) injetando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este aquecimento seria dependente da frequência e campo magnético aplicados, e da força coerciva das partículas magnéticas.

A perda de energia em partículas magnéticas em escala nanométrica pode ser caracterizada a partir de poucos mecanismos. O relaxamento magnético e de movimento são chamados de relaxação de Néel e Brown, respectivamente, e são responsáveis pelo aquecimento em sistemas compostos por partículas superparamagnéticas (Kita et al., 2010).

No mecanismo de relaxação browniano, o momento magnético é fixado no sentido do eixo do cristal, e quando o momento magnético se alinha ao campo, a partícula rotaciona. No segundo mecanismo existente (relaxação de Néel), o momento magnético gira dentro do cristal. Para atingir taxas elevadas de aquecimento, a relaxação de Néel não pode ser dominante (Rosensweig, 2002).

Nas partículas ferromagnéticas, a perda por histerese é considerada como um mecanismo dominante. O campo aplicado deve ser alto comparado àqueles aplicados em sistemas de partículas superparamagnéticas. O aquecimento por histerese com uma baixa frequência e maior intensidade de campo magnético aplicado é esperado como uma solução para destruição de células tumorais (Kita et al., 2010).

Em oncologia, o termo “hipertermia” refere – se ao tratamento de doenças malignas a partir do aquecimento de células tumorais. Tal tratamento é geralmente aplicado como um complemento para uma modalidade de tratamento já estabelecido (especialmente radioterapia e quimioterapia) (Hildebrandt et al., 2002).

Nas últimas duas décadas tem sido crescente o número de estudos reportados sobre materiais magnéticos para aplicações em hipertermia. Partículas nanométricas de compostos / ligas formadas a partir de Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Gd, Mg e seus óxidos, são investigados por possuírem potencial como hipertérmicos (Kumar et al., 2011).

Neste trabalho foram preparados pós nanomagnéticos à base de Pr-Fe-B, a partir de um método alternativo e inovador que combina o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) e moagem mecânica de alta energia. A finalidade do tratamento HDDR inicial é de fragilizar a liga bruta, auxiliando a etapa de moagem. Foram realizadas caracterizações microestruturais, magnéticas e ensaios de hipertermia, pois o material possui a característica de aquecimento magnético.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é, a partir da combinação do processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR) e moagem de alta energia, a obtenção de pós magnéticos nanoestruturados produzidos a partir da mistura de uma liga à base de Pr-Fe-B e pós de Fe- $\alpha$  e FeB, que apresentem potencial de aquecimento magnético, para aplicação em hipertermia ou outros propósitos onde o aquecimento localizado seja necessário, como por exemplo em cura de cimentos/ resinas.

### 2.2 – Objetivos específicos

A partir do objetivo geral descrito acima, os objetivos específicos deste trabalho são:

- i) Adequar o processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação e a variação do tempo na moagem de alta energia na mistura da liga de  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$  com os pós de Fe- $\alpha$  e FeB com a finalidade de obter compostos nanométricos com estequiometrias  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$  ( $x = 6, 8, 10$  e  $12$ ). Neste trabalho propõem-se uma nova possibilidade para obtenção de novos materiais, a partir de um processo de obtenção de nanopartículas por um método físico. Este objetivo é relevante tendo em vista o ineditismo do procedimento experimental realizado e do material estudado;
- ii) Correlacionar os resultados obtidos a partir da caracterização magnética, microestrutural e dos ensaios de aquecimento magnético, dos pós nanomagnéticos processados, com os valores reportados na literatura que têm contribuído significativamente nas pesquisas cujo aquecimento localizado seja desejado;
- iii) Avaliar o aquecimento magnético gerado pelos nanocompósitos à base de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe-}\alpha$  para uma possível aplicação em biomedicina, no tratamento de tumores a partir da hipertermia.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – Materiais magnéticos

##### 3.1.1 – Curva de histerese magnética

A maneira mais comum para representar as propriedades magnéticas de um material ferromagnético é a partir de um gráfico da indução magnética  $B$  em função do campo magnético aplicado  $H$ . Alternativamente, pode ser plotado um gráfico da magnetização  $M$  em função do campo  $H$ , uma vez que a indução  $B$  é dada por:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3.1.1)$$

onde  $B$  é expresso em Tesla ( $T$ ),  $\mu_0$  é a constante de permeabilidade no vácuo, em Henries por metro ( $\mu_0 = 4.\pi.10^{-7}Hm^{-1}$ ) e  $H$  e  $M$  estão em ampères por metro ( $Am^{-1}$ ).

A adequação dos materiais magnéticos para certa aplicação é determinada principalmente das características apresentadas pela curva de histerese (Jiles, 1998).

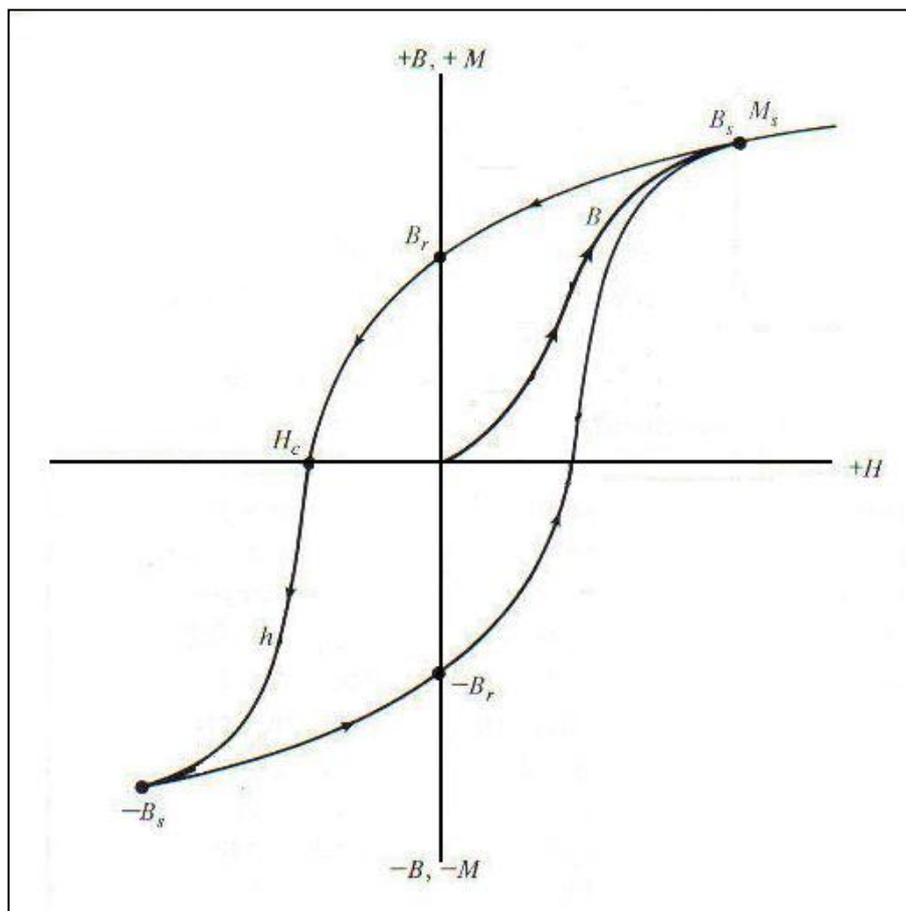
A partir da curva de histerese de um material ferromagnético (Figura 3.1.1), pode ser verificado que não há magnetização em seu estado inicial. A aplicação de um campo  $H$  provoca um aumento da indução magnética, na direção do campo. Se  $H$  é aumentado indefinidamente, a magnetização eventualmente atinge a saturação em um valor que se designa por  $M_S$ . Isto representa que todos os dipolos magnéticos no interior do material estão alinhados na direção do campo  $H$  (Jiles, 1998; Cullity, 1972; Buschow, 2005).

Quando o campo é reduzido à zero, depois da magnetização de um material, a indução magnética restante é chamada de indução remanescente/ remanente  $B_R$ , e a magnetização restante é chamada de magnetização remanescente/ remanente  $M_R$ , expresso por:

$$B_R = \mu_0 \cdot M_R \quad (3.1.2)$$

A indução magnética pode ser reduzida a zero a partir da aplicação de um campo magnético com um campo reverso  $H_C$ . Este campo é conhecido como coercividade. Esta propriedade é fortemente dependente da condição da amostra, sendo afetada por fatores como tratamento térmico ou deformações (Jiles, 1998; Cullity, 1972; Buschow, 2005).

A coercividade intrínseca, denotada como  $iH_C$ , é definida como a intensidade de campo em que a magnetização  $M$  é reduzida à zero. Em materiais magneticamente moles (como: Fe, Co, Ni, ferrites) o  $H_C$  e  $iH_C$  apresentam valores tão próximos um do outro, que normalmente não são feitas distinções. Entretanto, em materiais magneticamente duros (como:  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ) existe uma clara diferença entre os valores obtidos para  $H_C$  e  $iH_C$ , cujo  $iH_C$  é sempre maior que  $H_C$  (Jiles, 1998; Cullity, 1972; Buschow, 2005).



**Figura 3.1.1** – Curva de histerese de material ferromagnético (Cullity, 1972).

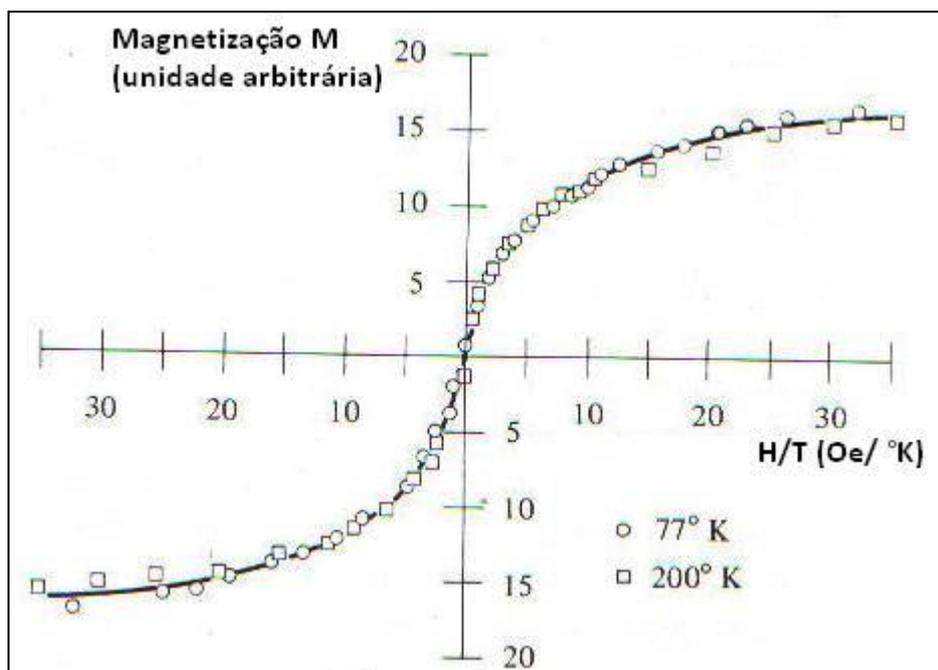
### 3.1.2 – Nanopartículas magnéticas – Superparamagnetismo – SPIONs

Os primeiros estudos sobre partículas magnéticas nanométricas foram realizados por Kittel (1946). Discutiu-se a teoria da estrutura de domínio de partículas ferromagnéticas cuja menor dimensão era comparável ao tamanho do domínio (Weiss). Foi verificado que as características de magnetização macroscópicas de materiais ferromagnéticos são alteradas radicalmente quando as dimensões da amostra são reduzidas abaixo de um comprimento crítico, da ordem de  $10^{-5}$  até  $10^{-6}$  cm.

O nanomagnetismo é um tema de interesse dentro da área de magnetismo do estado sólido. E isto não ocorre apenas devido à crescente demanda por miniaturização, mas também devido aos novos fenômenos, que só ocorrem em nanoescala, como por exemplo, o superparamagnetismo, novos tipos de paredes de domínios magnéticos e estruturas de spin, fenômenos de acoplamento e interações entre corrente elétrica e magnetismo – magnetoresistência (Petracic, 2010).

Modernos armazenamentos de dados magnéticos baseiam-se em princípios de nanomagnetismo e esta tendência aumentará no futuro. Outras áreas do nanomagnetismo também vêm se tornando cada vez mais importantes, por exemplo, no emprego em sensores, aplicações biomédicas, sistemas fotônicos ou refrigeração magnética (Petracic, 2010; Wijaya, 2007).

Superparamagnetismo inclui, ao menos, dois requisitos. Em primeiro lugar, a curva de magnetização não deve apresentar histerese. Os valores de remanência e coercividade são iguais a zero. Em segundo lugar, as curvas de magnetização são sobrepostas quando  $M$  é traçado em função de  $H/T$  (Bean e Livingston, 1959). A Figura 3.1.2 ilustra medidas magnéticas de finas partículas de ferro, dispersadas em mercúrio sólido. As curvas apresentam comportamento superparamagnético típico, e são sobrepostas quando o gráfico foi plotado em função de  $H/T$  (Cullity, 1972).



**Figura 3.1.2** – Curva de histerese de material superparamagnético (modificado de Cullity, 1972).

É considerada superparamagnética uma partícula com um tempo de relaxação menor que o tempo necessário para realizar uma medida. Se, por outro lado, o tempo de relaxação for muito maior que o tempo de medida, a partícula encontra-se no estado bloqueado. Cada partícula tem um tempo de relaxação característico, que é caracterizado pelo tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro (Knobel, 2000).

Nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro (SPIONs – superparamagnetic iron oxide nanoparticles) estão atraindo cada vez mais a atenção das comunidades farmacêuticas e industriais, devido às propriedades magnéticas, excelente biocompatibilidade e potencial para fins biomédicos – em aplicações para terapia contra o câncer e liberação controlada de fármacos (Laurent et al., 2011).

Por definição, não existe histerese para materiais superparamagnéticos. Porém, na realidade, nanopartículas superparamagnéticas podem apresentar uma histerese com valores insignificantes de remanência e coercividade devido a algumas partículas com tamanhos maiores que as demais, ou aglomerados (Mahmoudi et al., 2008; Laurent et al., 2011).

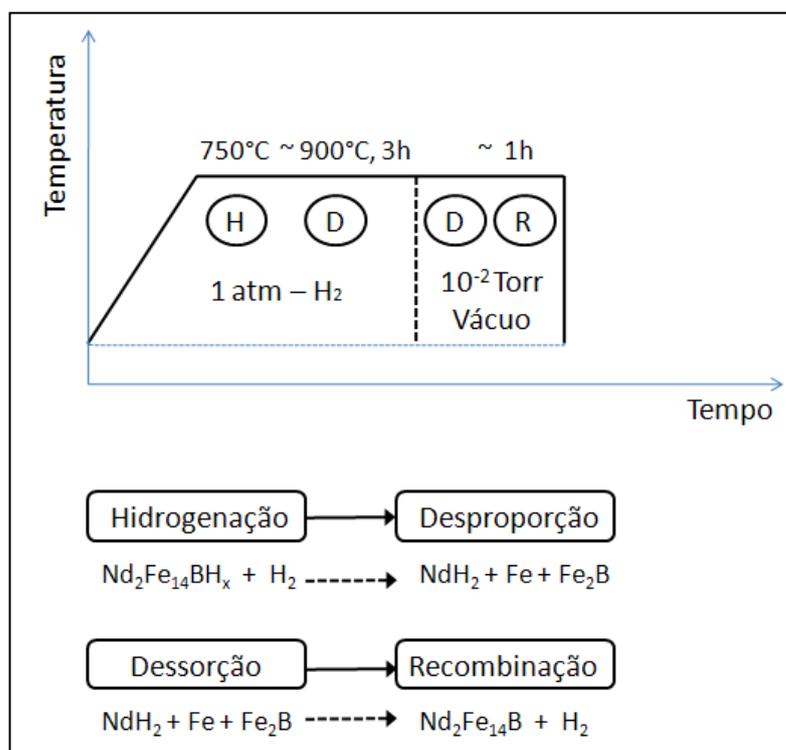
## 3.2 – Obtenção de pós nanomagnéticos

### 3.2.1 – Hidrogenação, Desproporção, Dessorção e Recombinação (HDDR)

O processo HDDR (hidrogenação – desproporção – dessorção – recombinação) é um método para produção de pós magnéticos, compostos por elementos do grupo das terras – raras (TR) e metais de transição (MT) a partir de reações químicas reversíveis (Takeshita e Nakayama, 1989; McGuinness et al., 1990).

O tamanho médio de grão cristalino, no pó magnético, obtido pelo processo HDDR é em torno de 0,3  $\mu\text{m}$  e assume um formato aproximadamente esférico (Nakayama e Takeshita, 1993 A; Coey e O'Donnell, 1997).

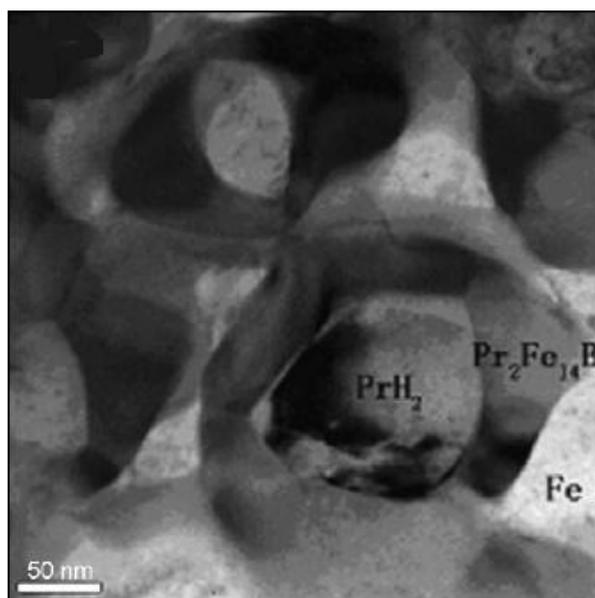
O processo HDDR consiste em duas etapas: na 1ª etapa, a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$  reage com o hidrogênio a uma temperatura aproximada de 650°C, e em seguida se decompõe em  $\text{NdH}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{Fe}$ . Na 2ª etapa, ocorre a dessorção do hidrogênio da fase  $\text{NdH}_2$ . Os produtos da decomposição se recombina e formam a fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  novamente. O processo HDDR resumido pode ser visto na Figura 3.2.1 (Nakayama e Takeshita, 1993 B).



**Figura 3.2.1** – Processo HDDR (modificado de Nakayama e Takeshita, 1993 B).

Faria et al. (1999, 2000) revelaram que as ligas de Pr-Fe-B também podem ser processadas por HDDR. Assim, uma liga de  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{Zr}_{0,1}$  submetida ao tratamento de HDDR, apresentou uma remanência de 1000 mT e coecividade intrínseca de  $732 \text{ kAm}^{-1}$ . A partir de estudos realizados por microscopia eletrônica de varredura, indicaram que o crescimento de grãos e a morfologia podem ser fatores determinantes durante e após o estágio de recombinação. A morfologia de grãos regulares, observada em amostras a base de Pr, pareceu favorável para obtenção de maiores valores de coercividade, em relação à estrutura facetada, correspondente a materiais a base de Nd.

Evoluções microestruturais de ligas de  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$  durante o processo HDDR foram estudadas por Liu et al. (2007). Quando o tempo de desproporção da liga Pr-Fe-B é curto, a morfologia característica do produto ternário é de uma haste. Neste caso, as hastes são  $\text{PrH}_2$ , enquanto a matriz é Fe, a formação de  $\text{Fe}_2\text{B}$  é atrasada quando comparada com a formação de  $\text{PrH}_2$  e Fe. Quando o tempo de desproporção é longo, o produto desproporcionado engrossa, e finalmente se transforma em uma morfologia esférica com aparência de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . A reação de recombinação se inicia nos contornos entre as hastes de  $\text{PrH}_2$  e a matriz de Fe, a fase  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  é formada ao redor da fase  $\text{PrH}_2$ , e então o pó de Pr-Fe-B, recombinação, apresenta alta anisotropia. A Figura 3.2.2 apresenta uma micrografia do pó obtido a partir da liga de  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ , recombinação.



**Figura 3.2.2** – Microscopia eletrônica de transmissão do pó da liga  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ , recombinação (Liu et al., 2007).

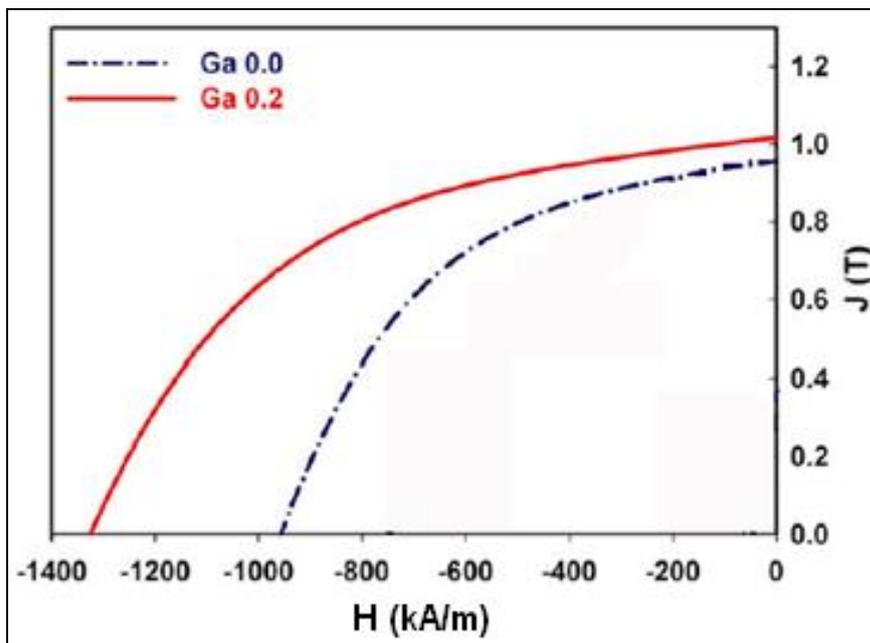
O estudo do processamento de pós HDDR com alta anisotropia da liga de  $\text{Pr}_{13,7}\text{Fe}_{63,5}\text{Co}_{16,7}\text{B}_6\text{M}_{0,1}$  (M = Zr ou Nb) foi realizado por Cannesan et al. (2000). A adição de Zr foi mais efetiva que a adição de Nb em inibir o crescimento dos grãos durante o tratamento térmico da liga em estado bruto. Os grãos dos pós HDDR com adição de Nb apresentou formato retangular, enquanto o pó da liga que contém adição de Zr apresentou formato arredondado e achatado.

Efeitos do processo HDDR e das adições de Co e Zr na anisotropia de materiais magnéticos do tipo Pr-Fe-B foram investigados por Han et al. (2009). Os resultados mostram que o grau de anisotropia na liga de  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$  processados via HDDR decrescem monotonicamente para tempos prolongados da etapa de desproporção, e alta anisotropia foi obtida para tempos curtos de desproporção. Neste mesmo estudo foi observado que adições de Co e Zr possibilitam que as ligas de Pr-Fe-B tenham uma anisotropia maior quando comparadas a liga ternária pura, de  $\text{Pr}_{13}\text{Fe}_{80}\text{B}_7$ , sob às mesmas condições de processo HDDR. No entanto, mesmo com as adições de Co e Zr, o grau de anisotropia destes materiais magnéticos decresce monotonicamente em tempos prolongados da etapa de desproporção (os valores de anisotropia próximos de zero quando o tempo de desproporção é superior que 20 h).

A evolução microestrutural dos pós da liga  $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{72,8}\text{Co}_8\text{B}_{6,5}\text{Ga}_{0,2}$  produzidos por hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação foi estudada por Sepehri-Amin et al. (2010) em relação ao desenvolvimento da coercividade durante as etapas de dessorção e recombinação. A coercividade aumenta quando o hidrogênio do  $\text{NdH}_2$  residual é completamente retirado e o Nd decomposto é segregado para os contornos dos grãos da fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A pequena adição de Ga (0,2% at.) foi suficiente para aumentar abruptamente o valor da coercividade (tempo de dessorção e recombinação correspondente a 20 min.) quando comparado a liga  $\text{Nd}_{12,5}\text{Fe}_{73}\text{Co}_8\text{B}_{6,5}$ , sem adição de Ga (Figura 3.2.3).

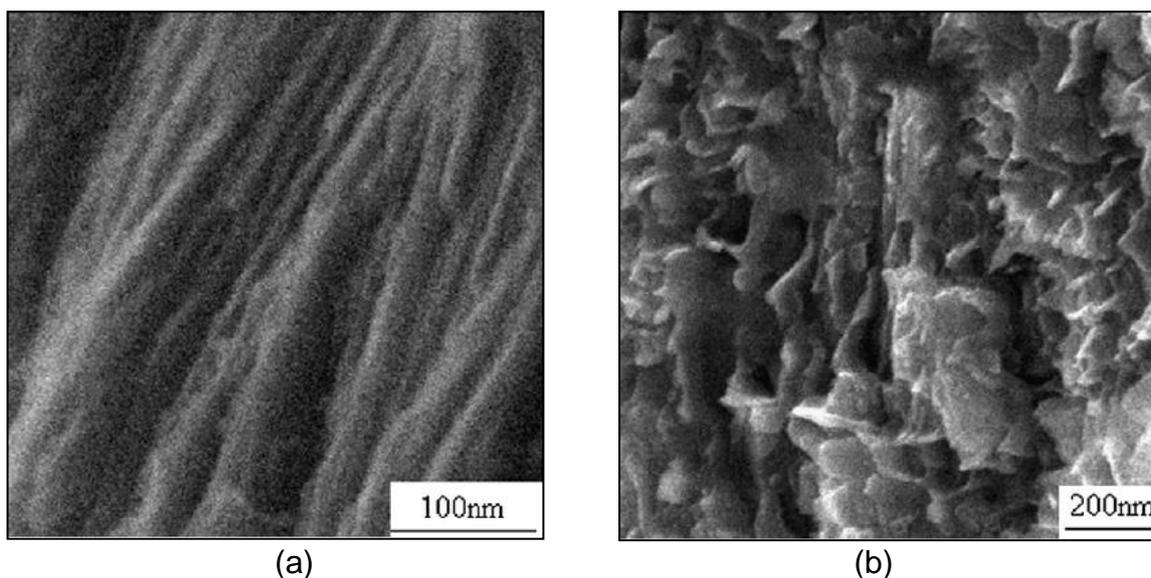
A partir de uma sonda atômica tridimensional (3DAP) foi possível determinar que a concentração de Nd nos contornos de grão na liga contendo Ga foi maior que na liga sem adição de Ga. O enriquecimento de Ga resultou em um aumento no teor de Nd e diminuição da quantidade de Fe e Co nos contornos de grãos, que causou uma mudança estrutural. Isso fez com que ocorresse o

aumento da força de ancoramento (“*pinning force*”), resultando no aumento do valor de coercividade na liga contendo adição de Ga (Sepehri-Amin et al., 2010).



**Figura 3.2.3** – Curvas de desmagnetização dos pós HDDR, nas ligas:  $Nd_{12,5}Fe_{73}Co_8B_{6,5}$  (Ga 0,0) e  $Nd_{12,5}Fe_{72,8}Co_8B_{6,5}Ga_{0,2}$  (Ga 0,2) (Sepehri-Amin et al., 2010).

Os efeitos do tempo de desproporção e da pressão de hidrogênio na anisotropia foram estudados, por Liu et al. (2011), durante o estágio de dessorção, em pós HDDR de  $Nd_{13,5}Fe_{79,5}B_7$ . Os resultados indicaram que para um menor tempo de desproporção (10 min), os pós magnéticos preparados diretamente com a liga sem tratamento térmico apresentaram grau de anisotropia de 0,76. Com o aumento do tempo de desproporção (3 h), o grau de alinhamento cristalográfico diminuiu para 0,54. Neste último caso, os pós magnéticos são quase isotrópicos. Maiores tempos de desproporção foram correlacionados com a mudança da microestrutura, desproporcionada, de lamelar para colunar, como mostra a Figura 3.2.4.

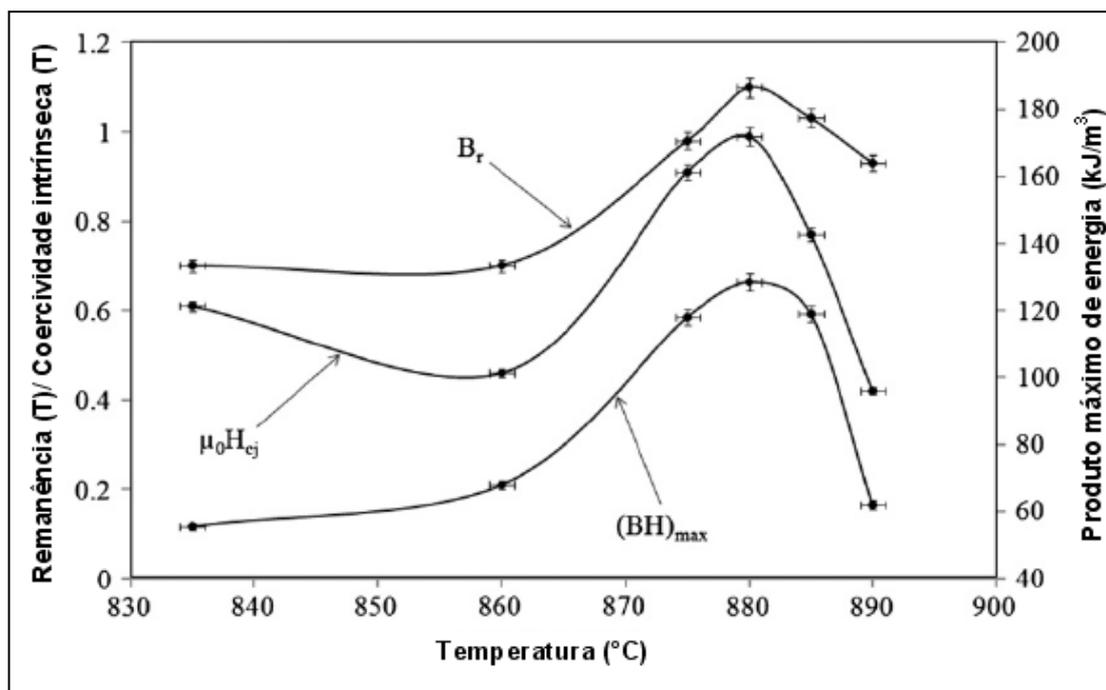


**Figura 3.2.4** – Mudanças na microestrutura de pós magnéticos resultantes da etapa de desproporção. (a) 10 min. de desproporção e (b) 3 h. de desproporção (Liu et al., 2011).

Os efeitos das condições do processo HDDR na microestrutura e nas propriedades magnéticas de pós de NdFeB preparados a partir da reciclagem de ímãs sinterizados foram avaliados por Périgo et al. (2012 A). Foram obtidos resultados superiores em relação aos ímãs de ferrite, utilizando materiais que seriam descartados, com baixo custo e sem adição de Dy.

Ímãs sinterizados a base de Nd-Fe-B, sucateados, foram reprocessados utilizando a combinação das técnicas de HD e HDDR. As melhores propriedades magnéticas neste estudo foram observadas no material processado a uma temperatura de 880°C, produzindo pós anisotrópicos com 1,1 T de remanência, coercividade intrínseca de 0,8 T e produto máximo de energia de 129 kJm<sup>-3</sup> (Sheridan et al., 2012).

Variações na temperatura de desproporção causam grandes variações nas propriedades magnéticas, conforme observado na Figura 3.2.5. Em temperaturas de desproporção inferiores a 870°C, as propriedades magnéticas foram inferiores aquelas obtidas no experimento realizado a 880°C, seguido de uma queda nos valores das propriedades do material submetido à temperatura de desproporção de 890°C (Sheridan et al., 2012).



**Figura 3.2.5** – Variação da remanência ( $B_r$ ), coercividade intrínseca ( $\mu_0 H_{cj}$ ) e produto máximo de energia ( $(BH)_{Max}$ ), nas amostras processadas em diferentes temperaturas (modificado de Sheridan et al., 2012).

### 3.2.2 – Processo de solidificação rápida (“melt spinning”)

Ímãs de nanocompósitos são geralmente preparados por solidificação rápida (“melt spinning”) ou por processo mecânico (“mechanical alloying”) seguidos de tratamento térmico (Gang et al., 2006).

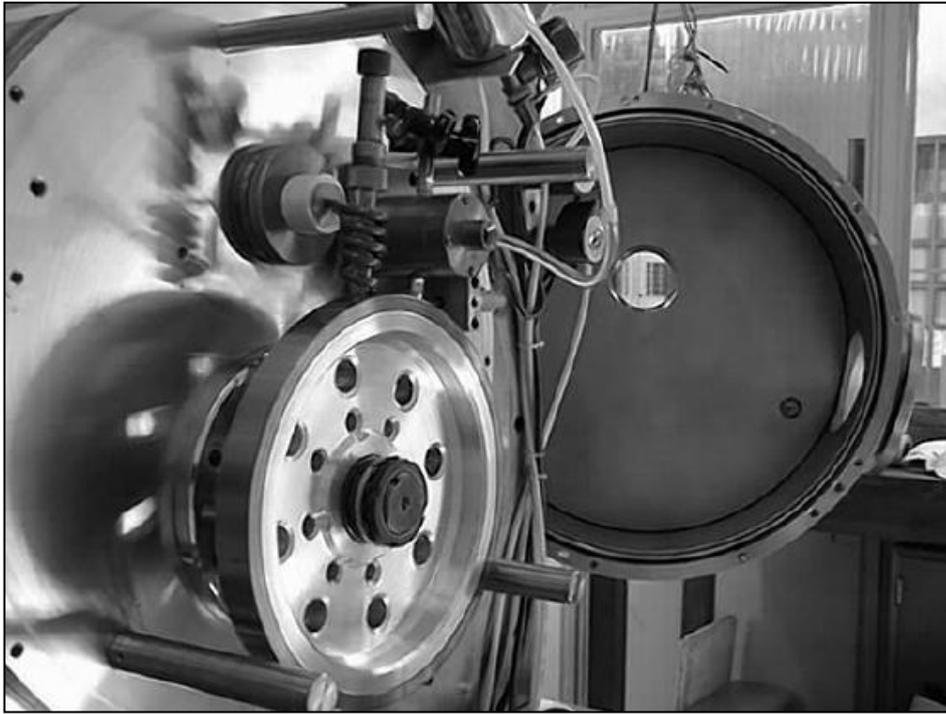
Pós de alta coercividade de NdFeB podem ser obtidos por meio da técnica de solidificação rápida. Nesta técnica, um fluxo de liga fundida é borrifado sobre uma superfície, na parte externa, que gira rapidamente conduzindo à formação de fitas resfriadas rapidamente ou flocos. Durante o processo, o material é protegido de oxidação por uma atmosfera protetora ou em vácuo. A taxa de resfriamento é da ordem de  $10^5 \text{ Ks}^{-1}$  e pode ser variada pela mudança da velocidade de rotação do equipamento mostrado na Figura 3.2.6. Diferentes taxas de resfriamento originam diferentes microestruturas, as quais determinam mudanças nas propriedades magnéticas do material resultante do processo de solidificação rápida (chamado “melt spun”). Ótimas condições de processo geram ligas nanocristalinas constituídas de grãos finos (30 nm) do composto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,

cercados por uma fina camada da fase eutética rica em neodímio (Nd). Na prática, resultados confiáveis e reproduzíveis podem ser obtidos utilizando uma taxa de resfriamento alta e, subseqüentemente, realizar um tratamento térmico sob condições controladas. O material “*melt spun*” é bastante frágil e pode ser moído em partículas com tamanho inferior a 425  $\mu\text{m}$  (40 *mesh*) para a preparação de ímãs resinados. Como a liga de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tem orientação cristalográfica aleatória, estes ímãs resinados são isotrópicos (Ma et al., 2002).

O processo de solidificação rápida tem possibilitado o desenvolvimento de novos materiais. Dependendo da velocidade de resfriamento e da composição química da liga é possível obter diversas classificações microestruturais, de amorfas a nanocristalinas. Materiais amorfos apresentaram ser de grande interesse em aplicações tecnológicas, pois ao serem submetidos a tratamentos térmicos originam diversos compostos cristalinos com propriedades físicas e químicas bem atrativas. Para obter materiais em estado amorfo é necessário que a taxa de resfriamento seja suficientemente alta para impedir a nucleação e crescimento de grãos cristalinos (Neu et al., 2004).

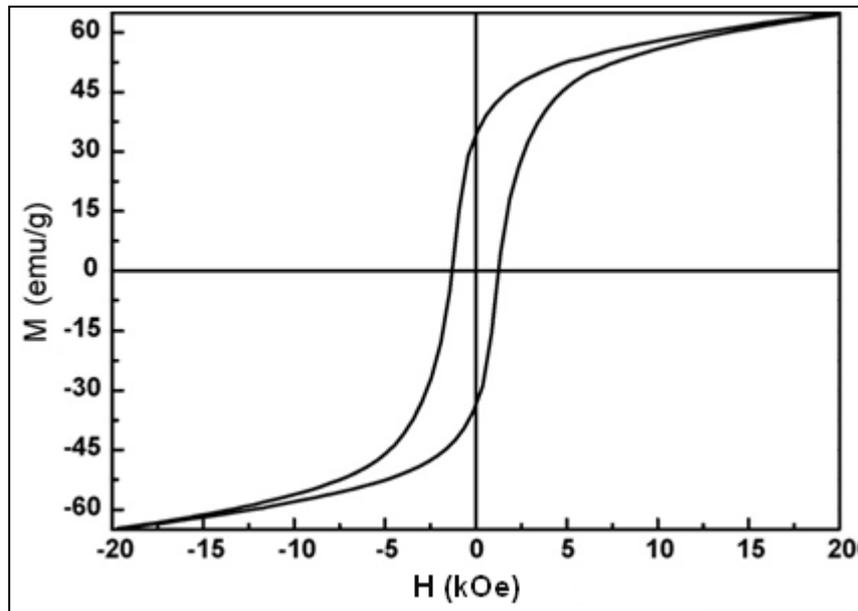
Hadjipanayis et al. (1999), utilizando a técnica de solidificação rápida foram capazes de obter alta coercividade ( $H_c$ ) em ligas Pr-Fe-B(Si) e Nd-Fe-B. Altos valores de coercividade obtidos em ambos sistemas (ligas de Pr-Fe-B(Si) e Nd-Fe-B) são devido a alta anisotropia tetragonal da fase  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $K = 4,5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ ) que foi produzida em escala nanométrica durante o “*melt spinning*” ou após a cristalização.

Sun et al. (2009) prepararam fitas nanocristalinas de  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$  a partir do processo de solidificação rápida em diferentes velocidades de rotação. Os resultados mostraram que as fitas são formadas por  $\text{Sm}(\text{Co},\text{M})_7$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr}$ ) como fase principal e uma pequena quantidade da fase Fe- $\alpha$ . As melhores propriedades magnéticas das fitas obtidas por “*melt-spun*” a 20 m/s foram  $M_r = 39,27 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  (39,27 emu/g),  $M_s = 75,79 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  (75,79 emu/g),  $iH_c = 1,3 \text{ kOe}$  ( $103 \text{ kAm}^{-1}$ ) e  $M_r/M_s = 0,52$ .

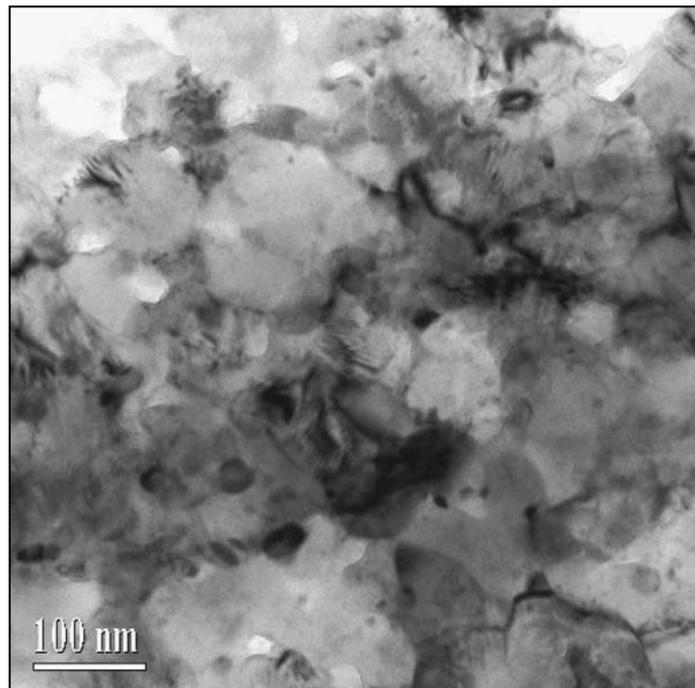


**Figura 3.2.6** – Equipamento de solidificação rápida, localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Murakami, 2005).

Na Figura 3.2.7 pode ser observada a curva de histerese das fitas de  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$  preparados por “*melt-spun*” a uma velocidade de rotação de 20 m/ s. A micrografia deste mesmo material é mostrada na Figura 3.2.8. Os grãos apresentaram tamanho médio de 40 nm e a fase amorfa existe parcialmente (Sun et al., 2009).



**Figura 3.2.7** – Curva de histerese das fitas de  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$  obtidas por “melt-spun” a uma velocidade de 20 m/ s (Sun et al., 2009).



**Figura 3.2.8** – MET das fitas de  $\text{Sm}(\text{Co}_{0,68}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{0,22}\text{Zr}_{0,03})_{7,5}$  obtidas por “melt-spun” a uma velocidade de 20 m/ s (Sun et al., 2009).

### 3.2.3 – Obtenção de ligas por processo mecânico (“*mechanical alloying*”)

Dois diferentes termos são comumente utilizados na literatura para denotar o processamento de pós em moagem de bolas de alta energia. “*mechanical alloying*” (MA) descreve o processo onde misturas de pós (de diferentes metais ou compostos) são moídas para a obtenção de uma liga homogênea. Por outro lado, moagem de pós como metais puros, intermetálicos ou pós pré-ligados, no qual o material resultante não necessita possuir fases homogeneizadas, é denominado “*mechanical milling*” – MM (Suryanarayana et al., 2001).

O método de moagem por meio da técnica chamada de “*mechanical alloying*” foi estabelecido por Shultz et al. (1987), onde eram alcançados altos valores de coercividade com pós de NdFeB obtidos por moagem de diferentes compostos em um moinho de bolas do tipo planetário e em seguida era realizado tratamento térmico no pó resultante.

No processo de “*mechanical alloying*”, o material é lacrado sob atmosfera inerte em um pote de moagem junto com corpos moedores específicos para moagem. O movimento do pote pode ser: um movimento planetário (rotação e translação), um movimento vibracional ou uma simples rotação no caso de um moinho atritor. No sistema NdFeB, a mistura recorrente e repetidas fraturas do material durante a moagem resulta em um pó com uma fina camada de Nd, Fe e uma pequena quantidade de partículas de boro distribuídas na estrutura, que se encontra em escala nanométrica. Um subsequente tratamento térmico causa uma transformação difusional referente à fase cristalina intermetálica termodinamicamente mais estável, a fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. A alta energia de ativação mediada pelo processo de moagem permite que esta transformação aconteça em temperaturas abaixo da temperatura de fusão e habilita a produção de pós nanocristalinos (Neu et al., 2004).

Estruturas metaestáveis nanocristalinas ou amorfas que são obtidas inerentemente por “*mechanical alloying*” são desenvolvidas por repetidos processos de deformação e fratura que acompanham eventos de colisões entre corpos moedores e partículas. A deformação plástica das partículas, inicialmente em pó, ocorre pelo desenvolvimento de bandas de cisalhamento. Quando são alcançadas densidades de discordâncias suficientemente altas, as bandas de cisalhamento se decompõem em sub-grãos separados por contornos de grãos com baixos ângulos. Mais adiante, ainda

na moagem, o tamanho dos sub-grãos é reduzido e permanecem orientados aleatoriamente e separados por contornos de grãos com alto ângulo. A alta energia de superfície dos grãos nanocristalinos promove a força motriz para uma transição de fase cristalina → amorfa (McCormick et al., 1998).

A cinética do processo depende da composição, da energia, e da escolha do material inicial. Para moagens de alta energia, a formação de uma fase amorfa, coexistente com a fase Fe- $\alpha$ , pode ser observada. Porém, a fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ocorre somente após um tratamento térmico. Existe ainda uma condição ótima para que o tratamento térmico seja realizado com êxito, pois para baixas temperaturas ou curtos tempos de tratamento térmico uma transformação de fase incompleta limita valores de coercividade, enquanto que altas temperaturas e longos tempos de tratamento térmico resultam em tamanhos de grãos grandes, que também reduzem os valores de coercividade (Neu et al., 2004).

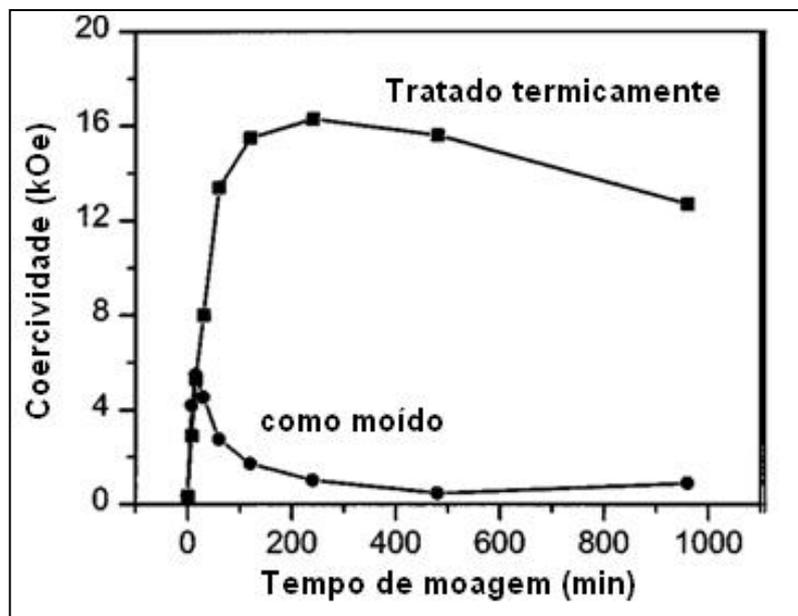
Na técnica de elaboração mecânica da liga as partículas do metal em pó sofrem o impacto pela colisão dos corpos moedores, deformando e soldando (umas às outras), formando camadas de partículas. Aumentando o tempo de moagem, a microestrutura se refina cada vez mais. Dependendo da composição, e das condições de moagem, a reação interdifusional para formar a liga pode acontecer durante a moagem ou tratamento térmico seguinte (Shultz et al., 1987).

### 3.2.4 – Moagem mecânica (“*mechanical milling*”)

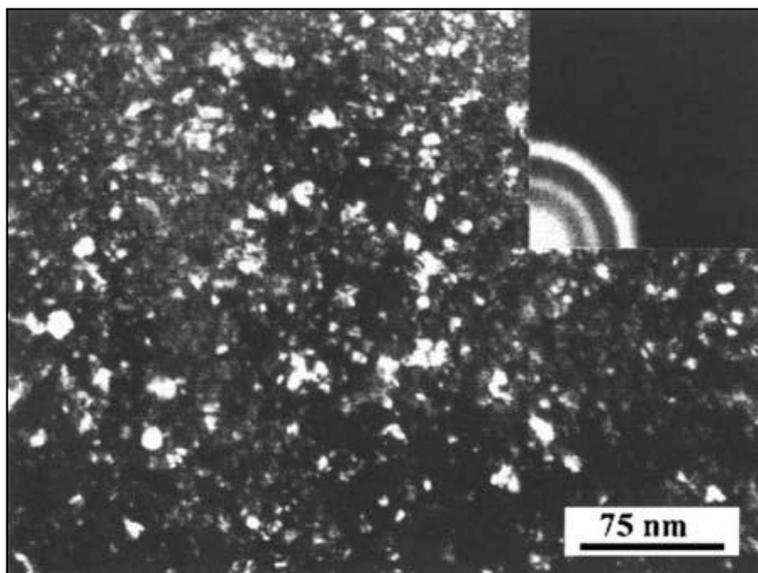
A técnica de moagem mecânica é uma alternativa bem conhecida para obtenção de partículas finas de compostos intermetálicos, e têm sido utilizada para preparação de ímãs permanentes de Sm-Co, Nd-Fe-B, e Sm-Fe-N(C). Os pós resultantes do processo de moagem são submetidos a um tratamento térmico para que a microestrutura e a coercividade sejam otimizadas (Neu et al., 2004; Ma et al., 2002).

Na Figura 3.2.9 pode ser observado o valor máximo de  $iH_c$  de 5,8 kOe (462 kAm<sup>-1</sup>) para pós moídos mecanicamente sem tratamento térmico posterior e  $iH_c$  de até 16 kOe (1273 kAm<sup>-1</sup>) no processo de moagem mecânica por aproximadamente 200 minutos e tratamento térmico de 800°C durante 1 minuto.

A micrografia mostrada na Figura 3.2.10 obtida por microscopia eletrônica de transmissão revela uma distribuição uniforme com tamanho de grão em torno de 15 nm para pós de  $\text{PrCo}_5$  moídos mecanicamente (Chen et al., 1999).



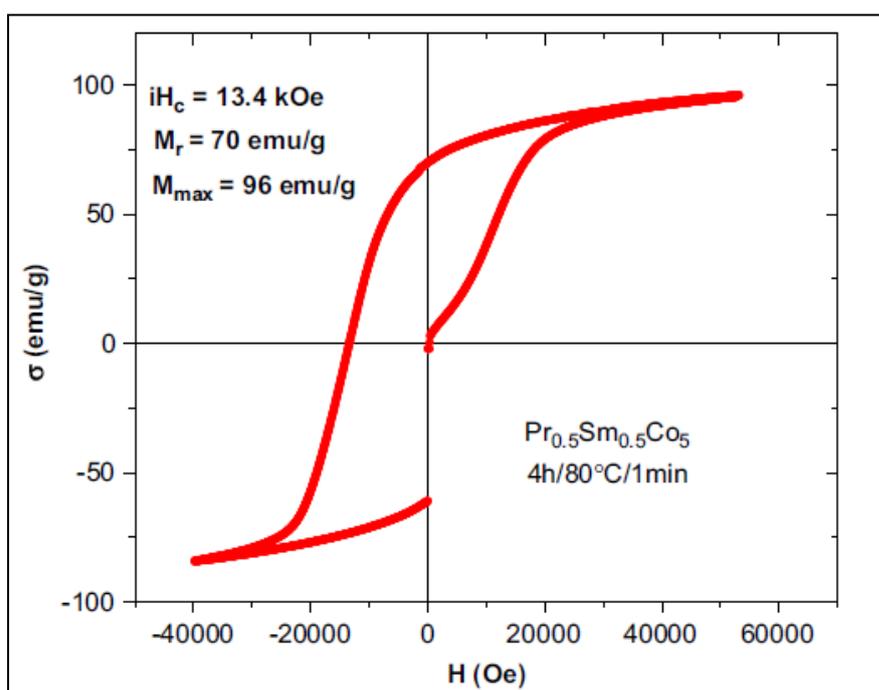
**Figura 3.2.9** – Variação da coercividade em função do tempo de moagem em pós de  $\text{PrCo}_5$  moídos mecanicamente e homogeneizados a  $800^\circ\text{C}$  por 1 minuto (Chen et al., 1999).



**Figura 3.2.10** – MET de pós de  $\text{PrCo}_5$  moídos mecanicamente por 240 minutos e tratado termicamente a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 minuto (Neu et al., 2004).

Comparando a técnica de “*mechanical alloying*” (MA) com a técnica de “*mechanical milling*”, o segundo processo (MM) frequentemente conduz a melhores propriedades magnéticas atribuídas a melhor homogeneização da microestrutura com menor distribuição de tamanho de grão (Neu et al., 2004).

A Figura 3.2.11 mostra uma curva de histerese de pós de  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Co}_5$  moídos mecanicamente ao longo de 240 minutos e tratados termicamente a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 minuto, medidos em magnetômetro de campo pulsado, aplicando um campo magnético externo máximo de  $H_{\text{max}} = 60 \text{ kOe}$ . A alta coercividade está associada com a alta anisotropia da liga e à microestrutura em escala nanométrica, que apresentou tamanho médio de cristalito de 12 nm, onde aproximadamente 59% do volume de cristalitos encontravam-se acoplados (Orquiz et al., 2008).



**Figura 3.2.11** – Ciclo de histerese de pós de  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sm}_{0,5}\text{Co}_5$  moídos durante 240 minutos e tratados termicamente a  $800^\circ\text{C}$  – 1 min (Orquiz et al., 2008).

### 3.3 – Materiais magnéticos para aplicações térmicas

#### 3.3.1 – Mecanismos de perdas (mecanismo de dissipação térmica)

O aquecimento de um material submetido a um campo de radio frequência é causado por três efeitos: 1. Perdas dielétricas; 2. Corrente de Foucault; e 3. Histerese (Gilchrist et al., 1957).

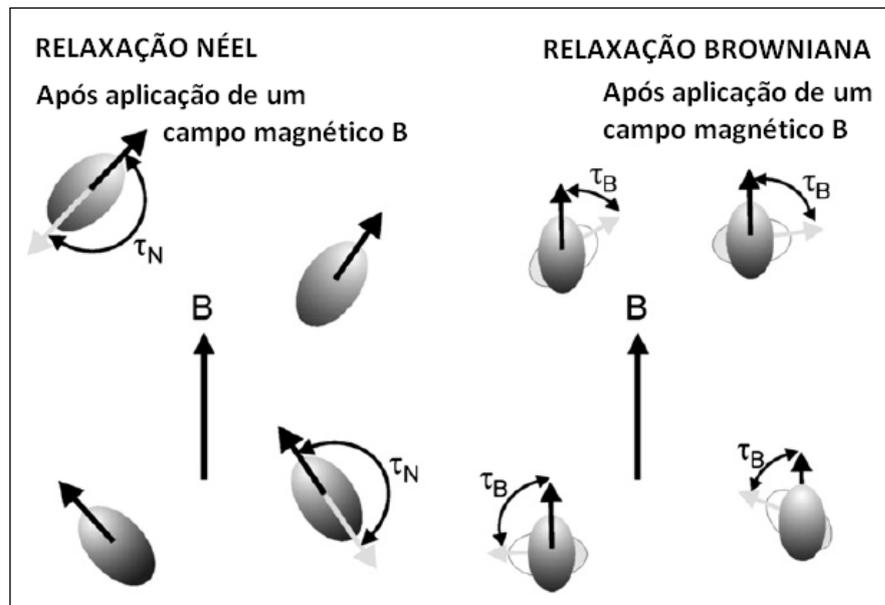
As perdas dielétricas ocorrem em qualquer material, que não seja um bom condutor, quando exposto a um campo eletromagnético (Gilchrist et al., 1957).

A perda por corrente de Foucault ocorre em material condutor situado num campo eletromagnético. Alterações no campo magnético induzem correntes parasitárias no material ocasionando o aquecimento devido à resistência elétrica do condutor (Gilchrist et al., 1957).

Há uma influência típica do tamanho de partícula média nas perdas por histerese. Em baixas faixas de campo magnético (até  $10 \text{ kAm}^{-1}$ ), as perdas por ciclo aumentam com a diminuição da dimensão média da partícula, enquanto ocorre a tendência oposta em relação à saturação. A faixa de amplitude de campo abaixo de  $10 \text{ kAm}^{-1}$  é de particular interesse para aplicações biomédicas, uma vez que as amplitudes mais elevadas de campo são desfavoráveis por razões médicas (Dutz et al., 2007).

A dissipação de calor a partir das partículas magnéticas é causada pelo atraso na relaxação do momento magnético (Suto et al., 2009).

Pós com partículas do tamanho de um monodomínio possuem o tempo de relaxamento de Néel caracterizado pela constante de tempo do retorno ao equilíbrio da magnetização após uma perturbação. Em condições de alta anisotropia, a magnetização do cristal está bloqueada nos eixos fáceis que favorecem a direção de menor energia magnética. O relaxamento Néel define então, as flutuações que surgem a partir dos saltos do momento magnético entre diferentes direções fáceis. O relaxamento browniano caracteriza a rotação das partículas inteiras. A Figura 3.3.1 representa os dois componentes da relaxação magnética (Laurent et al., 2011).



**Figura 3.3.1** – Ilustração dos dois componentes de relaxação magnética (Néel e Browniana) (Laurent et al., 2011).

Quando o campo externo aplicado a um ferrofluido é reduzido à zero, a sua magnetização decresce para zero devido à energia térmica ambiente. Neste caso a relaxação pode ser Browniana ou Néel e ocorre mais rápido quando o campo magnético aplicado varia entre valores positivos e negativos da sua amplitude máxima. Na relaxação Néel, o momento magnético da partícula gira internamente para se alinhar com o campo, enquanto na relaxação Browniana, a partícula gira fisicamente para alinhar o momento magnético com o campo. Os processos de relaxação são caracterizados por “tempos de relaxação” (Purushotham e Ramanujan, 2010).

Suto et al. (2009) reportaram que os tempos de relaxação magnética, Néel ( $\tau_N$ ) e Browniano ( $\tau_B$ ), de uma partícula são dados pelas equações:

$$\tau_N = \tau_0 \cdot e^{\frac{K.V_M}{k.T}} \quad (3.3.1)$$

$$\tau_B = \frac{3.n.V_H}{k.T} \quad (3.3.2)$$

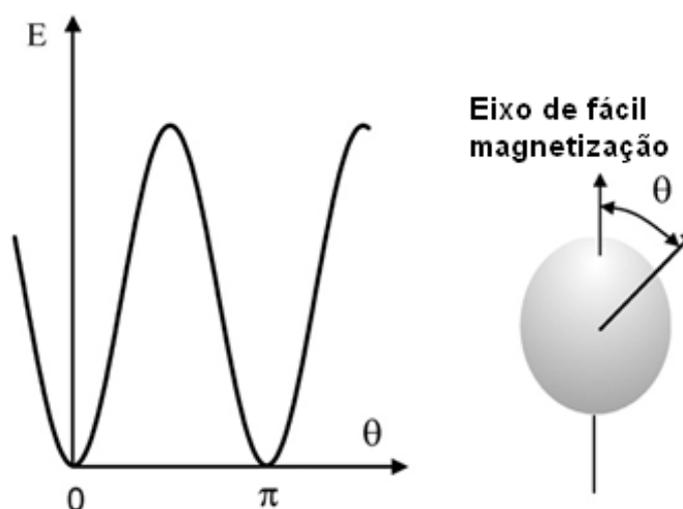
$$\tau = \frac{\tau_B \cdot \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \quad (3.3.3)$$

onde  $\tau$  o tempo de relaxação efetivo (s),  $\tau_0$  é a constante do tempo de relaxação ou fator de frequência ( $\tau_0 = 10^{-9}$  s),  $K$  é a constante de anisotropia ( $Jm^{-3}$ ),  $V_M$  o volume da partícula ( $m^3$ ),  $k$  a constante de Boltzmann ( $k = 1,3806503 JK^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $\eta$  é a viscosidade ( $kg.ms^{-1}$ ), e  $V_H$  é o volume hidrodinâmico da partícula ( $m^3$ ) (Laurent et al., 2011).

Desprezando as perdas por atrito, os mecanismos de perdas em materiais magnéticos distinguem-se em rotação dos momentos magnéticos e perdas por histerese. Em partículas superparamagnéticas, o mecanismo de perda resulta da rotação dos momentos magnéticos em superar a barreira de energia:  $E = K * V$ , onde  $K$  é a constante de anisotropia e  $V$  é o volume do núcleo magnético. Em partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, o aquecimento ocorre devido às perdas por histerese (Pollert et al., 2009).

Cada partícula tem um tempo de relaxação característico, que é o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo de relaxação  $\tau$  é determinado por uma frequência de tentativas de saltos (da ordem de  $10^{10}$  Hz), e por um fator de Boltzmann,  $\exp\left[\frac{-E}{k.T}\right]$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura, e  $E$  é a barreira efetiva de energia que separa os dois estados de equilíbrio. Se  $k.T \gg E$ , o tempo de relaxação ( $\tau$ ) tende a ser muito menor que o tempo de uma medida, e a partícula encontra-se no estado superparamagnético. Se  $k.T \ll E$ , o tempo de relaxação ( $\tau$ ) pode ser muito maior que qualquer tempo de observação, e a magnetização da partícula permanece bloqueada (Knobel, 2000).

A Figura 3.3.2 mostra a dependência da energia magnética de uma partícula nanomagnética em relação à direção do vetor de magnetização. A direção que minimiza essa energia magnética é chamada de direção de anisotropia ou eixo de fácil magnetização. A energia magnética aumenta com a abertura angular ( $\theta$ ) entre o vetor magnetizante e o eixo de fácil magnetização (Laurent et al., 2011).



**Figura 3.3.2** – Evolução da energia magnética em relação à abertura angular  $\theta$  (Laurent et al., 2011).

Experimentalmente, a quantificação da geração de calor a partir de partículas magnéticas é dada pela taxa de absorção específica (*specific absorption rate* – SAR), em  $Wg^{-1}$ , que é calculada de acordo com a equação (3.3.4):

$$SAR = C \cdot \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (3.3.4)$$

onde  $C$  é o calor específico ( $J/gK$ ) da massa ponderada do ferrofluido,  $T$  é a temperatura ( $K$ ) e  $t$  é o tempo ( $s$ ), isto é, a inclinação inicial da curva de temperatura em função do tempo (Wijaya et al., 2007; Suto et al., 2009; Wu et al., 2011; Périgo et al., 2012 B).

A taxa de absorção específica é uma medida da quantidade de energia convertida em calor, por unidade de tempo e massa, a partir de um campo magnético aplicado em partículas magnéticas (Wijaya et al., 2007).

### 3.3.2 – Hipertermia

Estudos reportados na década de 50 (Gilchrist et al., 1957; Piersol et al., 1952) já apresentavam interesses em partículas magnéticas para aplicações na área de biociência e medicina. Partículas magnéticas são atraídas pela alta densidade de fluxo magnético, e esta característica pode ser utilizada para o encaminhamento de medicamentos à determinadas regiões/ órgãos do corpo.

A perda por histerese devido a um campo magnético alternado é um importante aspecto das partículas magnéticas, pois permite a aplicação destes materiais em tratamentos de hipertermia (Shinkai, 2002).

O termo “hipertermia” se refere a várias técnicas de aplicação de calor utilizado como um auxiliar de outras estratégias já estabelecidas (especialmente radioterapia e quimioterapia) em tratamento de pacientes com câncer. Hipertermia localizada/ intersticial ou regional são distinguidas como hipertermia de corpo inteiro (*whole body hyperthermia – WBH*), hipertermia em membros isolados (*hyperthermic isolated limb perfusion – HILP*) e perfusão hipertérmica peritoneal (*hyperthermic peritoneal perfusion – HPP*). Todas as modalidades de hipertermia têm em comum que a sua eficácia não é suficiente para substituir qualquer um dos tipos de terapia estabelecida (quimioterapia/ radioterapia) quando aplicada isoladamente, mas sem dúvida, a hipertermia é adequada o suficiente para aumentar o efeito da morte das células cancerígenas por quimiossensibilização térmica/ radiosensibilização (Hildebrandt et al., 2002).

Tratamentos de câncer por quimioterapia convencional e hipertermia causam efeitos colaterais indesejáveis. Na quimioterapia, poderosos fármacos matam células cancerígenas; no entanto, a administração parenteral (por injeção) destas drogas se distribui por todo o corpo, resultando em uma toxicidade sistêmica, morte de células saudáveis, sérios efeitos secundários (danos no coração, pulmões, rins ou órgãos reprodutivos), e concentração insuficiente do medicamento no tumor. A hipertermia envolve a desativação seletiva de células tumorais por aquecimento, na faixa de 314 – 320 K (41 – 47°C). Entretanto, a hipertermia possui desvantagens, como a elevação de temperatura insuficiente no tumor, distribuição de temperatura heterogênea e risco de danos em órgãos devido a um sobreaquecimento (Purushotham e Ramanujan, 2010).

Kita et al. (2010) verificaram que a hipertermia magnética é aplicada como uma terapia, especialmente para combater tumores cancerosos pequenos e que se encontram espalhados pelo corpo. Utilizando partículas magnéticas em escala nanométrica e adesão seletiva baseada na reação antígeno – anticorpo, o emprego efetivo de calor sobre as células tumorais pode ser alcançado.

Vários métodos foram empregados em hipertermia, tal como água quente, aquecimento capacitivo ou até mesmo aquecimento por indução. Entretanto, o problema inevitável das técnicas até hoje é a dificuldade em se obter o aquecimento uniforme apenas na região onde o tumor se localiza sem danificar o tecido saudável (Cavaliere et al., 1967; Ikeda et al., 1994; Stauffer et al., 1984).

Em relação à aplicação em hipertermia, as partículas magnéticas devem possuir as características de não – toxicidade, biocompatibilidade, injetabilidade, alto nível de concentração no tumor e eficaz absorção de energia (Shinkai, 2002).

O Instituto Nacional de Câncer, dos Estados Unidos (*National Cancer Institute at the National Institute of Health*), reconhece três diferentes tipos de tratamento de hipertermia:

- a. Hipertermia local: o aquecimento é realizado em uma pequena área, tais como um tumor. Diferentes tipos de energia podem ser utilizados para aplicação de calor, incluindo: microondas, radiofrequência e ultrassom. Equipamentos externos são posicionados próximos da área tumoral. A energia é focada no tumor para aumentar sua temperatura. No caso de tumores dentro ou adjacentes às cavidades do corpo, tais como esôfago e reto, sondas são inseridas no interior da cavidade fornecendo calor diretamente à área afetada.
- b. Hipertermia regional: grandes áreas de tecido, tais como uma cavidade do corpo, órgão ou membro são aquecidas utilizando a técnica de perfusão regional. A técnica de perfusão regional consiste em retirar parte do sangue do paciente, aquecer e bombeá-lo novamente para o membro ou órgão com câncer.
- c. Hipertermia de corpo inteiro: é utilizado no tratamento do câncer metastático que se espalhou por todo o corpo. Nesta técnica são utilizadas

câmaras térmicas ou cobertores de água quente que elevam a temperatura do corpo a 315 – 316 K (42 – 43°C).

Wust et al. (2002) reportaram alguns equipamentos que são comercialmente disponíveis para:

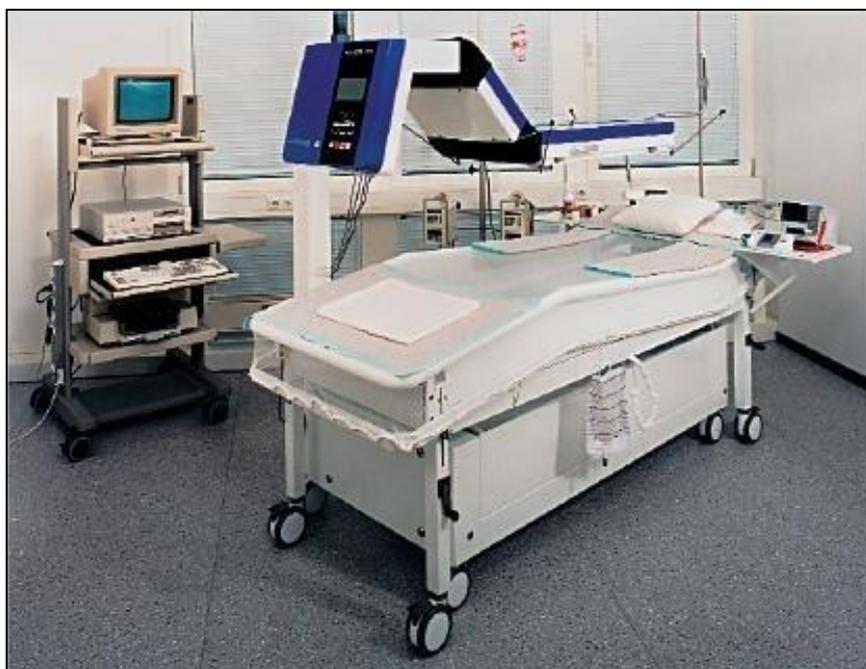
- a. Hipertermia local: A Figura 3.3.3 mostra um emissor com diâmetro de 15 cm e freqüência aproximada de 10 MHz, abrangendo uma profundidade terapêutica de 3 cm no máximo. A temperatura intratumoral pode ser controlada por um termistor em um cateter com extremidade fechada.
- b. Hipertermia regional: fornece aquecimento terapêutico em tumores localizados em profundidades maiores que 3 cm em relação a superfície da pele e freqüência em torno de 100 MHz como mostra a Figura 3.3.4.
- c. Hipertermia de corpo inteiro: nos casos de carcinomas com metástases em regiões distintas do corpo, o paciente é profundamente sedado ou submetido à anestesia geral, pois há necessidade em manter por 1 h, a temperatura do corpo em, no máximo, 315 – 316 K. A Figura 3.3.5 mostra o equipamento utilizado para o tratamento de câncer por hipertermia de corpo inteiro.



**Figura 3.3.3** – Equipamento Celsius TCS (Thermo Cancer Selected). Utilizado para tratamento por hipertermia local – 13,56 MHz – 500 W (acessado em: [http://ugemedicalgroup.com.tr/en/docs/Celsius/Celsius\\_TCS\\_orjinal\\_katalog.pdf](http://ugemedicalgroup.com.tr/en/docs/Celsius/Celsius_TCS_orjinal_katalog.pdf)).



**Figura 3.3.4** - Equipamento BSD-2000, fabricado pela empresa BSD Medical. É aplicado em hipertermia regional. Com amplificador de 4 canais chega a uma potência de 1200 W e frequência entre 75 – 140 MHz (acessado em: [http://www.bsdmc.com/products\\_bsd2000.php](http://www.bsdmc.com/products_bsd2000.php)).



**Figura 3.3.5** – Sistema Iratherm-2000, produzido pelo Instituto Von Ardenne. (acessado em: <http://med.ardenne.de/?produkte=the-three-steps-of-whole-body-hyperthermia&lang=en>).

Laurent et al. (2011) reportaram que, o fluido magnético transportando as nanopartículas magnéticas pode ser direcionado, ao tumor, por:

- a. Injeção arterial: o fluido que carrega as partículas magnéticas é injetado no fornecimento arterial do tumor.
- b. Injeção direta: o fluido é injetado diretamente no tumor.
- c. No formato de implante *in situ*: formulações de géis injetáveis contendo óxido de ferro superparamagnético são aplicadas no tumor de maneira pouco invasiva (Le Renard et al., 2010).
- d. Alvo ativado: nanopartículas magnéticas são revestidas com um anticorpo específico do tumor. Após a aplicação das partículas em vasos sanguíneos, estas encontram o caminho para o tumor e se ligam aos receptores, especificamente orientadas. Esta é a maneira mais complicada para direcionar as partículas magnéticas até a região tumoral.

A melhoria de resposta e o aumento nas taxas de sobrevivência foram observados em pacientes tratados com hipertermia e radioterapia (simultaneamente) ou hipertermia e cirurgia, quando comparados com tratamento isolado de radioterapia (Hildebrandt et al., 2002). A Tabela 3.3.1 referencia alguns estudos realizados com a combinação de hipertermia e radioterapia ou hipertermia e cirurgia, que apresentaram algum tipo de benefício ao paciente.

**Tabela 3.3.1 – Ensaio clínicos sobre hipertermia.**

Referência	Região do tumor	Tratamento	Nº de pacientes
Datta et al. (1990)	Cabeça e pescoço	Radioterapia e hipertermia local	65
Overgaard et al. (1995)	Melanoma (metastático ou recorrente)	Radioterapia e hipertermia local	68
Perez et al. (1991)	Superficial (cabeça e pescoço, seio, diversos)	Radioterapia e hipertermia local	245
Vernon et al. (1996)	Seio (primário avançado ou recorrente)	Radioterapia e hipertermia local	307
Sneed et al. (1998)	Glioblastoma (tumor cerebral)	Radioterapia, radioterapia intersticial e hipertermia intersticial	79

Hamazoe et al. (1994)	Estômago	Cirurgia e hipertermia (intraperitoneal perfusion)	82
Harima et al. (2001)	Colo do útero	Radioterapia e hipertermia regional	40

### 3.3.3 – Materiais com potencial para aplicação em hipertermia

Gilchrist et al. (1967) verificaram que um dos materiais mais promissores testados seria uma forma de óxido de ferro, com uma composição química de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O tamanho de partícula, medido por microscopia eletrônica, foi de 20 – 100 nm. Este estudo apresentou a possibilidade em obter aquecimento em nódulos, aplicando 5 mg do material  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por grama de tecido.

Jordan et al. (1999A e 1999B) estudaram dispersões coloidais de nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro para aplicação médica, em hipertermia. Os ferrofluidos utilizados na pesquisa foram Dextran – magnetita (#P6) e magnetita recoberta com aminosilano (#BU48). O diâmetro médio dos núcleos das partículas eram 3,3 nm e 13,1 nm para #P6 e #BU48, respectivamente. Testes de hipertermia foram realizados em um campo magnético alternado de  $13,2 \text{ kAm}^{-1}$  e frequência de 520 kHz. As taxas de absorção específicas apresentaram valores de  $120 \text{ mW.mg}^{-1}$  para a amostra de Dextran – magnetita e  $146 \text{ mW.mg}^{-1}$  para a amostra de magnetita recoberta com aminosilano.

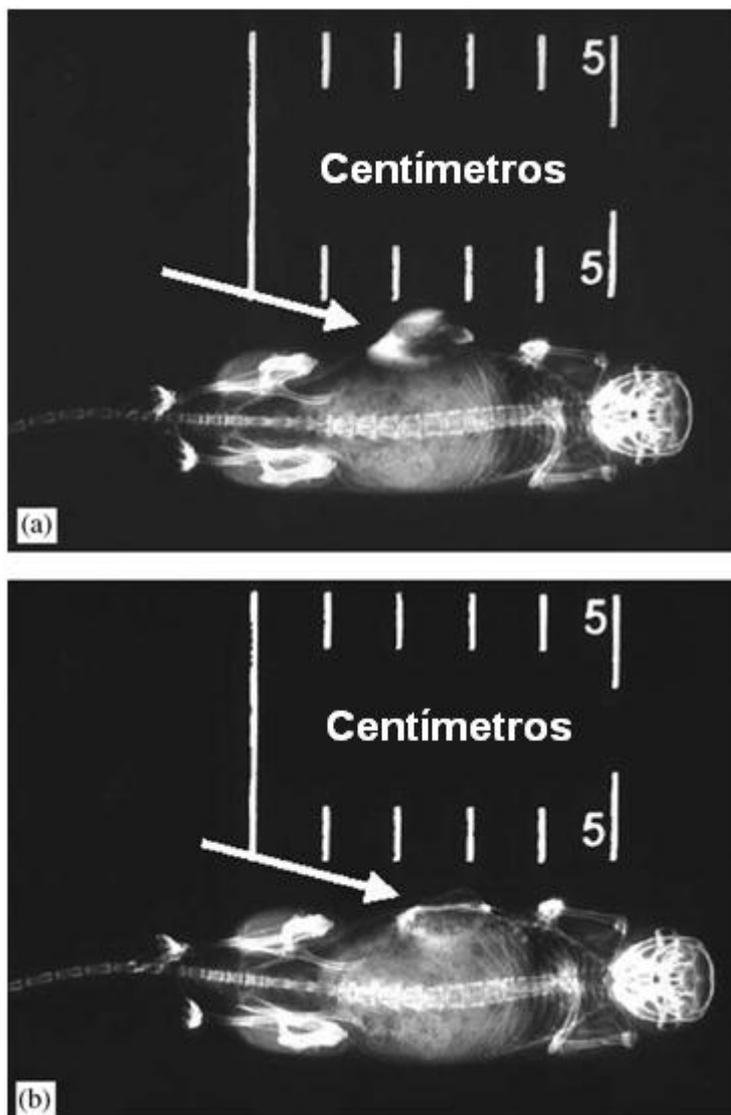
Brusentov et al. (2001) prepararam fluidos ferromagnéticos e suspensões, e avaliaram a aplicação destes materiais em hipertermia. As taxas de absorção de energia específicas (*SAR*) foram medidas a 0,88 MHz e variaram de 0 até  $240 \text{ Wg}^{-1}$  para as diferentes composições estudadas. A Tabela 3.3.2 apresenta tamanho médio de partículas (mensurados em MET), suscetibilidade magnética inicial ( $X_{inicial}$ ) e *SAR* dos fluidos e suspensões testados.

**Tabela 3.3.2** – Propriedades físicas de fluidos ferromagnéticos - *FF* e suspensões ferromagnéticas - *SF* (Brusentov et al., 2001).

Preparação	Tipo	Diâmetro da partícula (nm)	$X_{\text{inicial}} (\text{cm}^3/\text{g})$	SAR ( $\text{W g}^{-1}$ )
Dextran – ferrite 363	FF	10 – 12	$0,58 \pm 0,02$	$210 \pm 8$
Dextran – ferrite 540	SF	10 – 90	$0,53 \pm 0,02$	$180 \pm 7$
Carboximetil Dextran – ferrite 543	FF	6 – 12	$0,22 \pm 0,02$	$90 \pm 4$
Carboximetil Dextran – ferrite 544	SF	6 – 120	$0,24 \pm 0,02$	$93 \pm 4$
Óxido de ferro estabilizado com Dextran	SF	3 – 60	$0,17 \pm 0,02$	$42 \pm 3$
Óxido de ferro estabilizado com Dextran sonicado	FF	3 – 9	$0,18 \pm 0,02$	$60 \pm 3$
Suspensão ferromagnética com recoberta com Dextran-ferrite sonicada	SF	6 – 12	0,05 – 0,65	12 – 240
Ferro – carbono 3013	SF	60 – 1200	$0,045 \pm 0,005$	$9,3 \pm 1$
Ferro – carbono 3013 sonicado	SF	10 – 150	$0,045 \pm 0,005$	$15 \pm 2$
Ferro – carbono 3014	SF	60 – 1200	$0,025 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,2$
Ferro – carbono 3015	SF	60 – 1200	$0,020 \pm 0,005$	$1,2 \pm 0,2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	SF	100 – 150	-	$45 \pm 3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$	SF	100 – 150	-	$0 \pm 0,1$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \gamma$	SF	100 – 150	-	$42 \pm 3$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	SF	10 – 150	-	$0 \pm 0,1$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	SF	10 – 150	-	$0 \pm 0,1$
Fe reduzido	SF	1000 – 2500	-	$21 \pm 2$

Hilger et al. (2005) utilizaram nanopartículas magnéticas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3-\gamma$ ) com diâmetros na faixa de 10 – 20 nm e recobertas com dextrano, um polímero orgânico. Foram realizados testes de aquecimento *in vivo* a uma amplitude de campo magnético de  $6,5 \text{ kAm}^{-1}$ , frequência de 400 kHz e tempo de tratamento de 242 s. Medidas de temperaturas no centro do tumor atingiram aproximadamente 344 K (71°C). Após o

aquecimento magnético foi observado o colapso do tumor implantado subcutaneamente em ratos como pode ser observado na Figura 3.3.6(a) – (b).



**Figura 3.3.6** – Radiografias de rato portador de tumor antes (a) e depois (b) do aquecimento magnético. A seta indica a região que foi realizada o tratamento por hipertermia (Hilger et al., 2005).

Prasad et al. (2007) produziram partículas ferromagnéticas de  $\text{La}_{0,73}\text{Sr}_{0,27}\text{MnO}_3$  com diâmetro entre 20 – 100 nm, aceitável para utilização em hipertermia magnética para tratamento de câncer, com a possibilidade de controle de temperatura *in vivo*. O material apresentou uma saturação magnética em

torno de  $38 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  para um campo de 20 kOe ( $1500 \text{ kAm}^{-1}$ ) e uma temperatura de Curie de 318 K ( $45^\circ\text{C}$ ).

Fe dopado com nanopartículas de Au foram considerados ideais para aplicações biológicas em relação aos óxidos magnéticos, por Wijaya et al. (2007), devido às propriedades óticas e química de superfície.

Souza et al. (2010) exploraram a possibilidade de sintetizar o nanocompósito  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  e o potencial como gerador de aquecimento para terapia de câncer. A magnetização espontânea do nanocompósito foi de  $10,31 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e atingiu um intervalo de temperatura de 282,87 K ( $9,87^\circ\text{C}$ ), num regime *quasi* estacionário após 10 min, sob um campo magnético de 168 Oe ( $13,4 \text{ kAm}^{-1}$ ).

Wang et al. (2011) prepararam partículas superparamagnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com tamanho médio de 12 nm. As nanopartículas foram recobertas com ácido oléico e *Tween® 80* e apresentaram saturação magnética de 37 e  $29 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ , respectivamente. Medidas de hipertermia *in vitro* foram realizadas em um campo magnético aplicado sob uma frequência de 80 kHz. A partir de testes de aquecimento, foi verificado que a variação de temperatura alcançada pode ser controlada ajustando a concentração do fluido magnético e intensidade da corrente elétrica aplicada.

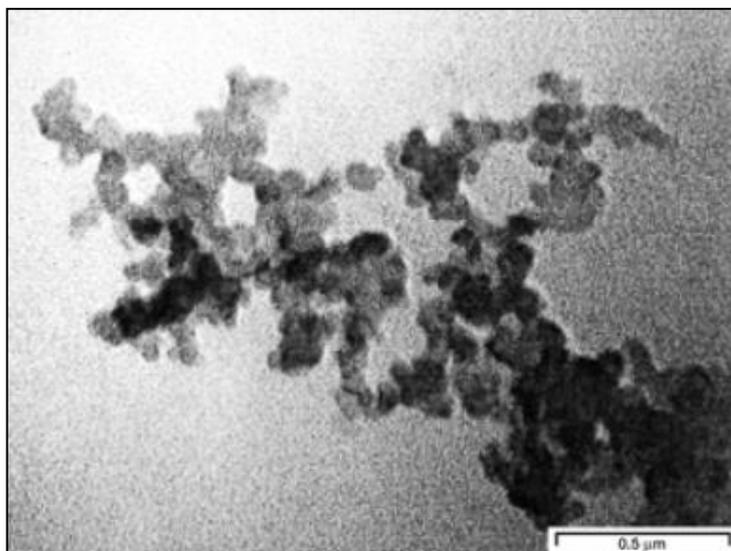
A Tabela 3.3.3 resume uma lista de alguns tipos de nanomateriais magnéticos que têm sido desenvolvidos para aplicações em hipertermia e liberação controlada de medicamentos.

**Tabela 3.3.3** – Lista de nanopartículas magnéticas reportada na literatura, para aplicações em hipertermia e liberação controlada de fármacos. *NI* = não informado pelo autor.

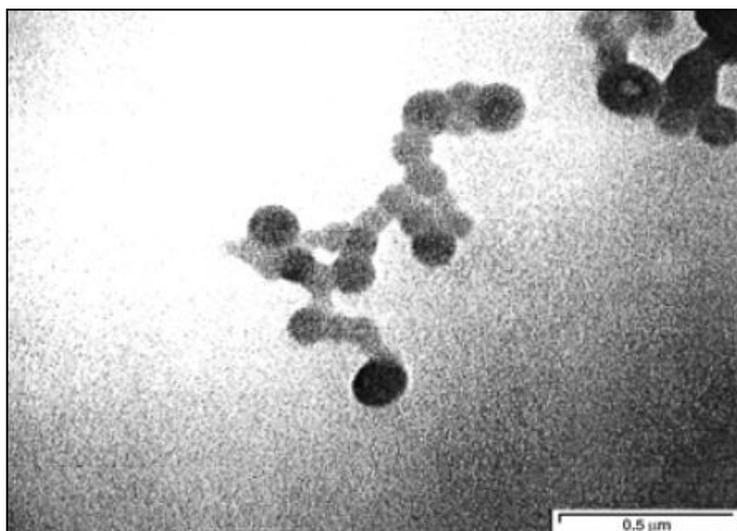
<b>Tipo de nanopartícula magnética</b>	<b>Diâmetro da partícula (nm)</b>	<b>SAR (<math>Wg^{-1}</math>)</b>	<b>Frequência aplicada (kHz)</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Fe dopado com nanopartículas de Au	7,8	0 – 4	$40 \cdot 10^3$	Hipertermia	Wijaya et al., 2007
$Fe_2O_3 - \gamma$	5,3 – 16,5	4 – 1650	700	Hipertermia	Fortin et al., 2007
Ferrita de cobalto	3,9 – 9,1	40 - 360	700	Hipertermia	Fortin et al., 2007
$Fe_3O_4$ estabilizado com ácido láurico	9 – 11	120	300	Hipertermia	Pradhan et al., 2007
$MnFe_2O_4$ estabilizado com ácido láurico	9 – 11	97	300	Hipertermia	Pradhan et al., 2007
$CoFe_2O_4$ estabilizado com ácido láurico	9 – 11	37	300	Hipertermia	Pradhan et al., 2007
$Fe_3O_4/ Fe/ SiO_2$	40 – 60	NI	50	Hipertermia e liberação controlada de fármacos	Hu et al., 2008
$Fe_3O_4$ recoberto com Si	5 – 110	1 - 137	260	Hipertermia	Gonzalez et al., 2009
$La_{0,56}(CaSr)_{0,22}MnO_3$ em $SiO_2$	150	NI	100	Hipertermia	Villanueva et al., 2010

### 3.3.4 – Rotas de sínteses

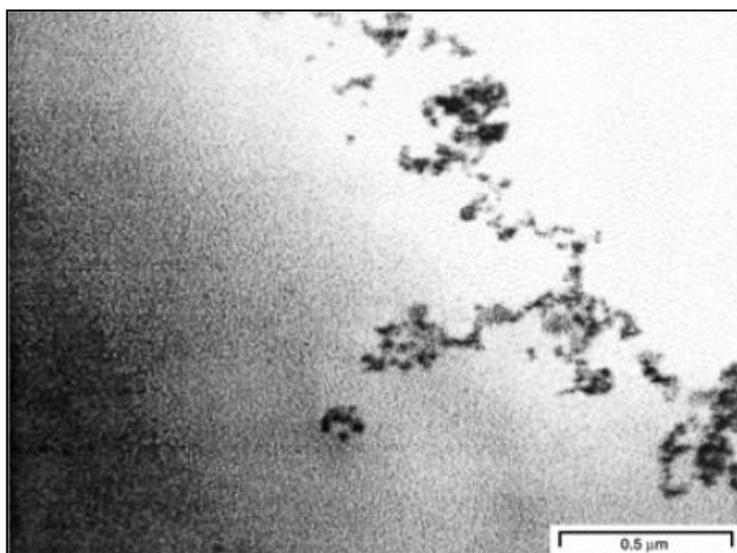
Gun'ko et al. (2001) concluíram que nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de diversos tamanhos, podem ser facilmente preparadas a partir de hidrólise, condensação sol-gel e tratamento térmico das amostras. De acordo com estudos em microscópio eletrônico de transmissão, o tamanho das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  esteve na faixa de 50 – 110 nm (Figura 3.3.7), enquanto a amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  seguiu uma forma regular esférica com diâmetro entre a faixa de 65 – 165 nm (Figura 3.3.8). A imagem de MET de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 3.3.9) apresentou boa dispersão das nanopartículas com uma estreita faixa de distribuição de tamanho e diâmetro médio de aproximadamente 15 nm.



**Figura 3.3.7** – Micrografia obtida a partir de MET de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (Gun'ko et al., 2001).



**Figura 3.3.8** – Micrografia obtida a partir de MET de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (Gun'ko et al., 2001).

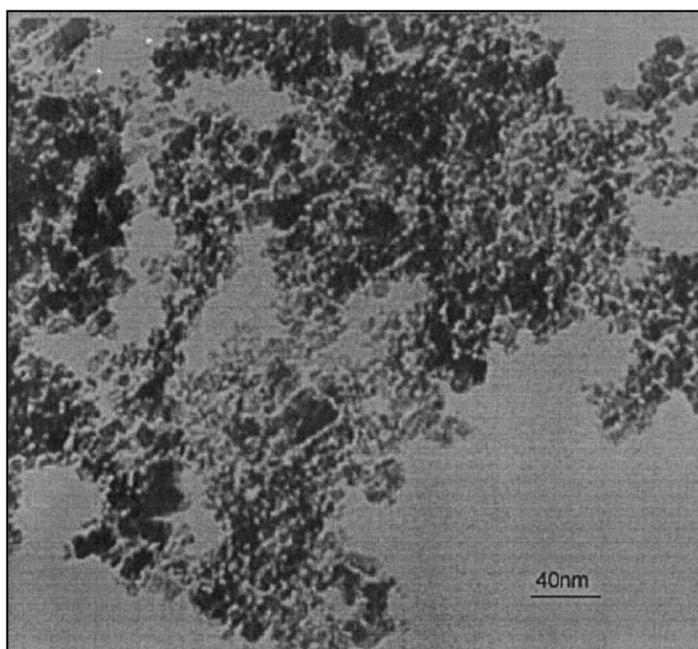


**Figura 3.3.9** - Micrografia obtida a partir de MET de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Gun'ko et al., 2001).

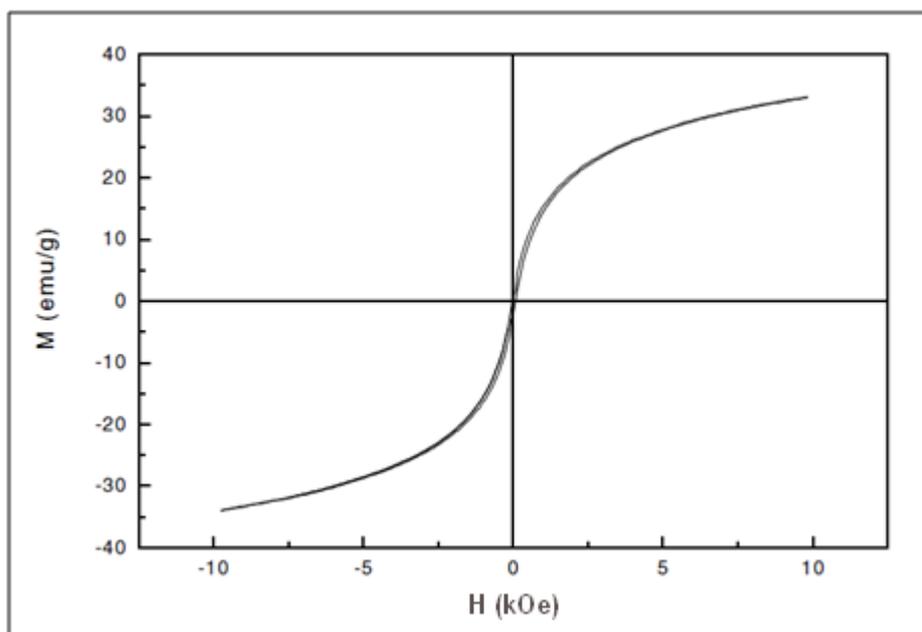
Franger et al. (2004) prepararam nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com alta pureza e homogeneidade a partir de um processo eletroquímico. Diferentes parâmetros físicos – químicos foram estudados a fim de entender o mecanismo de reação e, em seguida, aperfeiçoar as condições de síntese. Foram utilizados agentes complexantes no eletrólito aquoso e com uma polarização anódica do eletrodo de aço inoxidável aplicando uma corrente constante de 50 mA, durante 30 minutos,

que permitiram preparar partículas de magnetita pura, com aproximadamente 45 nm e homogênea.

Liu et al. (2004) reportaram um método de microemulsão para obtenção de nanopartículas de magnetita. Neste método foi utilizada uma microemulsão única como mediadora da reação. A composição parcial do sistema da microemulsão foi obtida por uma solução de NaOH, etanol e tolueno. Sais férricos e ferrosos ( $\text{FeCl}_3$  e  $\text{FeCl}_2$ ) com razão molar 2:1 foram preparados e adicionados à microemulsão sob agitação durante 30 minutos. A micrografia obtida revelou uniforme distribuição de partículas com diâmetro médio de 10 nm e uma forma aproximadamente esférica como mostra a Figura 3.3.10. A curva de histerese pode ser verificada na Figura 3.3.11 O valor do momento magnético de saturação foi de  $33,48 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  (33,48 emu/g), a magnetização remanente de  $1,21 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  (1,21 emu/g) e a coercividade, aproximadamente nula.



**Figura 3.3.10** – Imagem obtida por MET de partículas de magnetita dispersas em água (Liu et al., 2004).



**Figura 3.3.11** – Histerese magnética de partículas de magnetita. Medida realizada em temperatura ambiente (Liu et al., 2004).

Dutz et al. (2007) prepararam nanopartículas magnéticas de óxido de ferro com diferentes diâmetros de partículas por diferentes métodos. Um método químico é baseado na hidrólise alcalina oxidativa de solução de Fe. Sais de ferro ( $\text{FeSO}_4$  ou  $\text{FeCl}_2$ ) foram dissolvidos em água destilada e KOH (meio alcalino), e uma solução de  $\text{KNO}_3$  (agente oxidante) foi adicionada sob agitação. Utilizando este método, o tamanho de partícula resultante foi  $50 < d < 100$  nm. Um segundo método adotado foi a co-precipitação em meio alcalino a partir da mistura de uma solução de  $\text{FeCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  com razão molar de  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)} = 0,5$ . Amônia (aquosa) ou NaOH foi usado como agente precipitante. As dimensões das partículas resultantes estiveram dentro da faixa de 10 – 40 nm.

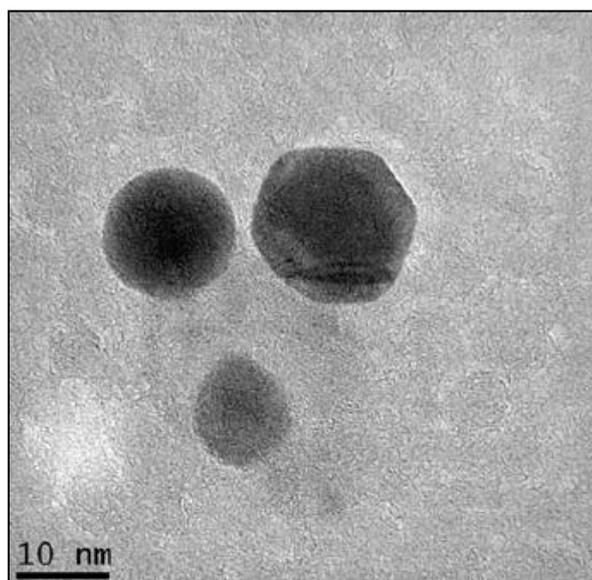
Fe dopado com nanopartículas de Au foram sintetizadas em água, por uma simples modificação do método padrão de obtenção de nanopartículas de Au (Slot et al., 1985).  $\text{HAuCl}_4$  e  $\text{FeCl}_3$  foram reduzidos em solução aquosa, simultaneamente em presença de ácido cítrico, ácido tânico e carbonato de sódio, à  $50^\circ\text{C}$ , para nucleação de nanopartículas de Au dopadas com Fe. As nanopartículas são funcionalizadas e, em seguida purificadas. Um campo alternado de aproximadamente  $100 \text{ Am}^{-1}$  e 40 MHz foi aplicado ao Fe dopado

com nanopartículas de Au entre 100 e 400 s. A temperatura medida na solução com as nanopartículas aumentou de 22°C para 46°C (Wijaya et al., 2007).

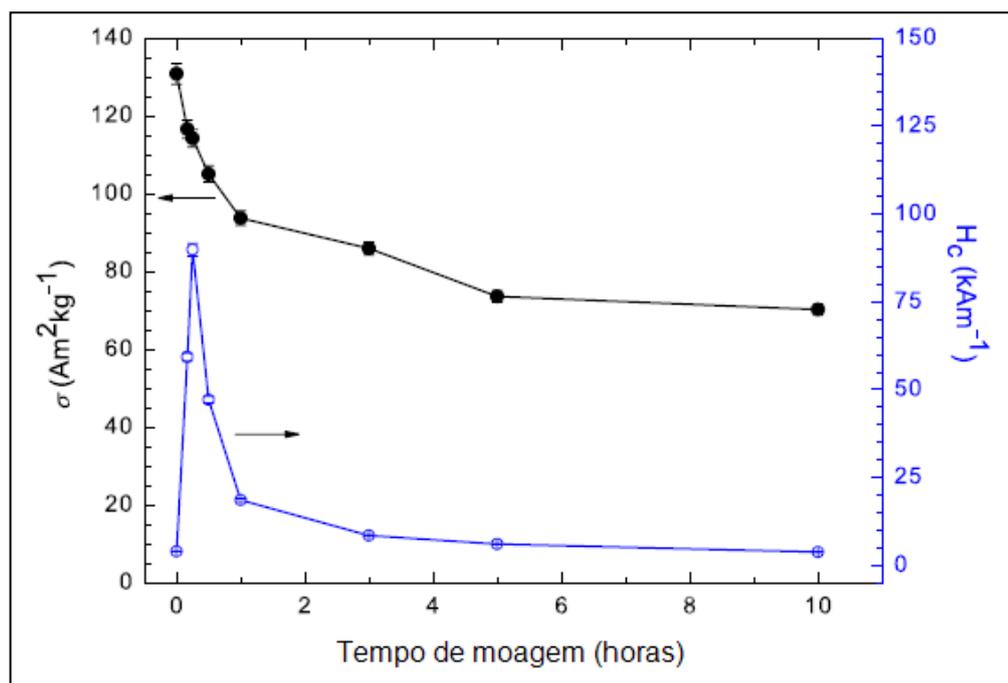
Souza et al. (2010) verificaram que a característica mais importante das nanopartículas magnéticas para geração de calor é seu tamanho. A maior dificuldade na síntese de partículas ultrafinas é, justamente, o controle do tamanho em escala nanométrica. Alguns métodos para preparar nanopartículas de magnetita são co-precipitação, micro-emulsão, síntese eletroquímica, pirólise e síntese hidrotermal. Entretanto, a maioria dos métodos apresentam alguns problemas de síntese, como as dificuldades da prevenção de floculação, o controle da razão de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> no processo de co-precipitação, e a remoção de surfactantes no processo de micro-emulsão.

Villanueva et al. (2010) sintetizaram óxidos de manganês do tipo perovskita a partir de um método cerâmico. Quantidades estequiométricas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> foram homogeneizadas, moídas mecanicamente e sinterizadas a 1400°C durante 100 h para que fosse obtida a perovskita La<sub>0,56</sub>(SrCa)<sub>0,22</sub>MnO<sub>3</sub>. As amostras foram submetidas à outra etapa de moagem durante 1 h para reduzir o tamanho das partículas. O tamanho médio das partículas foi determinado por MET e apresentou 150 nm.

Périgo et al. (2012 B) produziram nanopartículas de NdFeB a partir do processo de decrepitação por hidrogênio e moagem de alta energia. O material moído por 10 h – 900 rpm apresentou tamanho médio de partícula de 10 nm, como pode ser observado na Figura 3.3.12 e aglomerados de nanopartículas entre 25 – 100 nm. A Figura 3.3.13 apresenta a influência do tempo de moagem nas propriedades magnéticas dos pós à base de NdFeB. O momento magnético por unidade de massa foi decrescente com o aumento do tempo de moagem, de 131 Am<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup> para o hidreto (t = 0), a 70 Am<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup> (t = 10 h). Testes de hipertermia demonstraram que a variação de temperatura obtida sob condições selecionadas ( $H = 3,7 \text{ kAm}^{-1}$  e  $f = 228 \text{ kHz}$ ) aumentou linearmente com o tempo de moagem. A taxa de absorção específica estimada da amostra moída por 10 horas foi de 225 Wkg<sup>-1</sup>. Análises de toxicidade *in vitro* demonstraram que as nanopartículas processadas não são prejudiciais ou a quantidade da amostra utilizada para realizar os testes não causam danos em células isoladas.



**Figura 3.3.12** – Imagem de MET de partículas à base de NdFeB moídas durante 10 h (Périgo et al., 2012 B).



**Figura 3.3.13** – Variação do momento magnético por unidade de massa ( $\sigma$ ) e coercividade intrínseca ( $H_c$ ) dos pós magnéticos em função do tempo de moagem (Périgo et al., 2012 B).

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental realizado neste trabalho é descrito a seguir e pode resumido no fluxograma observado na Figura 4.1.

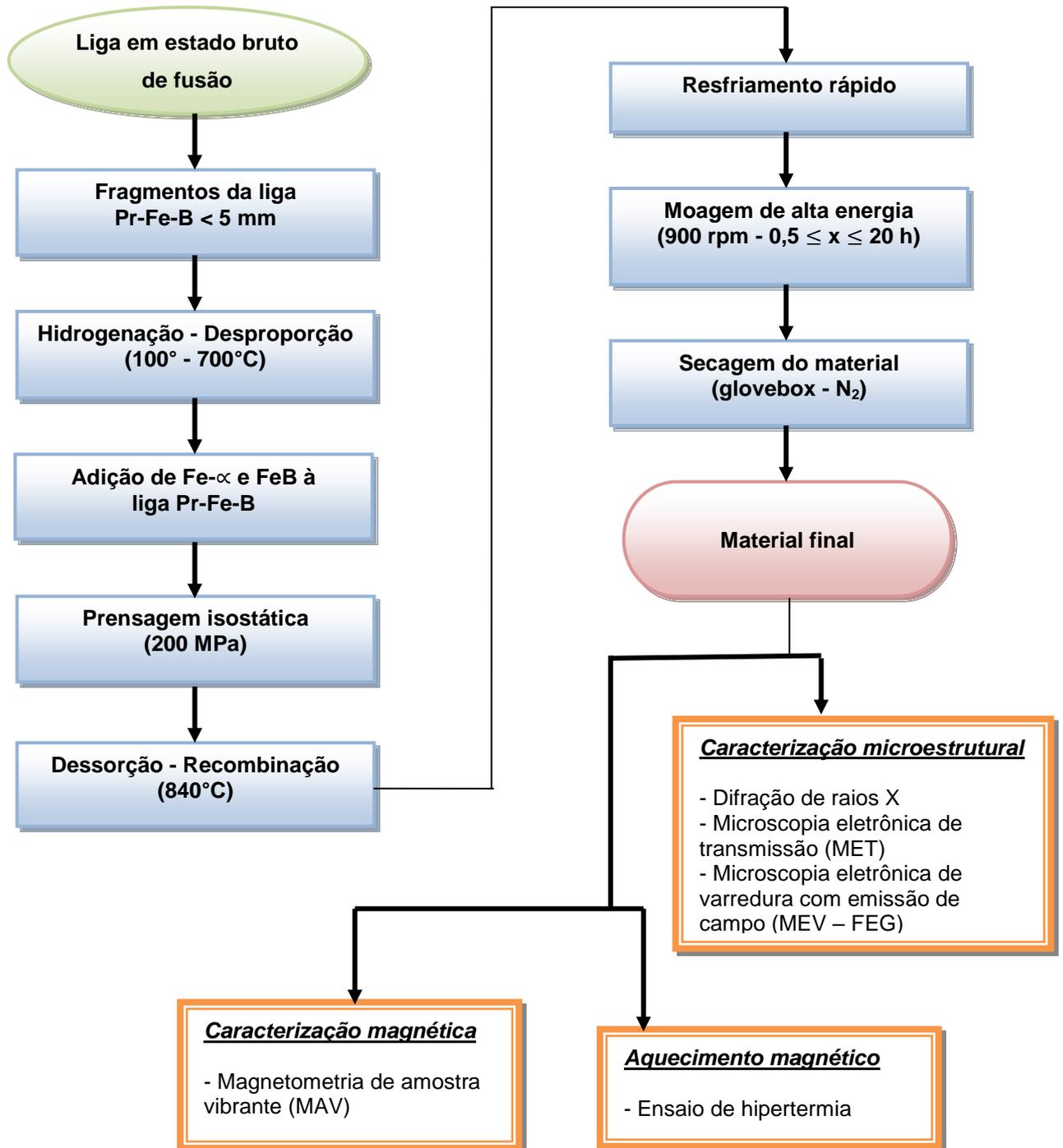


Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental.

#### 4.1 – Preparação de pós nanocompósitos

A composição química da liga base utilizada neste trabalho é listada na Tabela 4.1.1, adquirida junto a Less Common Metals Ltd.

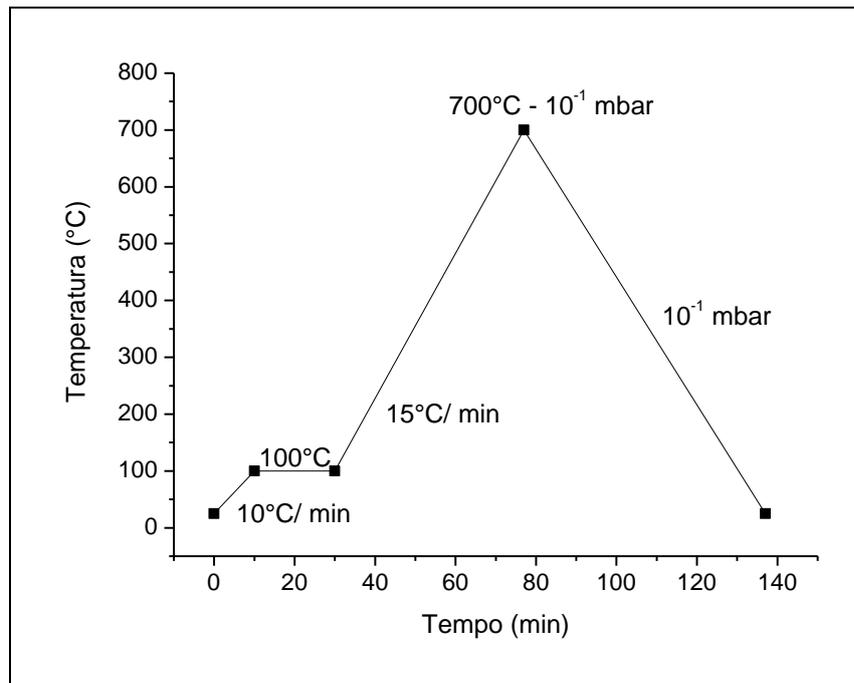
**Tabela 4.1.1** - Composição química da liga em estado bruto de fusão.

Composição Nominal (% atômica)	Composição (% em massa)					
	Pr	Fe	Co	B	Nb	Al
Pr <sub>14</sub> Fe <sub>80</sub> B <sub>6</sub>	30,30	68,62	-	0,99	-	0,09

Aproximadamente 10 g da liga, com tamanho de partícula de aproximadamente 5 µm foi submetido ao processo HDDR sob as seguintes condições: o sistema composto por um vaso de pressurização (retorta de aço inox), bombeamento à vácuo (bomba mecânica), linha de gás (com hidrogênio) e forno tubular foi, inicialmente, submetido a vácuo ( $10^{-1}$  mbar), seguido da adição de H<sub>2</sub> (analítico – 99,9999%) com pressão de 930 mbar.

Este sistema foi aquecido a uma taxa de 10°C/ min até atingir 100°C onde a liga passou pela etapa de hidrogenação com patamar de 20 min. Em seguida o sistema foi aquecido a uma taxa de 15°C/ min até atingir 700°C onde ocorre a desproporção dos compostos em PrH<sub>x</sub>, Fe e FeB. Nesta etapa o processo foi interrompido e resfriado rapidamente, com auxílio de uma bobina de cobre refrigerada a água. Foi feito vácuo de  $10^{-1}$  mbar no sistema. Esta primeira etapa do processo HDDR é representada a partir da curva de aquecimento mostrada na Figura 4.1.1.

Após o resfriamento, o material foi retirado da retorta e a partir de cálculos estequiométricos, realizou-se a adição de Fe-α produzido pela empresa Morton Thiokol Inc.; com tamanho de partícula inferior a 44 µm e FeB produzido pela empresa Johnson Matthey GmbH; com tamanho de partícula inferior a 500 µm para que fossem obtidos os compostos observados na Tabela 4.1.2.



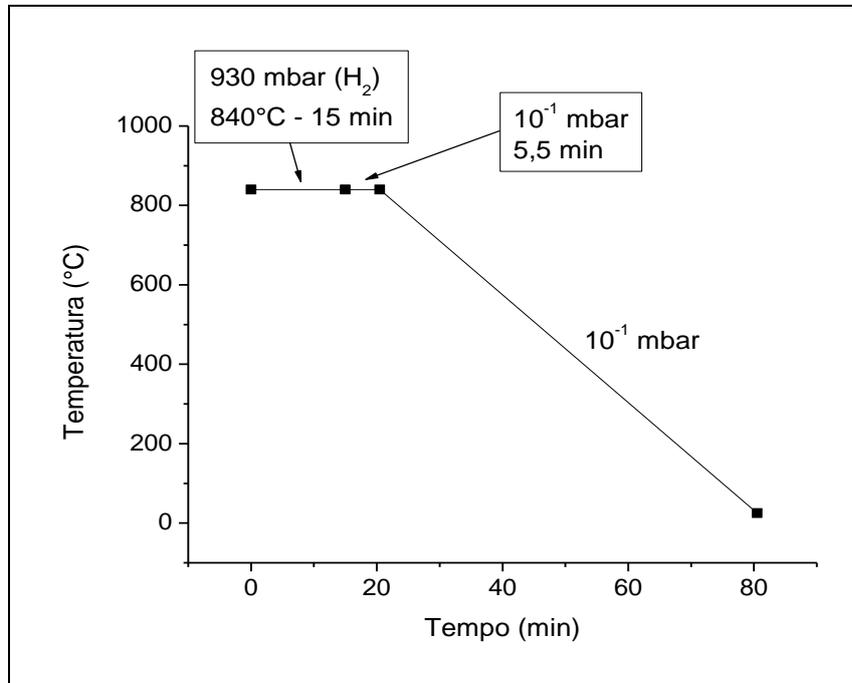
**Figura 4.1.1** – Curva de aquecimento da primeira etapa do procedimento experimental. Hidrogenação e Desproporção da liga de Pr-Fe-B.

**Tabela 4.1.2** – Massa dos materiais adicionados para obtenção dos compostos finais, estudados.

Composição final	Pr <sub>14</sub> Fe <sub>80</sub> B <sub>6</sub> (g)	Fe (g)	FeB (g)	Total (g)
Pr <sub>6</sub> Fe <sub>88</sub> B <sub>6</sub>	4,79	4,82	0,39	10,00
Pr <sub>8</sub> Fe <sub>86</sub> B <sub>6</sub>	6,20	3,51	0,29	10,00
Pr <sub>10</sub> Fe <sub>84</sub> B <sub>6</sub>	7,59	2,22	0,19	10,00
Pr <sub>12</sub> Fe <sub>82</sub> B <sub>6</sub>	8,81	1,10	0,09	10,00

A mistura da liga Pr<sub>14</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>6</sub> adicionada ao Fe-α e FeB, de acordo com a composição final desejada, foi compactada em prensa isostática a 200 MPa. O material resultante da compactação foi inserido ao vaso de pressurização. Injetou-se H<sub>2</sub> (analítico – 99,9999%) a uma pressão de 930 mbar e então, a retorta foi posicionada dentro do forno pré-aquecido a 840°C durante 15 minutos.

As etapas de dessorção e recombinação foram realizadas logo em seguida, ainda a 840°C, sob vácuo, durante 5 min e 30s. A retorta foi retirada do forno e resfriada utilizando-se uma bobina de cobre refrigerada a água. Esta segunda etapa do processo HDDR é representada a partir da curva de aquecimento exibida na Figura 4.1.2.



**Figura 4.1.2** – Curva de aquecimento da segunda etapa do procedimento experimental. Dessorção e Recombinação da mistura composta a partir da liga de Pr-Fe-B e dos pós de Fe- $\alpha$  e FeB.

Em seguida, realizou-se a moagem mecânica deste material utilizando um moinho do tipo planetário de alta energia (Fritsch - Pulverisete 7 - Premium Line). O pote e as esferas para a moagem são de aço inox. Em todos os experimentos, a razão de bolas para pó foi de 10:1 e a rotação de 900 rpm. Foram realizadas moagens com o composto Pr<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub>, a 900 rpm, durante: 0,5 h; 1h; 2h; 3h; 4h; 5h; 10h e 20h, para determinar o tempo ótimo de moagem. Após esse estudo, foi fixado um tempo de 5 horas de moagem para as demais amostras preparadas mantendo a rotação do pote constante.

Na etapa de moagem foi utilizado o ciclohexano como meio líquido para prevenir a oxidação do material. Para evitar a soldagem do material particulado no

pote de moagem, foi adicionado 0,1% de ácido oléico como material surfactante (Santos, 2011). Após a moagem de alta energia, o pó resultante é submetido ao processo de secagem, dentro de uma glovebox, com atmosfera de N<sub>2</sub> (analítico – 99,999%) para que não ocorra oxidação do material. Os pós foram caracterizados magneticamente e microstruturalmente.

O procedimento experimental descrito neste trabalho resultou em uma patente de invenção devido à inovação no método de fabricação de pós nanomagnéticos para aplicações térmicas (IPT, IPEN/ CNEN-SP, CDTN/ CNEN-MG e FAPESP).

## **4.2 – Caracterização magnética dos pós**

Os pós foram caracterizados magneticamente por magnetometria de amostra vibrante (MAV). O magnetômetro utilizado foi fabricado pela empresa Globalmag (2 T), e opera em conjunto à um Histeresígrafo com integrador Globalmag (modelo HG 500). As medidas foram realizadas em campo máximo de 3 T, à temperatura ambiente.

Os equipamentos encontram-se no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Neste sistema podem-se medir momentos magnéticos da ordem de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>3</sup> emu.

Com este equipamento foram obtidas as curvas de histereses dos pós resultantes de cada processo.

## **4.3 – Caracterização microestrutural**

### **4.3.1 – Difração de raios X**

Medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difração, localizado do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais/ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, empregando um difratômetro da marca Rigaku, modelo Multiflex.

Nas medidas de difração de raios X, foram utilizados um tubo gerador de raios X com o anodo de cobre, radiação  $\text{CuK}\alpha$  (comprimento de onda  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ), sob tensão elétrica de 40 kV e corrente de 20 mA.

Os espectros de difração foram medidos na faixa de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  em passos de  $0,02^\circ/\text{min}$  e tempos de contagem por passos suficientes para obter uma boa estatística de contagem. As amostras utilizadas foram os pós, resultantes dos processos descritos na seção 4.1 deste capítulo.

Os difratogramas foram analisados por meio do programa Search-Match® para o tratamento dos dados e identificação de fases por comparação com os padrões de difração do banco de dados ICDD-PDF2 (2003).

#### **4.3.2 – Microscopia eletrônica**

A geometria e dimensão dos pós foram observadas a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV – FEG). O MET utilizado foi da marca JEOL, modelo JEM – 2100 e o MEV – FEG, da marca JEOL, modelo JSM 6701S.

Os pós magnéticos foram dispersos em isopropanol, gotejados em uma grade de cobre (400 mesh) com Collodion®, recobertos de carbono para que houvesse condutividade elétrica nas amostras com a finalidade aumentar o nível de emissão de elétrons, assim facilitando a obtenção das imagens (Goldstein et al., 1992).

#### **4.4 – Análise de teor de carbono**

A quantificação de carbono nos pós magnéticos referentes à composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  em função do tempo de moagem (0 h, 1 h, 5 h e 10 h) foram realizados a partir da utilização de um analisador de carbono total via absorção de radiação infravermelho acoplado a um forno de radiofrequência. O determinador de carbono é da marca LECO modelo CS-400.

## 4.5 – Hipertermia

Os ensaios de hipertermia foram realizados no laboratório de biocatálise do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de Energia Nuclear, localizado no Campus na Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.

A capacidade de geração de calor verificada nos pós nanomagnéticos foi medida em uma câmara de hipertermia induzida magneticamente semelhante àquela observada na Figura 4.5.1.

A concentração de nanocompósito diluído em meio aquoso para o ensaio foi de 50 mg/ mL, e a solução foi sonicada durante 30 minutos. Uma bobina de cobre constituída de três espiras com frequência de 222 kHz, corrente elétrica de 110,4 A e campo magnético aplicado de 46 Oe ( $\sim 3,7 \text{ kAm}^{-1}$ ) foram utilizados nos experimentos.

Um termômetro digital foi posicionado no centro da bobina, no interior da amostra em solução, para realizar medições de temperatura. As variações de aquecimento ( $\Delta T$ ) obtidas nas amostras foram realizadas a partir da subtração da temperatura final (estabilizada) do pó magnético ( $T_f$ ) em relação à temperatura ambiente, inicial ( $T_i$ ):

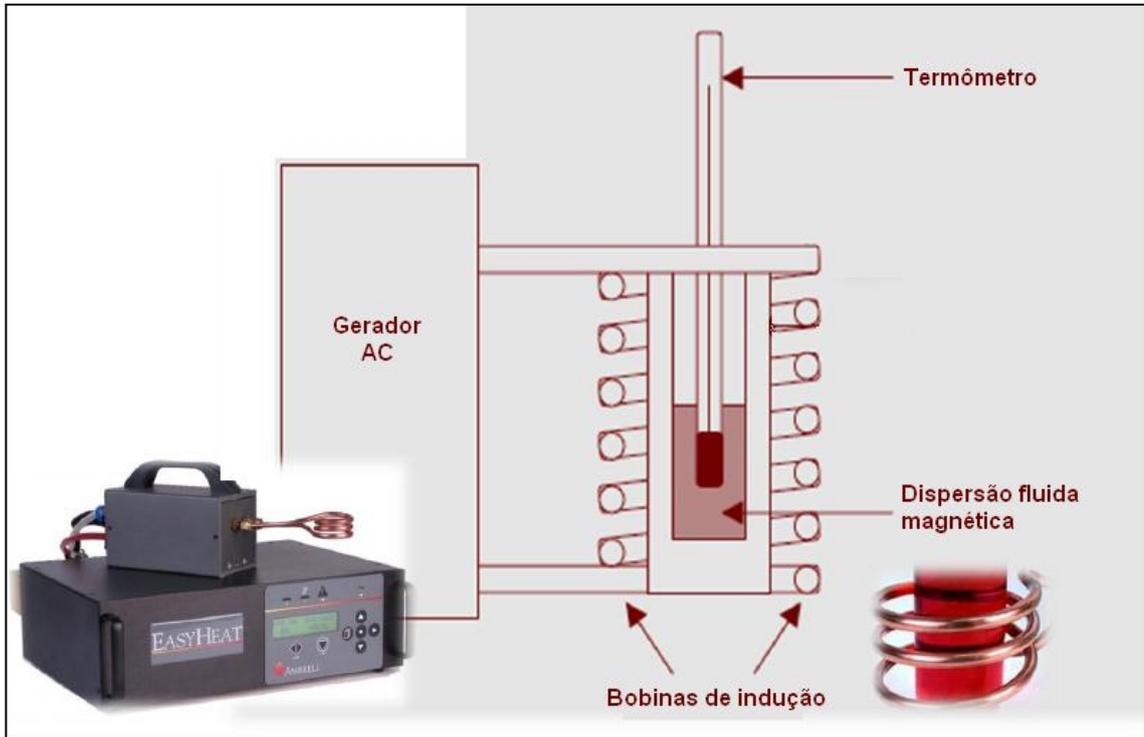
$$\Delta T = T_f - T_i \quad (4.5.1)$$

onde as temperaturas são mensuradas em graus Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Foi possível estimar a taxa de absorção específica ( $SAR$ ) da mistura de água deionizada + partículas magnéticas a partir da equação 4.5.2. Nos experimentos, a proporção utilizada de água deionizada em relação ao material magnético particulado foi de 20:1 (em massa).

$$SAR = C_{mistura} \cdot \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (4.5.2)$$

onde  $C_{mistura}$  é o calor específico da mistura de água deionizada e partículas magnéticas e  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  é a inclinação da curva de aquecimento.



**Figura 4.5.1** – Equipamento para ensaios de hipertermia.

Para determinar a taxa de absorção específica corretamente, o calor específico da mistura foi obtido a partir da equação 4.5.3:

$$C_{mistura} = \frac{m_{\text{água}} \times c_{\text{água}} + m_{\text{PrFeB}} \times c_{\text{PrFeB}}}{m_{\text{água}} + m_{\text{PrFeB}}} \quad (4.5.3)$$

onde  $m$  indica a massa de cada constituinte da mistura ( $kg$ ) e  $c$  indica o calor específico de cada constituinte da mistura ( $J/kg.K$ ). Assumiu-se que  $c_{\text{água}} = 4186 J/kg.K$  (Lide, 2006) e  $c_{\text{PrFeB}} = 510 J/kg.K$  (Rabinovich et al., 1996). A partir destes valores, foi obtido  $C_{mistura} = 4010 J/kg.K$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 – Avaliação do efeito do tempo de moagem

Neste capítulo, serão inicialmente apresentados os resultados referentes à variação do tempo de moagem (0,5h; 1 h; 2 h; 3 h; 4 h; 5 h; 10 h e 20 h). A composição estudada neste tópico foi  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ , e a velocidade de rotação do moinho foi fixada em 900 rpm. A finalidade desta etapa é escolher um tempo viável/ ideal para obtenção de partículas nanométricas para que em seguida fossem realizadas as moagens nas demais composições estudadas neste trabalho.

As histereses magnéticas em função do tempo de moagem para a composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  podem ser vistas nas Figuras 5.1.1 (a) – (h). Na Tabela 5.1.1 é possível verificar os valores das propriedades magnéticas ( $H_c$  = coercividade,  $\sigma_r$  = magnetização remanente e  $\sigma_S$  = momento magnético à 2 T) obtidos por magnetometria de amostra vibrante (MAV), que não são determinados a partir das curvas de histereses apresentadas. O momento magnético ( $\sigma_S$ ) em função do tempo de moagem pode ser melhor observado a partir do gráfico representado pela Figura 5.1.2.

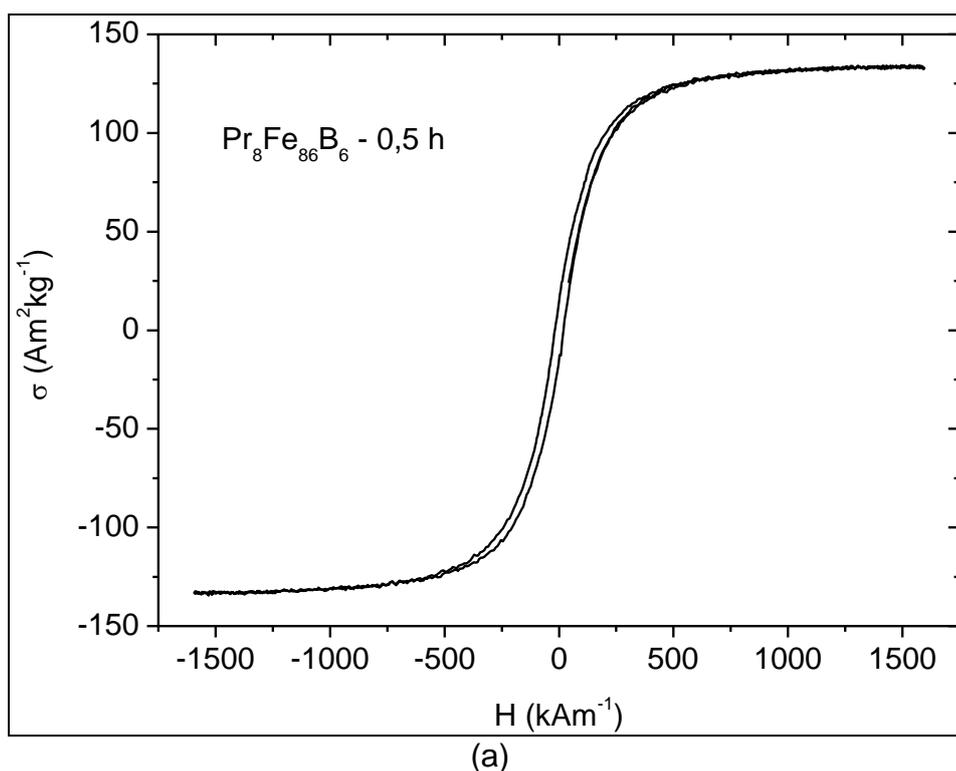
Foi verificado que quanto maior o tempo de moagem, menor é o  $\sigma_S$  do material. Essa constatação deve-se ao possível recobrimento das partículas magnéticas pelo ácido oléico utilizado na etapa de moagem, empregado como surfactante, evitando a soldagem do material no pote de moagem. Quanto maior o tempo de moagem, maior a quantidade de ácido oléico aderido à superfície das partículas magnéticas, gerando um filme cada vez mais espesso em torno do material particulado, diminuindo os valores do momento magnético.

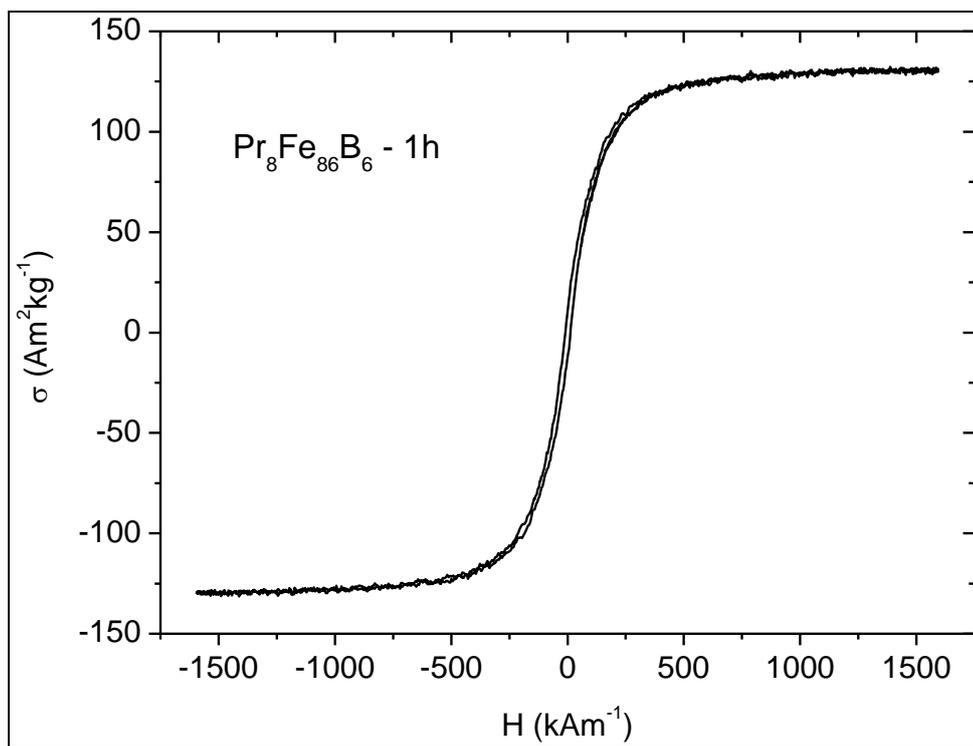
O teor de carbono em função do tempo de moagem na composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  é mostrado na Tabela 5.1.2. Embora não seja possível a visualização deste recobrimento a partir das técnicas de microscopias utilizadas, acredita-se que %C encontrado nas amostras esteja relacionado com a espessura do recobrimento, que aumenta em função do tempo de moagem. Na amostra moída durante 1 hora a porcentagem de carbono foi de 1,34%, enquanto que na amostra moída durante 10 horas, a porcentagem de carbono presente aumentou para

3,43%. A presença da camada de C, proveniente do ácido oléico, recobrando as partículas favorece a biocompatibilidade destes pós quando são aplicados em biomedicina.

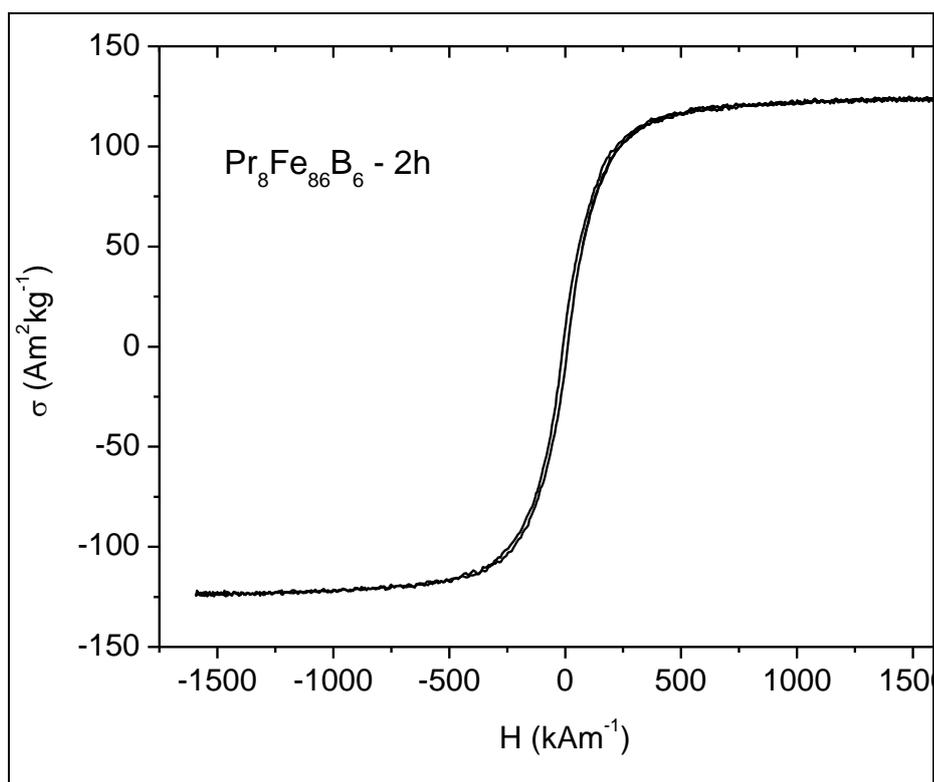
O tempo de moagem é favorável ao se tratar de pós nanomagnéticos utilizados em aplicações térmicas, que é o caso deste estudo, pois é possível o controle da variação de aquecimento ( $\Delta T$ ), de uma mesma composição/ liga, a partir da alteração do tempo de moagem. Quanto maior o momento magnético, maior será o aquecimento do composto.

É necessário que seja verificado o tamanho de partícula desejado para tal aplicação, por que apesar de tempos curtos de moagem resultar em altos valores de momento magnético, as partículas provavelmente ainda não se encontram no diâmetro ideal (nanômetros) para uma possível aplicação médica.

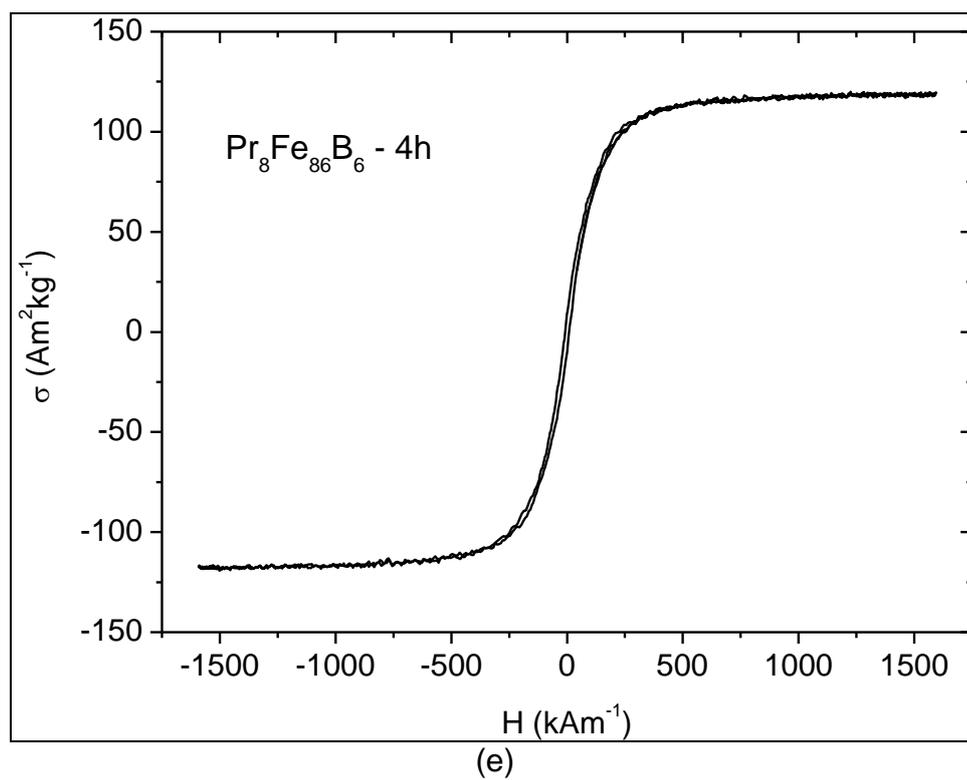
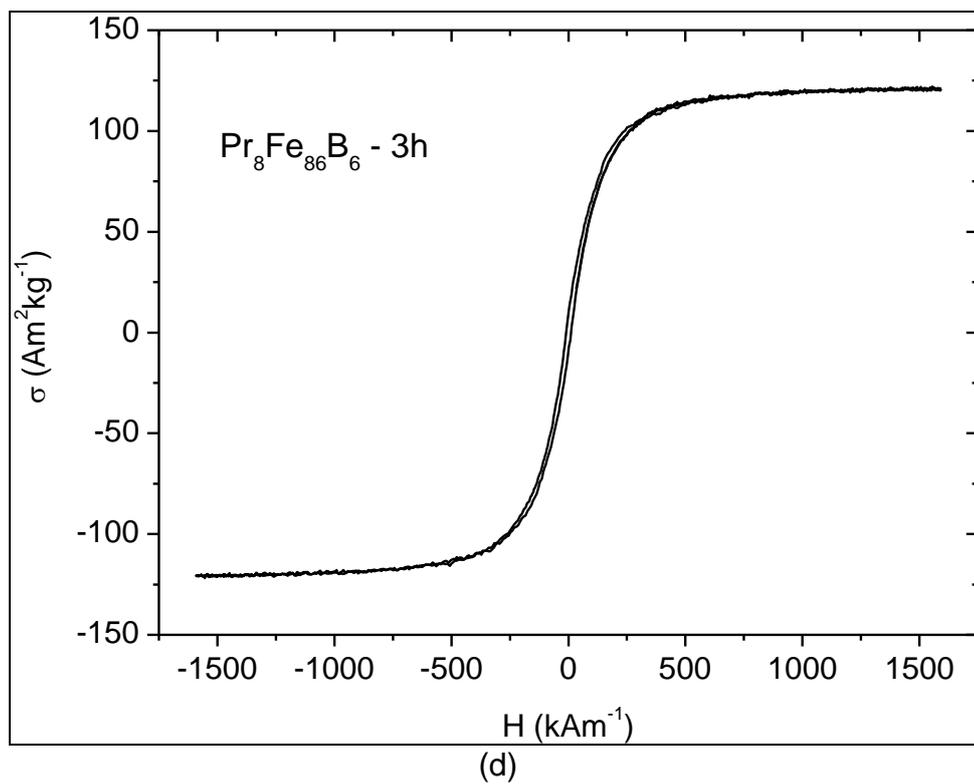


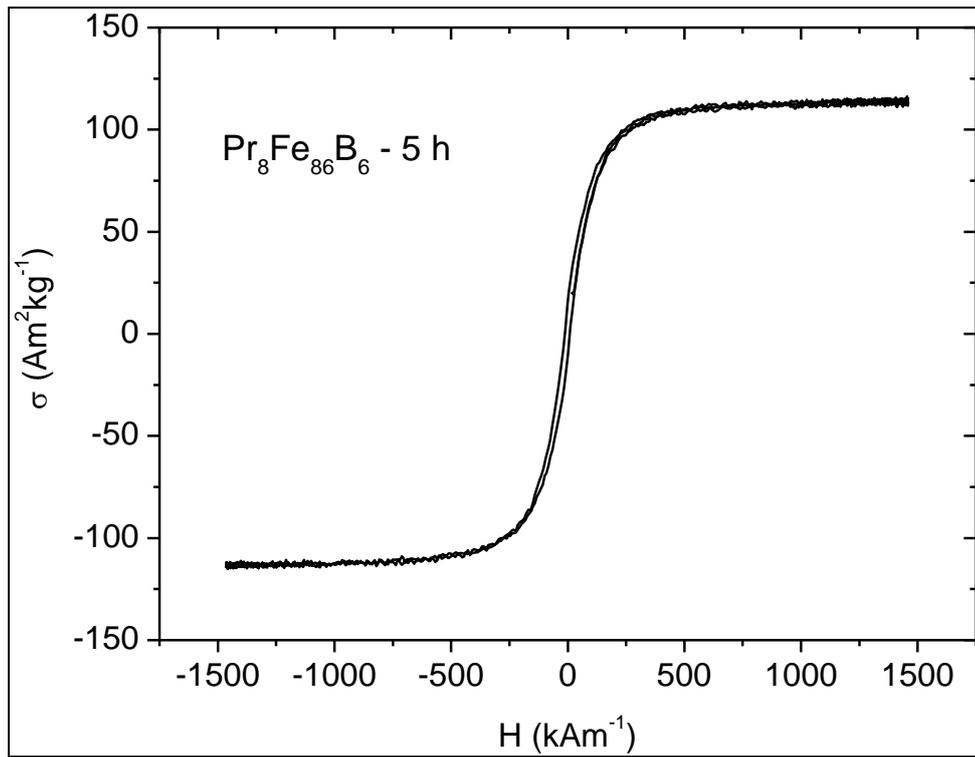


(b)

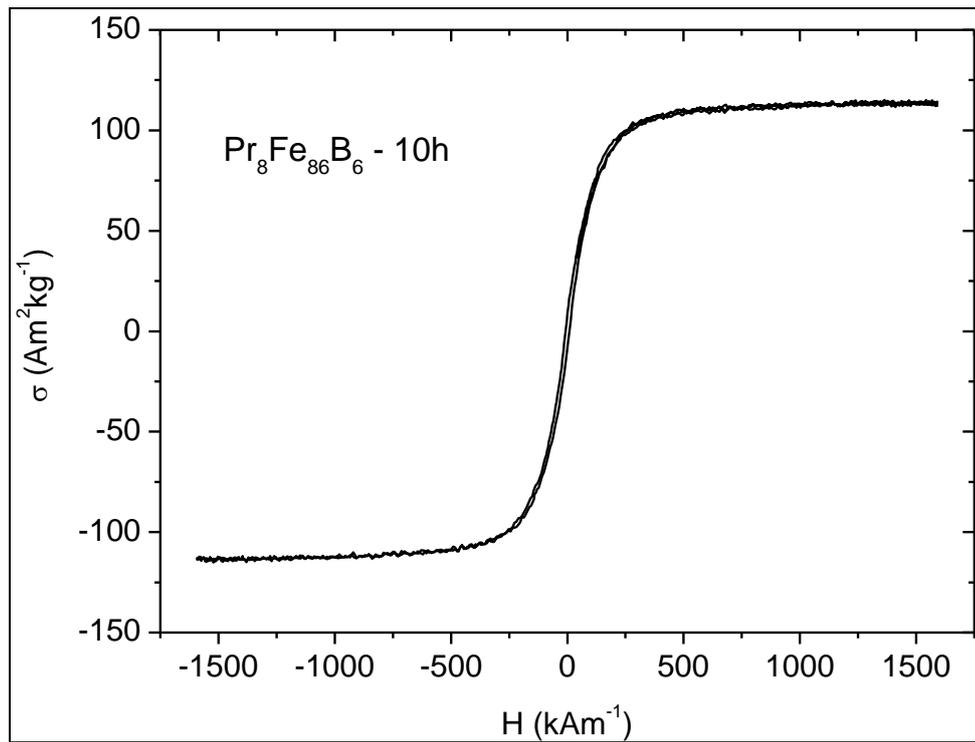


(c)

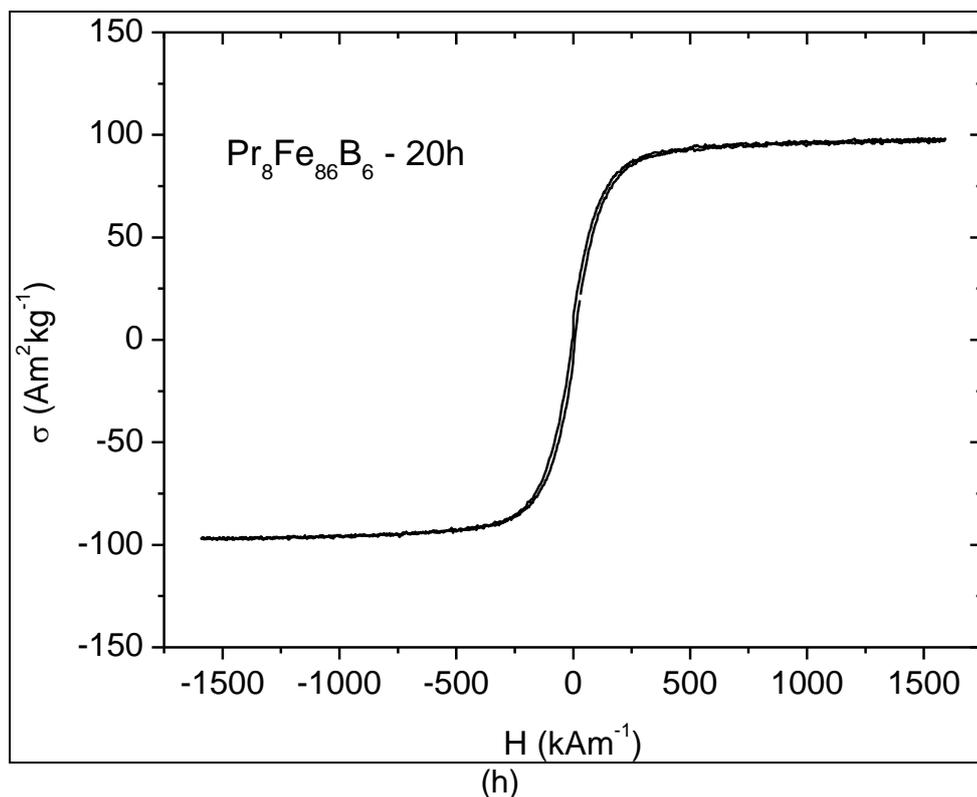




(f)



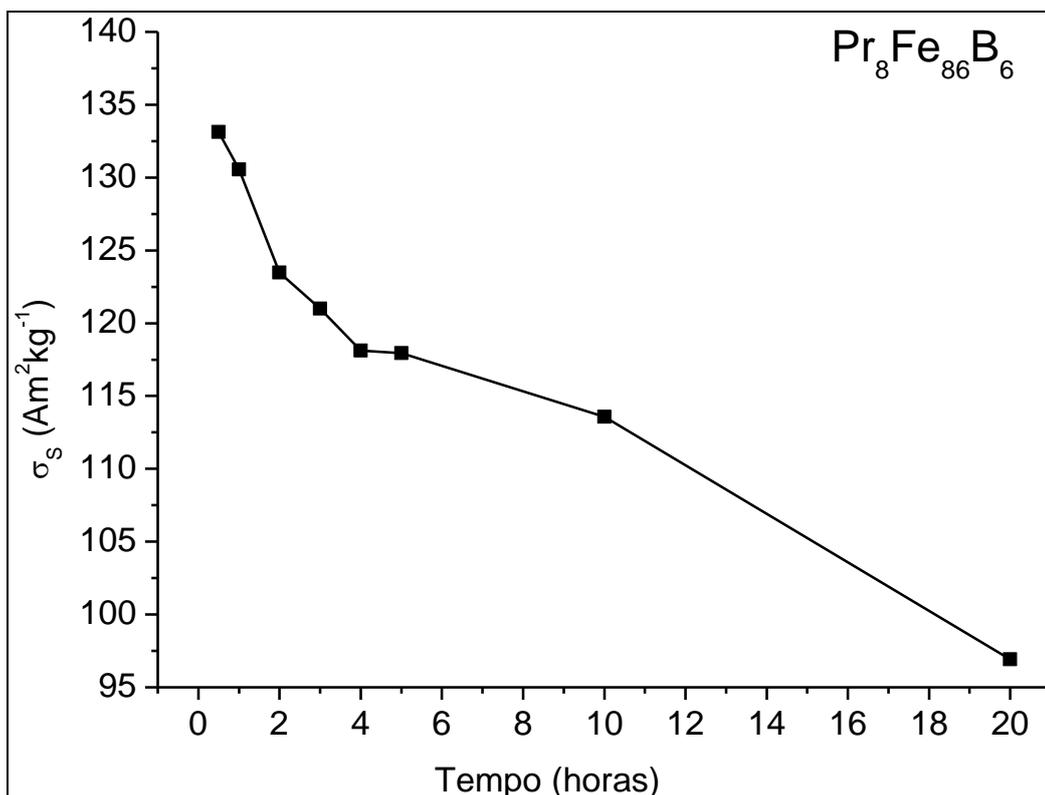
(g)



**Figura 5.1.1** - Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de  $Pr_8Fe_{86}B_6$  processados a 900 rpm variando o tempo de moagem: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas; (d) 3 horas; (e) 4 horas; (f) 5 horas; (g) 10 horas, e (h) 20 horas.

**Tabela 5.1.1** – Propriedades magnéticas dos pós de  $Pr_8Fe_{86}B_6$  obtidas a partir de MAV, em função da variação do tempo de moagem.

Tempo de moagem	$H_c$ ( $kAm^{-1}$ )	$\sigma_r$ ( $Am^2kg^{-1}$ )	$\sigma_s$ ( $Am^2kg^{-1}$ )
<b>0,5 h</b>	17,5	14	134
<b>1 h</b>	12,7	12	131
<b>2 h</b>	10,4	8	124
<b>3 h</b>	9,7	8	121
<b>4 h</b>	9,6	9	118
<b>5 h</b>	13,2	14	117
<b>10 h</b>	4,1	8	114
<b>20 h</b>	4,1	4	98



**Figura 5.1.2** - Curva representativa dos valores obtidos de momento magnético em função do tempo de moagem para os pós da liga de Pr<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub>.

**Tabela 5.1.2** – Teor de carbono em função do tempo de moagem na composição Pr<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub>.

Tempo de moagem	% C (% em peso)
0	0,05
1 h	1,34
5 h	2,40
10 h	3,43

Santos (2011) verificou que para longos períodos de moagens (> 3 h) é necessária a adição de um elemento surfactante (ácido oléico) junto ao agente controlador (ciclohexano) devido à soldagem de todo o material no pote de moagem. Sendo assim, conforme descrito no capítulo 4 foi adicionado 0,1% de surfactante ao ciclohexano, na etapa de moagem. Porém, a partir de 5 h de

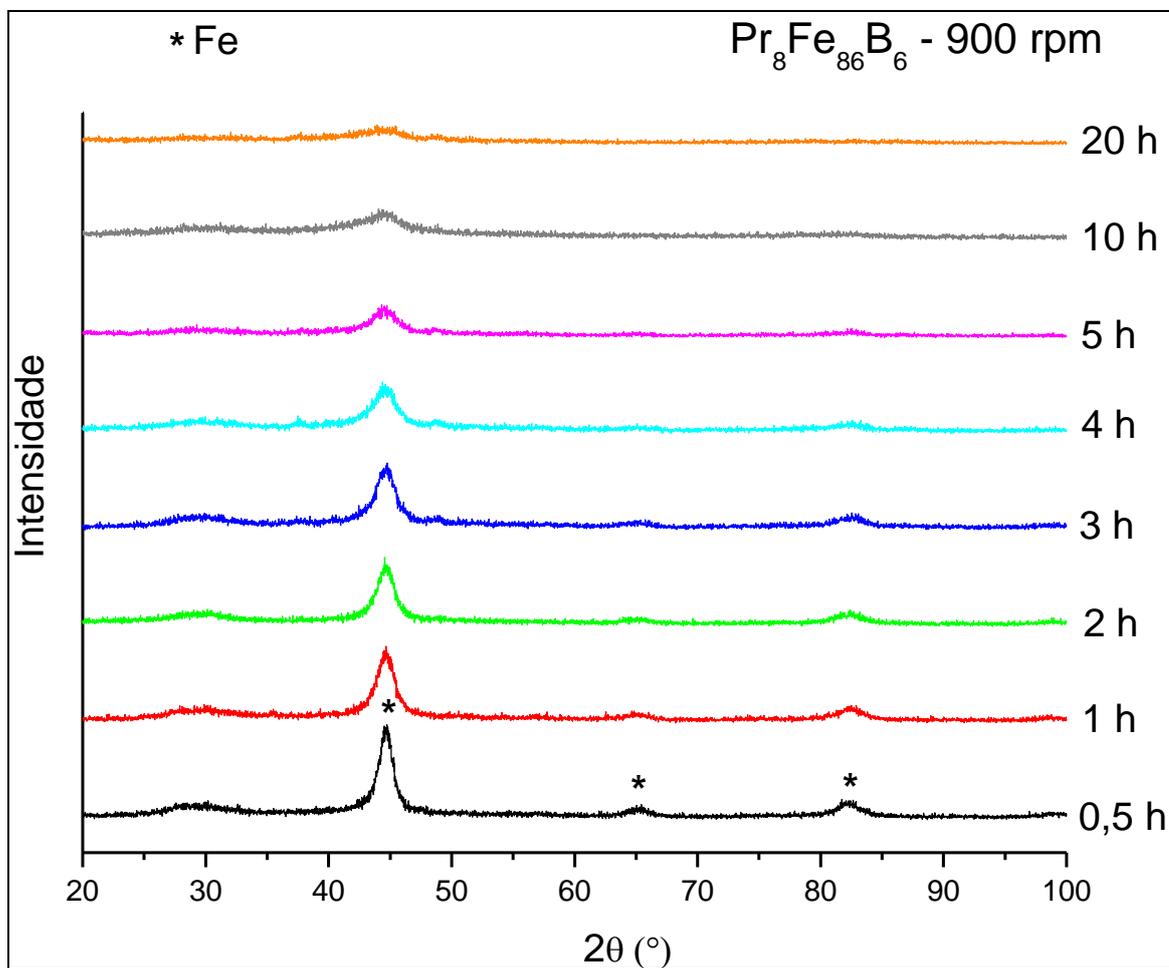
moagem, ocorreu a soldagem do material no pote. Para evitar tal efeito, foi necessária a adição de maior quantidade de ácido oléico, mas isso modificou o estado final do material. Maiores concentrações de ácido oléico resultaram em um material pastoso, dificultando a secagem do pó, sendo indispensável o acréscimo de mais uma etapa no processo experimental: a lavagem do pó para retirar o excesso do surfactante. Outro obstáculo enfrentado na manipulação/caracterização dos pós magnéticos que foram moídos durante 10 h e 20 h foi a rápida oxidação do material quando expostos ao ar. Para longos tempos de moagem, as partículas apresentam maior reatividade química com o meio ambiente, entrando em combustão espontânea, mesmo recobertas com ácido oléico. Para realizar as caracterizações magnéticas via MAV e as difrações de raios X apresentados para estes longos períodos de moagem, foram repetidos diversos experimentos e estas amostras foram cuidadosamente manipuladas e separadas em *glovebox* sob atmosfera protetora de  $N_2$  para minimizar a oxidação.

As fases presentes nas amostras em função do tempo de moagem podem ser observadas na Figura 5.1.3 O difratograma referente à amostra  $Pr_8Fe_{86}B_6$  submetida a um tempo de moagem de 0,5 h apresenta picos definidos da fase  $Fe-\alpha$ . Com o aumento do tempo de moagem houve a diminuição nas intensidades e alargamento dos picos. Os pós magnéticos referentes a 10 h e 20 h de processamento não apresentam definições nos picos, e provavelmente estes materiais encontram-se em processo de amorfização.

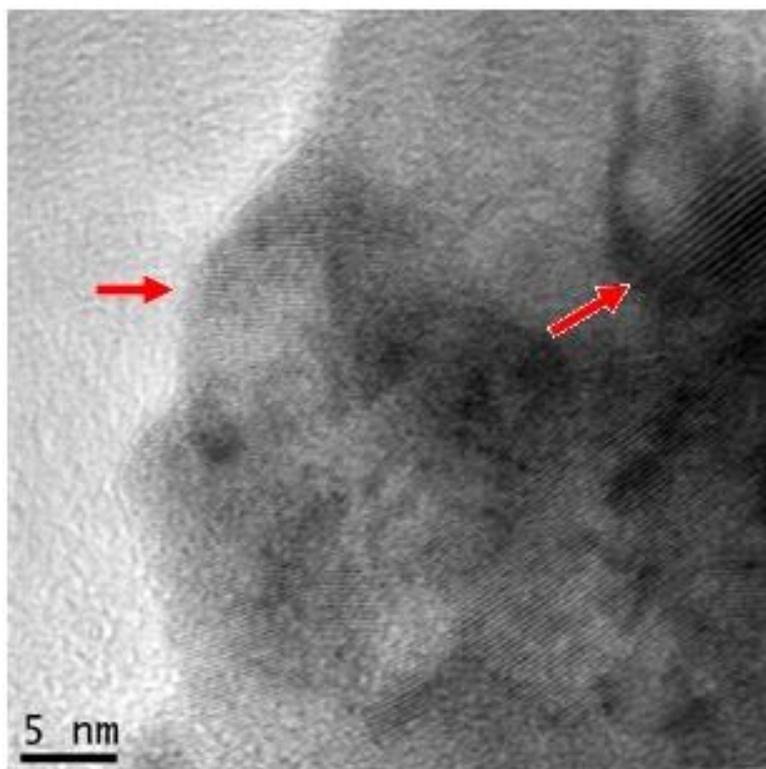
Pós nanomagnéticos moídos durante 5 horas foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão, e nesta etapa apresentaram cristalinidade. Na micrografia é possível verificar as direções dos planos cristalinos das partículas como pode ser observado na Figura 5.1.4.

Devido à soldagem do material no pote de moagem e diante da dificuldade na manipulação dos pós quando expostos ao ambiente, foram descartadas as possibilidades da utilização de tempos de moagem de 10 h e 20 h para as demais composições verificadas nesta tese.

A partir destas observações, o tempo de moagem escolhido para que fossem realizados os experimentos com as demais composições ( $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ , onde  $x = 6, 10$  e  $12$ ) a 900 rpm foi de 5 h.



**Figura 5.1.3** – Difrátogramas de raios X dos pós à base de  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  para diversos tempos de moagem.



**Figura 5.1.4** – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do pó de  $Pr_8Fe_{86}B_6$  moído a 900 rpm durante 5 horas. As setas destacam a visualização de alguns planos cristalinos.

## 5.2 – Caracterização magnética dos pós

Nesta seção serão apresentados os resultados magnéticos obtidos por magnetometria de amostra vibrante (MAV). As amostras que foram nomeadas como  $Pr_x$  – HDDR foram submetidas ao processo HDDR, incluindo a adição de Fe- $\alpha$  e FeB para obtenção da estequiometria desejada, mas não passaram pelo processo de moagem. Já as amostras nomeadas na forma  $Pr_x$  – Nano, representam os materiais que além de serem tratados termicamente via HDDR, submetidos à moagem, em rotação de 900 rpm, durante 5 horas.

Deve ser lembrado que o limite de valores coercivos ( $H_c$ ) para as medidas realizadas no MAV, utilizado neste trabalho, é de 100 Oe, portanto, valores abaixo deste limite podem ocasionar erros maiores.

A Tabela 5.2.1 representa as propriedades magnéticas referente à composição  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ . Neste estudo, esta foi a composição com menor adição de terra-rara (Pr), e maior concentração de Fe. Foram verificados menores valores de momento magnético remanente ( $\sigma_r = 13 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e coercividade ( $H_c = 21 \text{ kAm}^{-1}$ ) para amostra  $\text{Pr}_6 - \text{HDDR}$ . Em contrapartida, foi obtido o maior valor de momento magnético ( $\sigma_s = 147 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) justamente devido à alta porcentagem de ferro na composição.

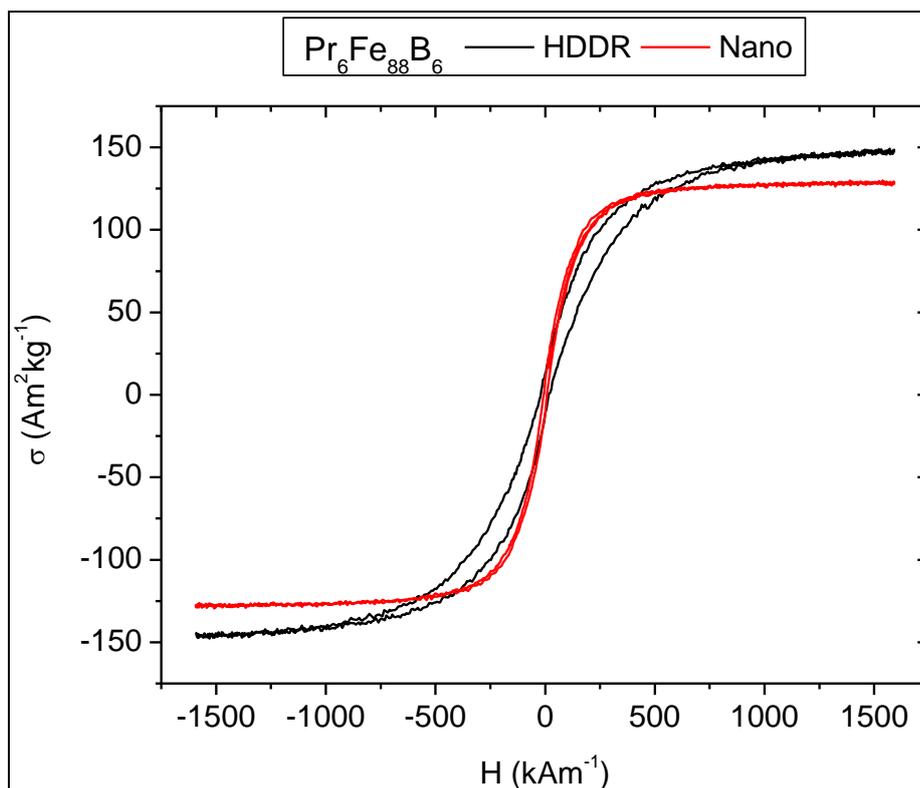
O momento magnético de saturação do ferro metálico é de aproximadamente  $200 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ , enquanto que os óxidos magnéticos de ferro possuem baixos valores desta propriedade, em torno de  $60 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  (Beck Jr., 2011). Na prática, óxidos de Fe são mais utilizados que nanopartículas metálicas devido à sua estabilidade química (Kita et al., 2010). Esta informação é válida apenas para uma comparação entre os valores das propriedades magnéticas dos óxidos de Fe, que são utilizados em aplicações onde se deseja o aquecimento magnético, e os resultados obtidos neste trabalho.

Após a moagem de alta energia, a amostra  $\text{Pr}_6 - \text{Nano}$  teve suas propriedades magnéticas diminuídas:  $H_c = 6,5 \text{ kAm}^{-1}$ ;  $\sigma_r = 8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e  $\sigma_s = 129 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ . Foi reportado por Dutz et al. (2007) que a diminuição na coercividade em partículas com tamanho abaixo de 50 nm, é causada pela influência das flutuações térmicas nas medições em MAV.

As curvas de histereses obtidas por MAV podem ser visualizadas na Figura 5.2.1. São observados o estreitamento da histerese e diminuição dos valores de momento magnético a 20 kOe do material após a moagem.

**Tabela 5.2.1** - Propriedades magnéticas dos pós de  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$  obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.

Amostra	$H_c \text{ (kAm}^{-1}\text{)}$	$\sigma_r \text{ (Am}^2\text{kg}^{-1}\text{)}$	$\sigma_s \text{ (Am}^2\text{kg}^{-1}\text{)}$
$\text{Pr}_6 - \text{HDDR}$	21	13	147
$\text{Pr}_6 - \text{Nano}$	6,5	8	129



**Figura 5.2.1** – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de  $Pr_6Fe_{88}B_6$ .

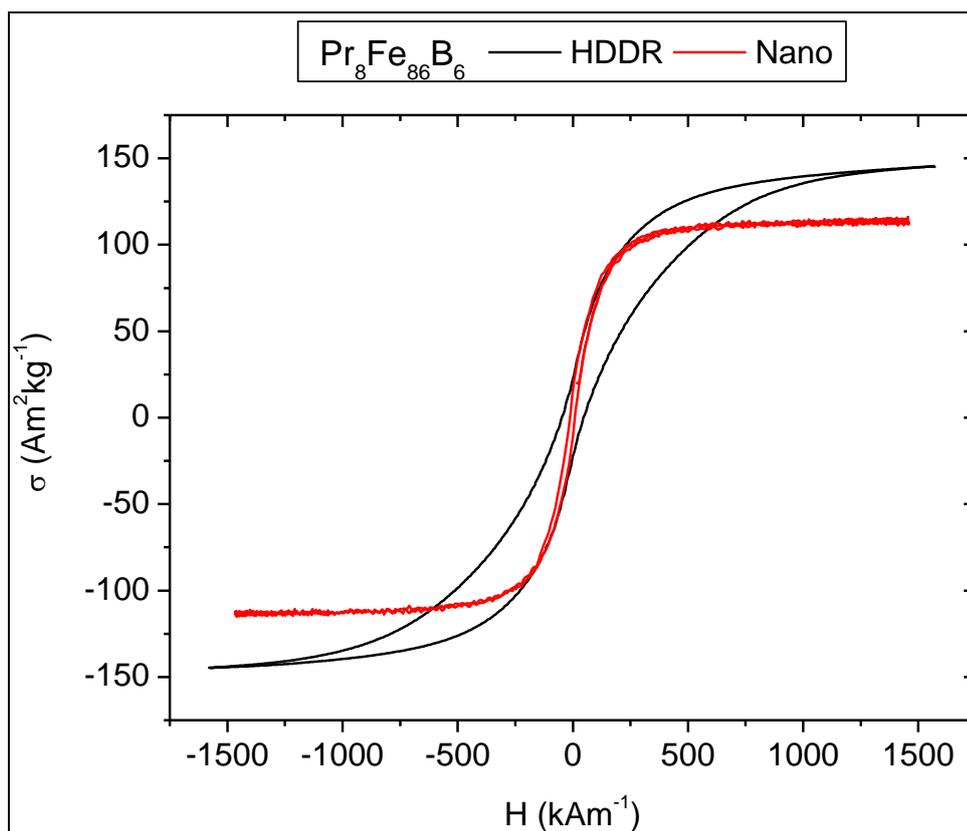
A Tabela 5.2.2 e a Figura 5.2.2 mostram as propriedades magnéticas das amostras com 8% at. Pr. São verificados aumentos nos valores de  $H_c$  e  $\sigma_R$  tanto na amostra  $Pr_8$  – HDDR ( $H_c = 48 \text{ kAm}^{-1}$  e  $\sigma_r = 22 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) e  $Pr_8$  – Nano ( $H_c = 13,3 \text{ kAm}^{-1}$  e  $\sigma_r = 14 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) em relação às amostras com 6% at. Pr, apresentadas anteriormente.

Com o aumento da adição da terra-rara (Pr) na composição ( $Pr_8Fe_{86}B_6$ ) houve a diminuição do momento magnético para  $\sigma_S = 146 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e  $118 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  nas amostras  $Pr_8$  – HDDR e  $Pr_8$  – Nano (em relação às amostras  $Pr_6$  – HDDR e  $Pr_6$  – Nano), respectivamente.

**Tabela 5.2.2** - Propriedades magnéticas dos pós de  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.

Amostra	$H_c$ ( $\text{kAm}^{-1}$ )	$\sigma_r$ ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )	$\sigma_s$ ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )
$\text{Pr}_8$ – HDDR	48	22	146
$\text{Pr}_8$ – Nano	13,3	14	118

O estreitamento na histerese (Figura 5.2.2) e conseqüente diminuição nas propriedades magnéticas é um indício da passagem do material do regime ferromagnético para o superparamagnético, a qual é caracterizada pela ausência de histerese magnética.



**Figura 5.2.2** – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .

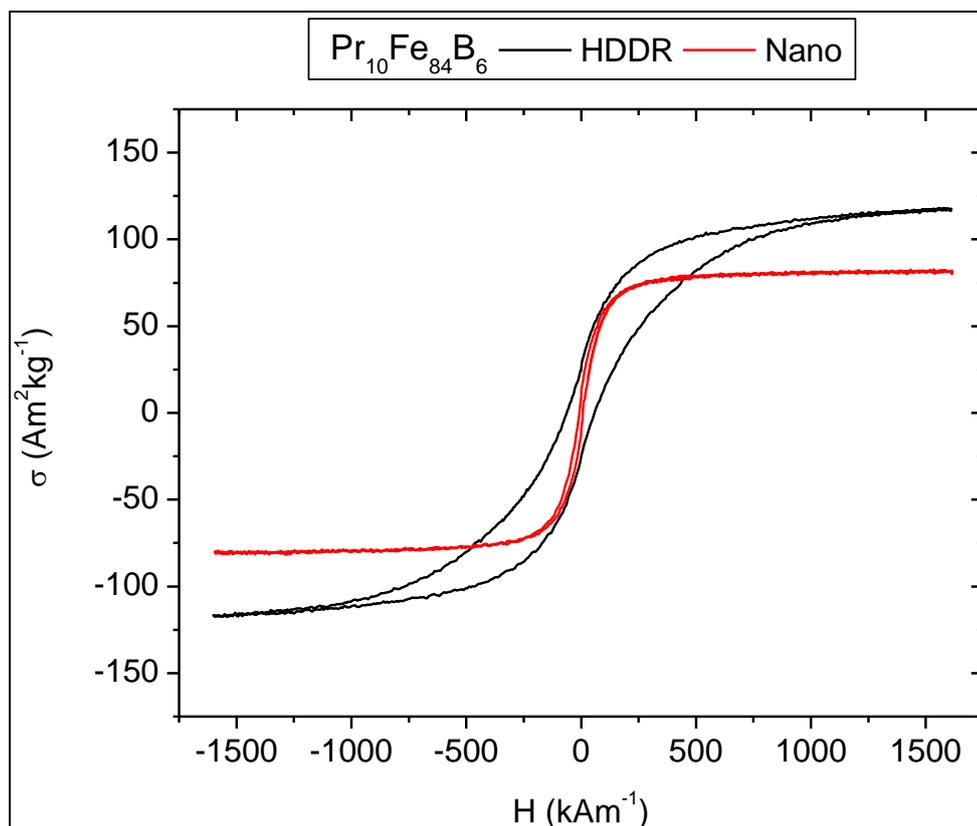
Na composição com 10% at. Pr, formando  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ , é verificado o aumento nas propriedades magnéticas (Tabela 5.2.3), ao que se diz respeito à  $H_c$  e  $\sigma_r$ , apenas na amostra  $\text{Pr}_{10}$  – HDDR ( $H_c = 62,2 \text{ kAm}^{-1}$  e  $\sigma_r = 26 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ). A amostra  $\text{Pr}_{10}$  – Nano apresentou uma diminuição nos valores de coercividade e momento magnético remanente ( $H_c = 7,8 \text{ kAm}^{-1}$  e  $\sigma_r = 9 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) quando comparado à amostra  $\text{Pr}_8$  – Nano. Esta diminuição nas propriedades magnéticas após a moagem durante 5 h a 900 rpm pode ser decorrente de uma oxidação parcial do material. Sabe-se da dificuldade da manipulação de elementos do tipo terras-raras, que devido à sua alta reatividade, se oxida rapidamente quando exposto ao ar. Embora os experimentos tenham sido realizados com adição de agente controlador e manuseados em atmosfera inerte para minimizar a oxidação, as caracterizações destas amostras foram feitas ao ar, possivelmente oxidando-as.

Os valores de momento magnético obtidos foram menores, uma vez que houve o aumento da porcentagem de praseodímio para 10% at. Existe a diminuição da quantidade de ferro, logo  $\sigma_s = 117 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  na amostra  $\text{Pr}_{10}$  – HDDR e  $\sigma_s = 81 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  na amostra em escala nanométrica  $\text{Pr}_{10}$  – Nano.

Os ciclos de histereses referentes às amostras com adição de 10% at. Pr ( $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ ) podem ser visualizados na Figura 5.2.3.

**Tabela 5.2.3** - Propriedades magnéticas dos pós de  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.

<b>Amostra</b>	<b><math>H_c</math> (<math>\text{kAm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\sigma_r</math> (<math>\text{Am}^2\text{kg}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\sigma_s</math> (<math>\text{Am}^2\text{kg}^{-1}</math>)</b>
$\text{Pr}_{10}$ – HDDR	62,2	26	117
$\text{Pr}_{10}$ – Nano	7,8	9	81



**Figura 5.2.3** – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de  $Pr_{10}Fe_{84}B_6$ .

Os resultados obtidos a partir da caracterização magnética das amostras com 12% at. Pr na composição são mostradas na Tabela 5.2.4. Os valores de coercividade e momento magnético remanente na amostra após o tratamento HDDR ( $Pr_{12}$  – HDDR) foram superiores ( $H_c = 125 \text{ kAm}^{-1}$  e  $\sigma_r = 37 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) aos obtidos na amostra sob mesmas condições, porém com 10% at. Pr.

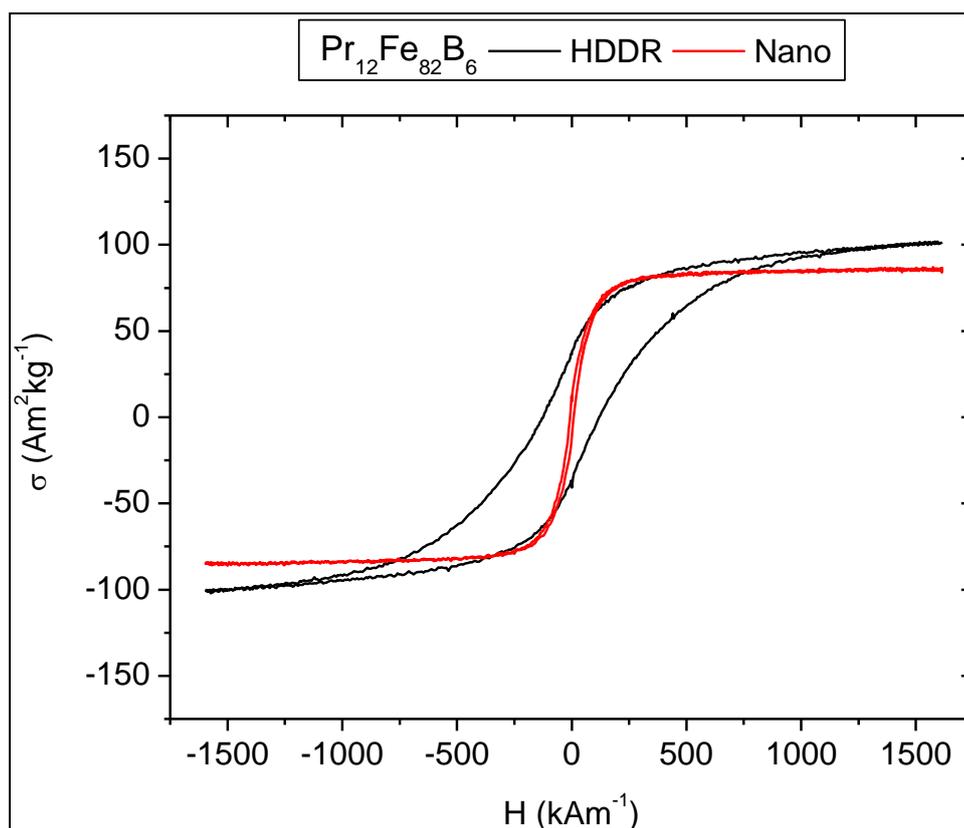
A amostra resultante do processo de moagem subsequente ao tratamento HDDR ( $Pr_{12}$  – Nano), apresentou queda no valor de coercividade ( $H_c = 6,7 \text{ kAm}^{-1}$ ) quando comparado à amostra  $Pr_{10}$  – Nano e um valor de remanência de  $9 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ .

O momento magnético da amostra  $Pr_{12}$  – HDDR foi menor ( $\sigma_s = 101 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) que o valor obtido em  $Pr_{10}$  – HDDR. Era esperado que a diminuição do valor desta propriedade magnética ocorresse também para  $Pr_{12}$  – Nano em relação à  $Pr_{10}$  – Nano, porém o pó nanomagnético com 12% at. Pr apresentou o valor de  $\sigma_s = 86 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ . Essa variação nos valores das propriedades das amostras resultantes da composição  $Pr_{12}Fe_{82}B_6$  pode ser decorrente da oxidação

parcial do material devido à maior concentração de terra – rara no composto e alta reatividade quando exposto ao ar conforme discutido anteriormente. A Figura 5.2.4 mostra as curvas de histerese das amostras resultantes da composição  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .

**Tabela 5.2.4** – Propriedades magnéticas dos pós de  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  obtidas a partir de magnetometria de amostra vibrante.

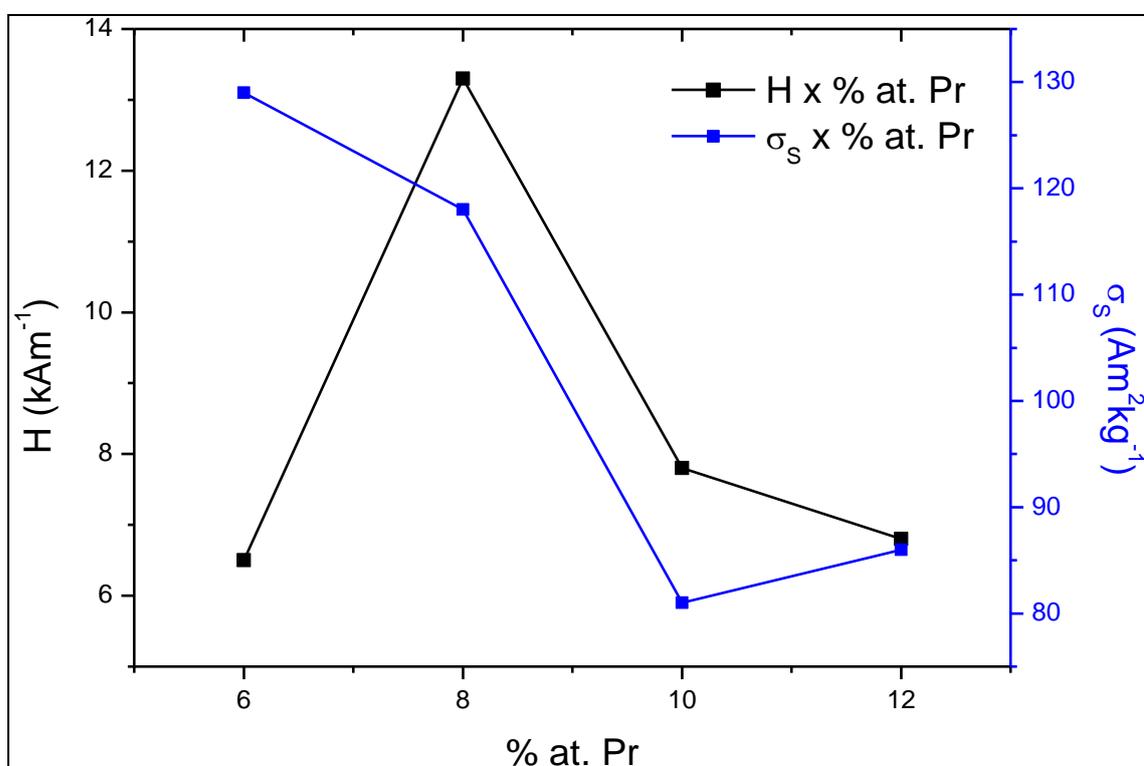
Amostra	$H_c$ ( $\text{kAm}^{-1}$ )	$\sigma_r$ ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )	$\sigma_s$ ( $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ )
$\text{Pr}_{12}$ – HDDR	125	37	101
$\text{Pr}_{12}$ – Nano	6,7	9	86



**Figura 5.2.4** – Curvas de histerese obtidas em MAV dos pós de  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .

Realizando uma comparação entre as composições verificadas conforme mostrado na Figura 5.2.5 conclui-se que quanto maior a adição de Fe, maior o valor do momento magnético obtido. Amostras submetidas à moagem de alta energia (Pr<sub>x</sub> – Nano) alcançaram valores de  $\sigma_s$  superiores aos dos óxidos magnéticos, verificados na literatura ( $\sim 60 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ).

Os valores de coercividade estiveram na faixa de 82 Oe ( $6,5 \text{ kAm}^{-1}$ ) e 167 Oe ( $13,3 \text{ kAm}^{-1}$ ). Pollert et al. (2009) observaram que para assegurar eficiência no aquecimento para aplicação médica, é aconselhável que valores de coercividade estejam entre 100 Oe ( $8 \text{ kAm}^{-1}$ ) e 200 Oe ( $16 \text{ kAm}^{-1}$ ).



**Figura 5.2.5** – Gráficos dos valores de coercividade em função da adição de Pr na composição, e do momento magnético em função da adição de Pr. Todas as amostras foram submetidas à moagem de alta energia.

### 5.3 – Caracterização microestrutural

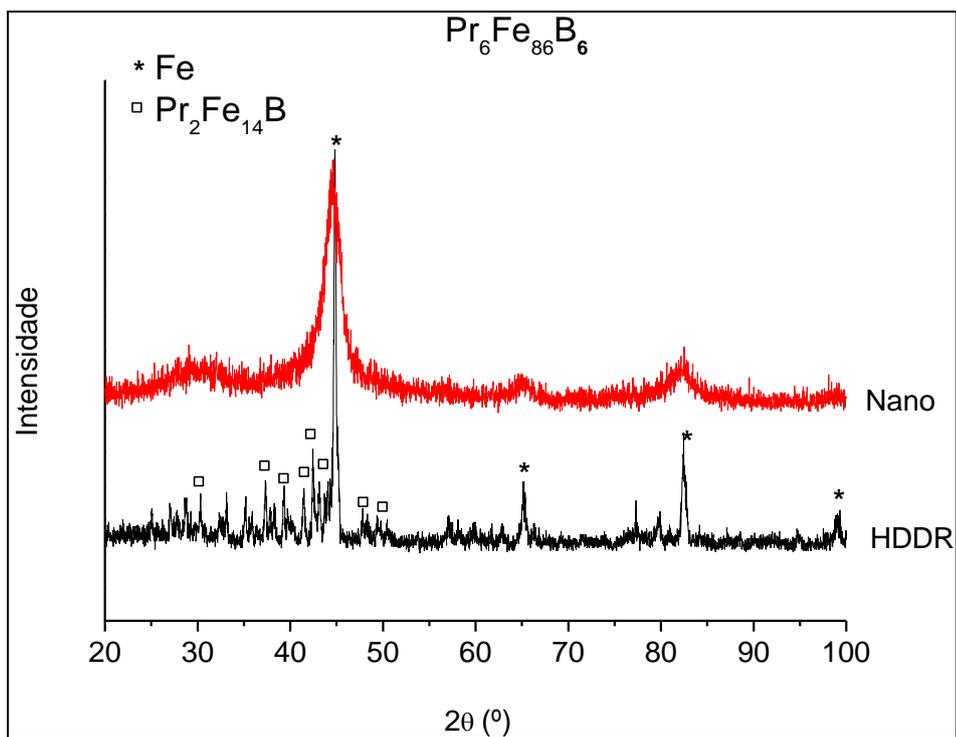
#### 5.3.1 – Difração de raios X

Os difratogramas apresentados nas Figuras 5.3.1 a 5.3.4 são referentes às amostras  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$  (onde  $x = 6, 8, 10$  e  $12$ ). As análises de cor negra indicam amostras submetidas ao tratamento HDDR, sem moagem posterior, ao passo que as análises em vermelho referem-se aos pós magnéticos que, além do tratamento HDDR, foram moídas a 900 rpm durante 5 horas (Nano).

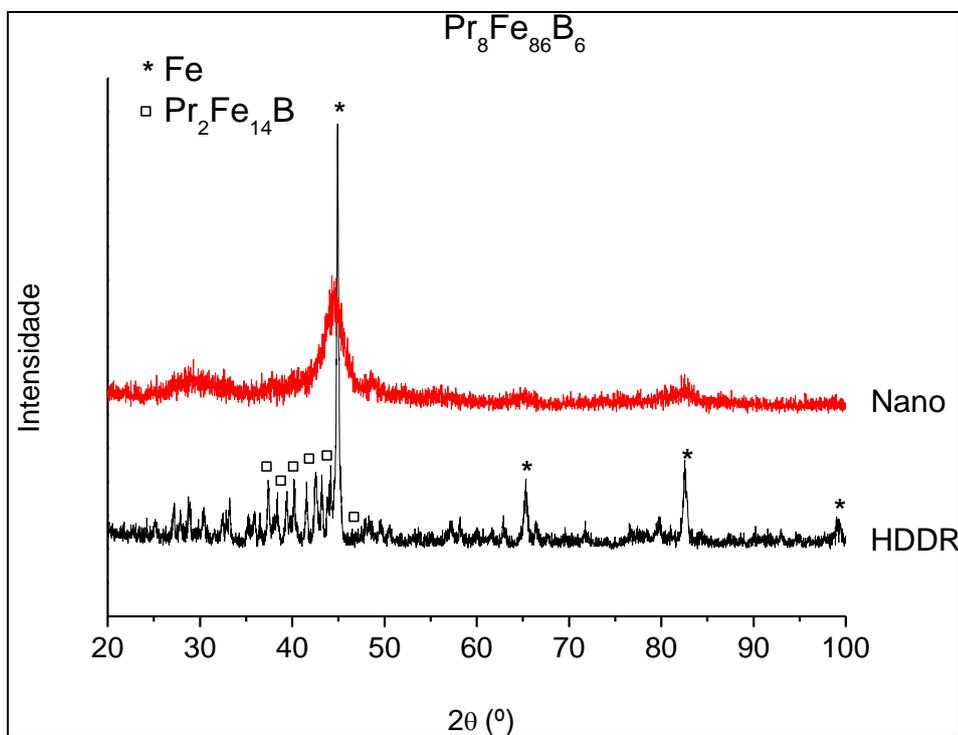
Em todas as amostras foram identificadas apenas duas fases: Fe- $\alpha$  e a fase rica em praseodímio  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . A diferença encontrada entre as composições e entre as diferentes etapas de processamento (sem moagem e moídas durante 5 h a 900 rpm) foram as intensidades relativas e a largura dos picos de difração com que estas fases se apresentaram.

A Figura 5.3.1 mostra as difrações de raios X das amostras com adição 6% at. Pr. Devido à alta concentração de Fe na composição observam-se picos de Fe- $\alpha$  bem definidos e com maiores intensidades em relação aos difratogramas posteriores. Os picos de  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  estão presentes mesmo após a moagem, porém em intensidades baixas. Os picos apresentaram alargamento resultante da deformação mecânica sofrida pelo material após as 5 horas de moagem. Este alargamento nos picos de difração após moagem de alta energia é típico do processo, pois devido aos sucessivos choques entre partículas e os corpos de moagem (as esferas) são introduzidos defeitos na estrutura cristalina.

Os difratogramas da Figura 5.3.2 referem-se à composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ . O difratograma antes da moagem apresenta, mais uma vez, picos bem definidos, e após a moagem existe a diminuição na intensidade relativa dos picos e alargamento dos mesmos.



**Figura 5.3.1** – Difratomogramas de raios X do pó à base de  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .

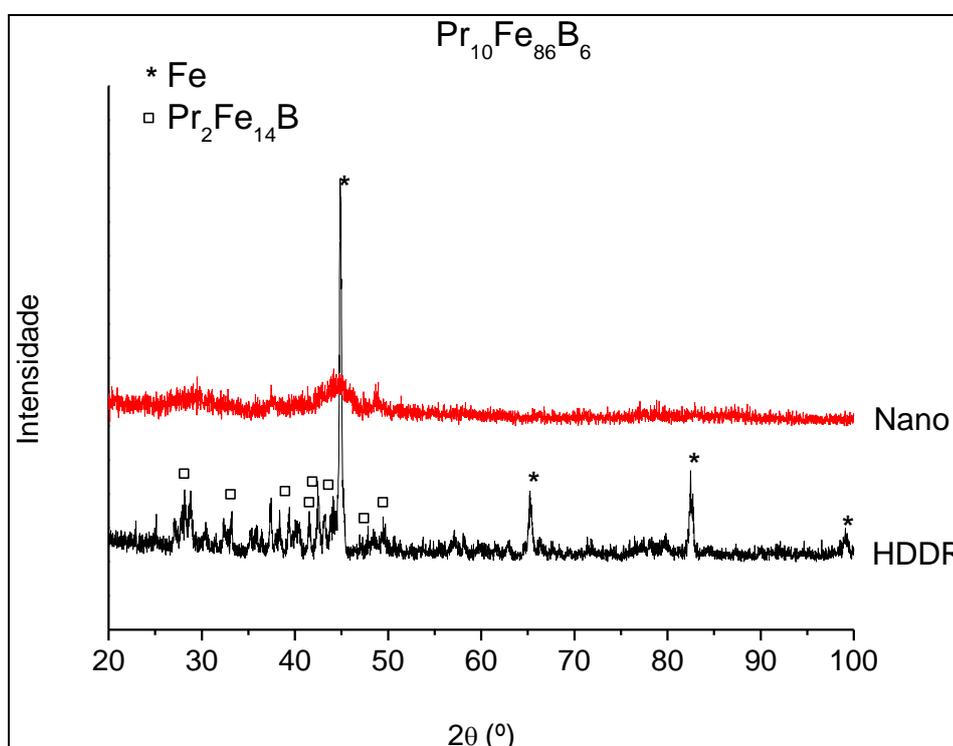


**Figura 5.3.2** – Difratomogramas de raios X do pó à base de  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .

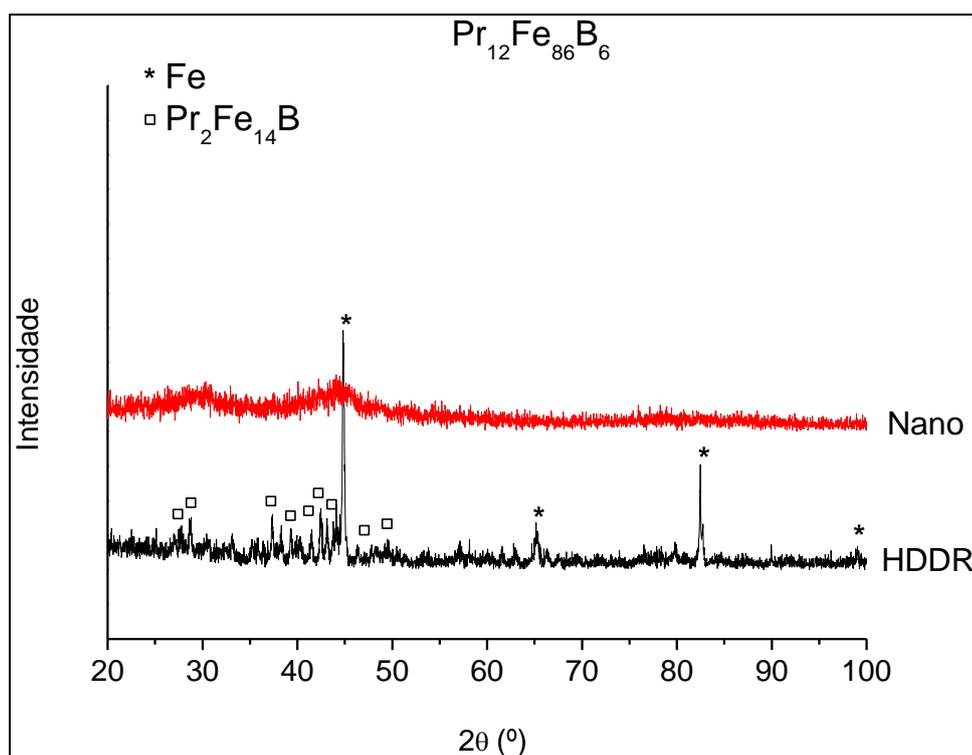
As Figuras 5.3.3 e 5.3.4 mostram os difratogramas de raios X dos compostos com maiores adições de Pr (10% at. e 12% at.). Os pós resultantes dos processos HDDR (sem moagem), mais uma vez, possuem picos bem definidos e com intensidades relativas bem maiores comparadas àquelas dos pós nanomagnéticos (após moagem). É verificado quanto maior a adição de Pr na composição, menor será a intensidade dos picos e maior o alargamento destes, após a moagem de alta energia.

Os difratogramas representando as amostras que foram moídas exibem baixas intensidades relativas e alargamento acentuado dos picos, indicando que as estruturas cristalinas das amostras possuem altas densidades de defeitos, conduzindo a uma possível amorfização do material.

Na moagem mecânica (MM), o aumento da energia livre da fase cristalina devido à introdução de defeitos, como o aumento da área dos contornos de grãos através da formação de uma estrutura nanocristalina, é considerado responsável pela amorfização durante MM (Suryanarayana, 2001).



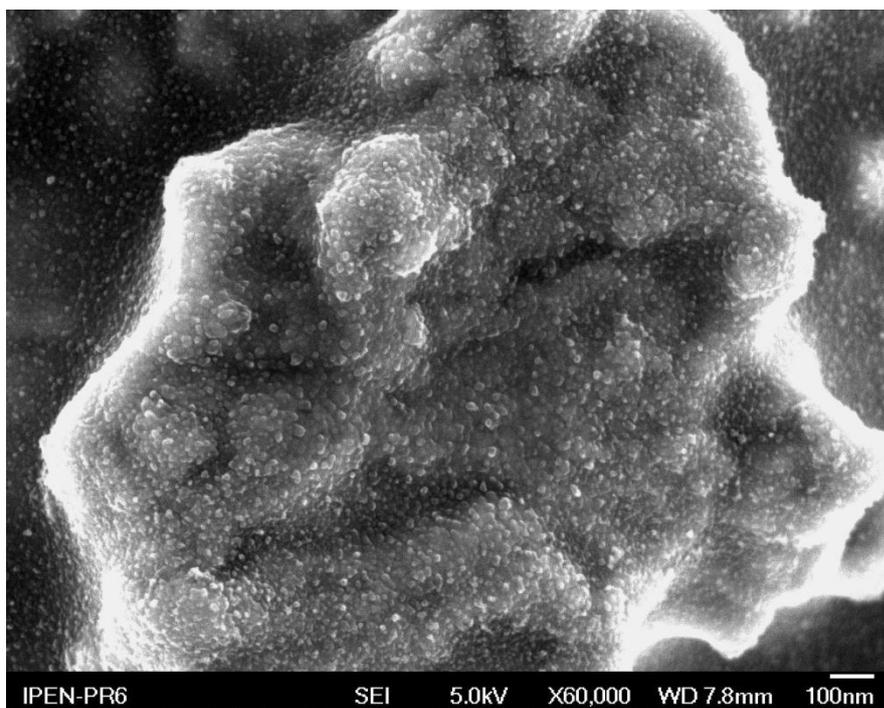
**Figura 5.3.3** – Difratogramas de raios X do pó à base de  $Pr_{10}Fe_{84}B_6$ .



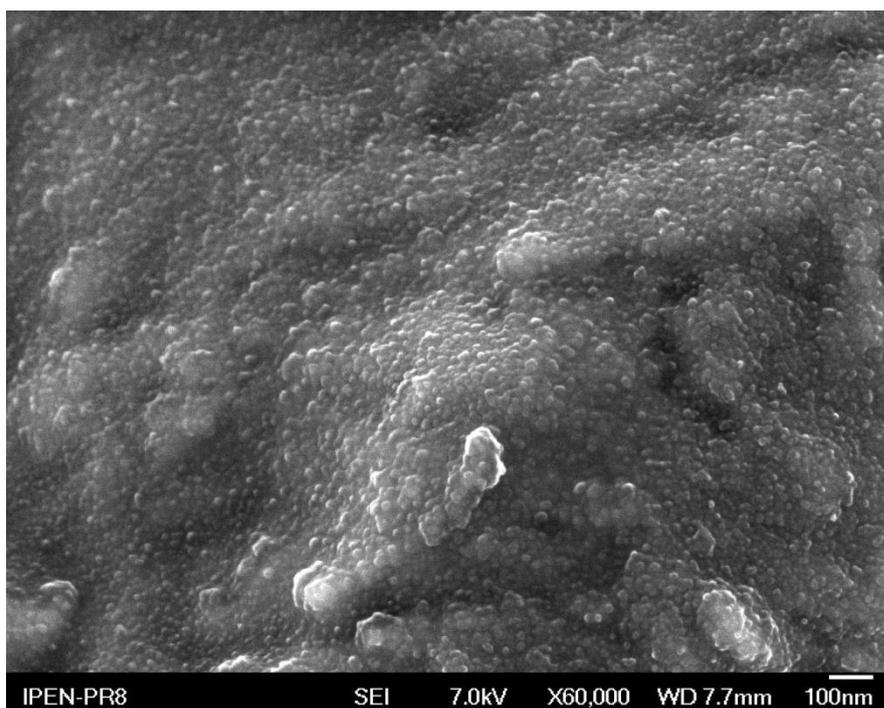
**Figura 5.3.4** – Difractogramas de raios X do pó à base de  $Pr_{12}Fe_{82}B_6$ .

### 5.3.2 – Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV – FEG)

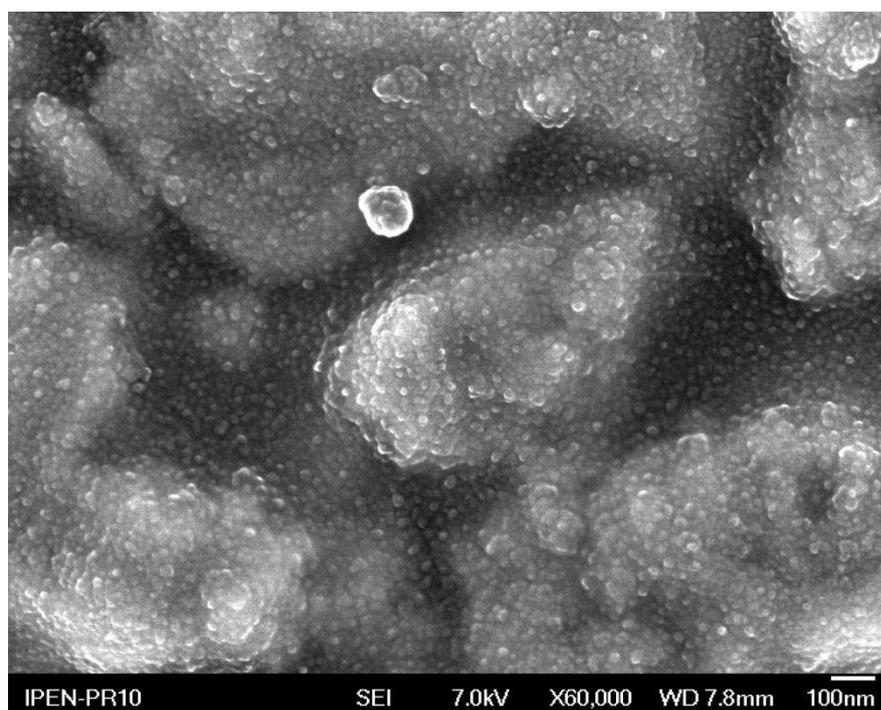
As Figuras 5.3.5(a) - (d) mostram as micrografias, obtidas em MEV – FEG, do aspecto geral dos pós resultantes das moagens de alta energia durante 5 horas após serem submetidos ao processo HDDR. Apesar dos grandes aglomerados, é possível visualizar homogeneidade das pequenas partículas distribuídas na imagem. Esta homogeneidade indica que o tempo de moagem utilizado foi suficiente para obtenção de tamanho de partículas uniforme nas composições estudadas. No entanto, devido à presença de aglomerados, seria impreciso estimar um valor médio para o tamanho das partículas, podendo ser afirmado apenas que estas possuem valores inferiores a 50 nm, tomando como padrões de referências a escala observada nas micrografias.



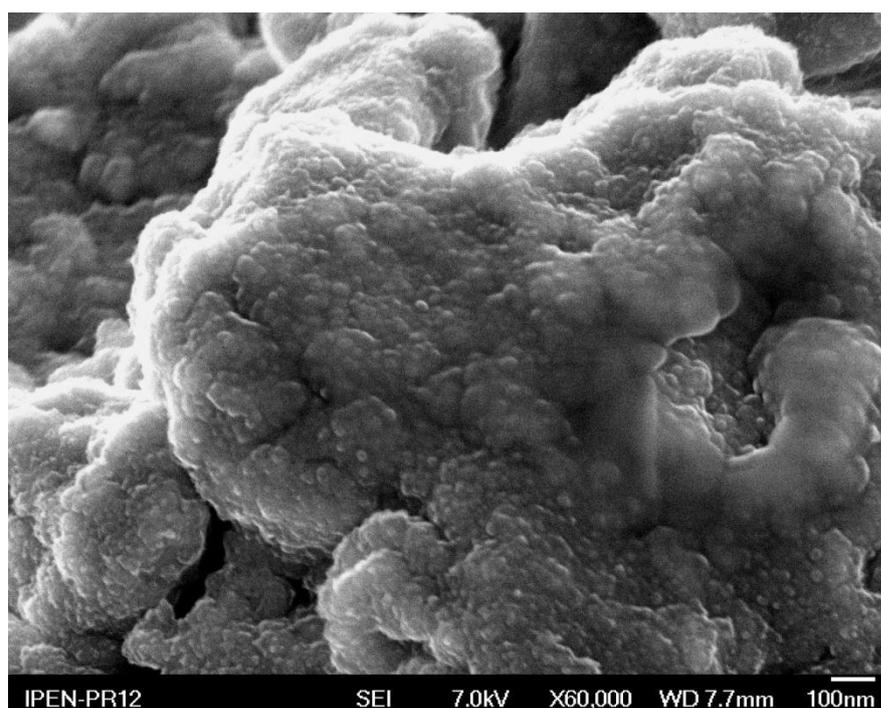
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 5.3.5** – Micrografias obtidas a partir de MEV – FEG, com aumento de 60000x, dos pós nanomagnéticos da composição:  $Pr_6Fe_{88}B_6$  (a);  $Pr_8Fe_{86}B_6$  (b);  $Pr_{10}Fe_{84}B_6$  (c) e  $Pr_{12}Fe_{82}B_6$  (d).

### 5.3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

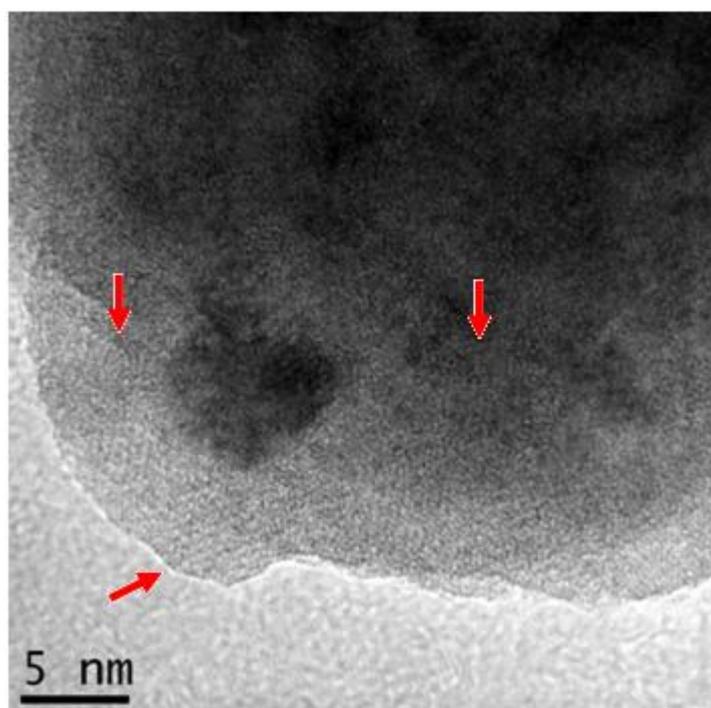
As Figuras 5.3.6(a) - (b); 5.3.7(a) - (b); 5.3.8(a) - (b); e 5.3.9(a) - (b) referem-se às micrografias obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão.

As Figuras 5.3.6(a) e (b) mostram aglomerados de pós nanomagnéticos da composição  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ . Na Figura 5.3.6(a) é possível observar diferentes direções de planos cristalinos (alguns foram destacados pelas setas para uma melhor observação) que indicam partículas distintas umas das outras.

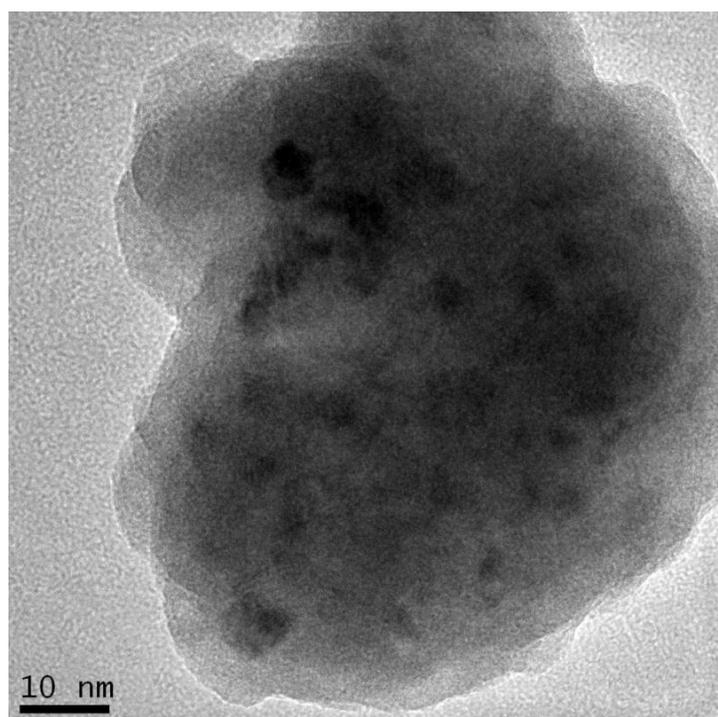
A Figura 5.3.7(a) mostra uma visualização geral das partículas nanométricas do composto  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ . Os planos cristalinos de algumas partículas são indicados por setas. A Figura 5.3.7(b) refere-se a uma partícula isolada de aproximadamente 20 nm da composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ .

As Figuras 5.3.8(a) e (b) mostram aglomerados referentes ao composto formado com 10% at. Pr  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ . Na Figura 5.3.8(a) diversas partículas podem ser observadas a partir dos diferentes planos cristalinos exibidos na micrografia.

A partir das Figuras 5.3.9(a) e (b) são visualizadas pós nanomagnéticos de  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ . A Figura 5.3.9(a) mostra o aspecto de um aglomerado de partículas, onde se observam planos cristalinos distribuídos aleatoriamente e a Figura 5.3.9(b) representa uma partícula isolada, de geometria esférica, com aproximadamente 10 nm de diâmetro.

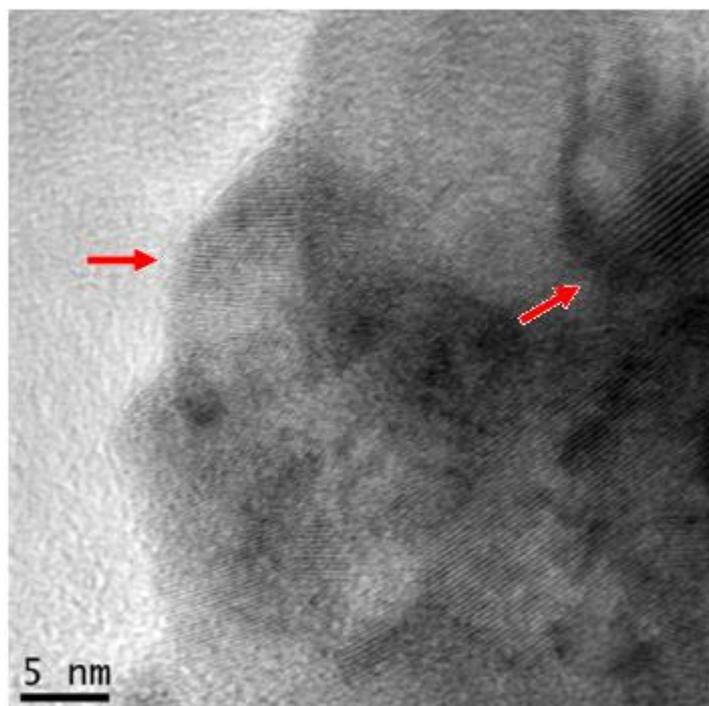


(a)

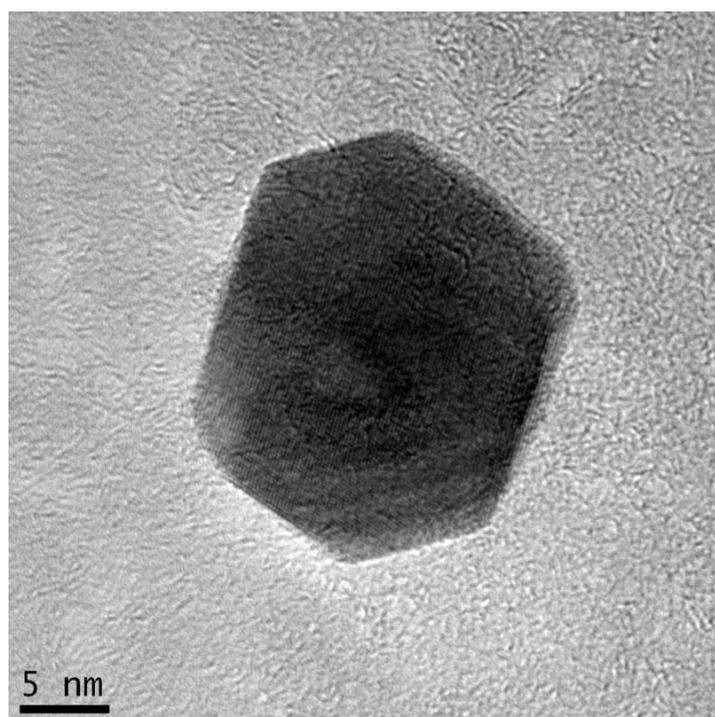


(b)

**Figura 5.3.6** – Imagens em alta resolução, obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão, dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de  $Pr_6Fe_{88}B_6$ . Aglomerados de partículas (a) e (b).

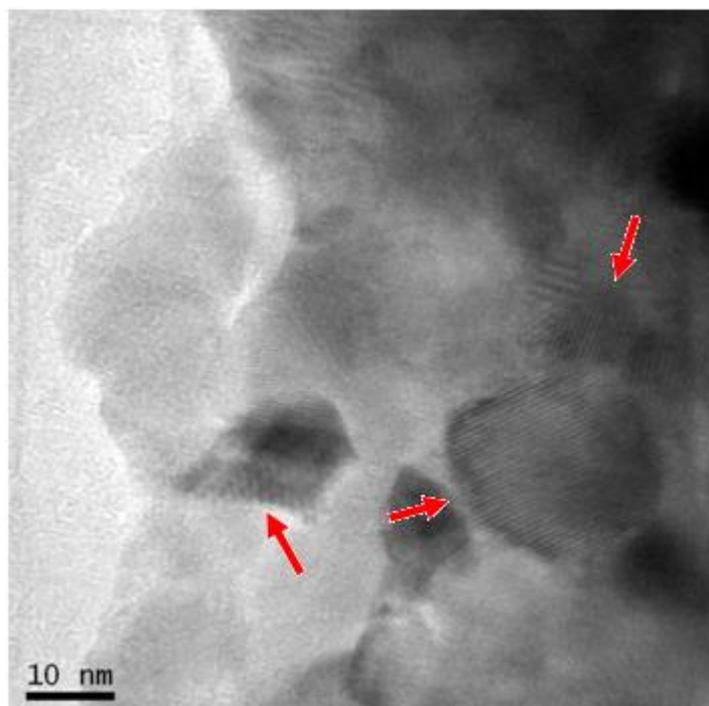


(a)

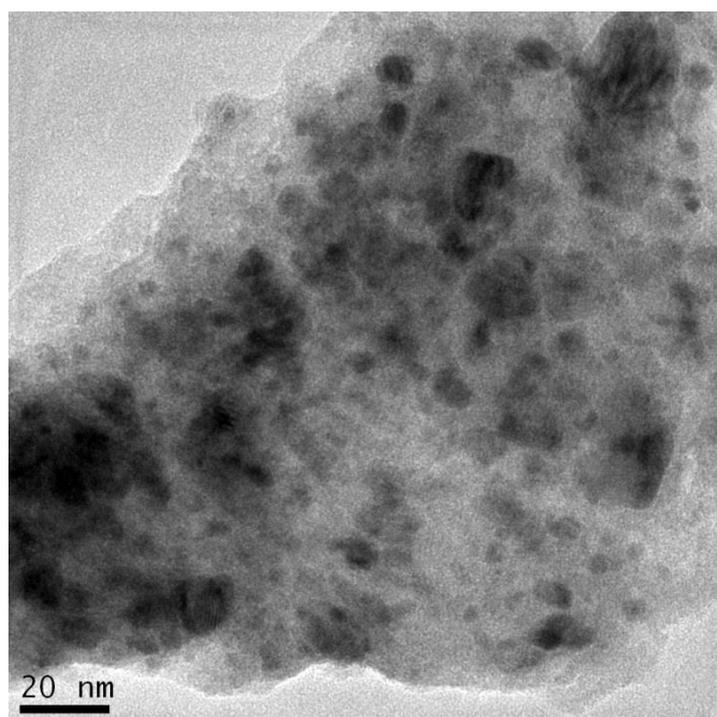


(b)

**Figura 5.3.7** – Imagens em alta resolução obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de  $Pr_8Fe_{86}B_6$ . Aglomerado de partículas (a) e partícula isolada (b).

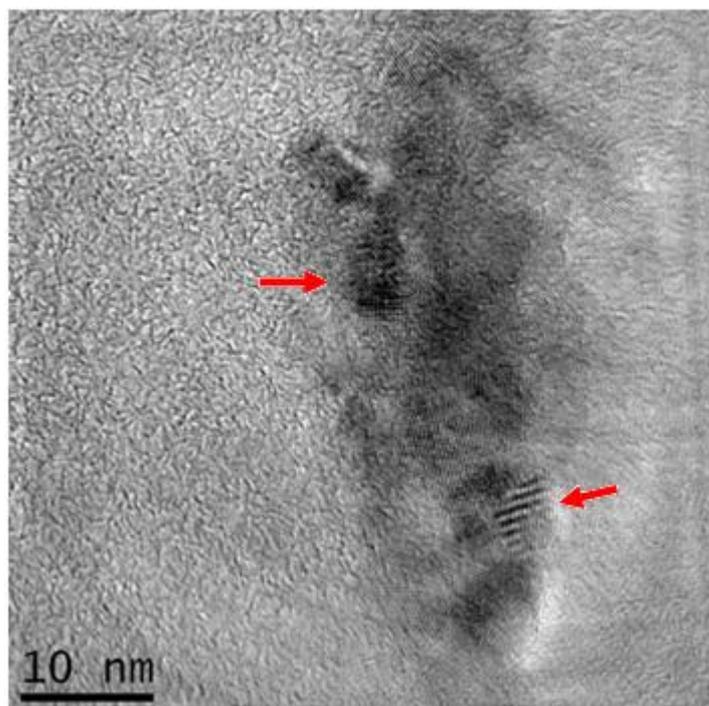


(a)

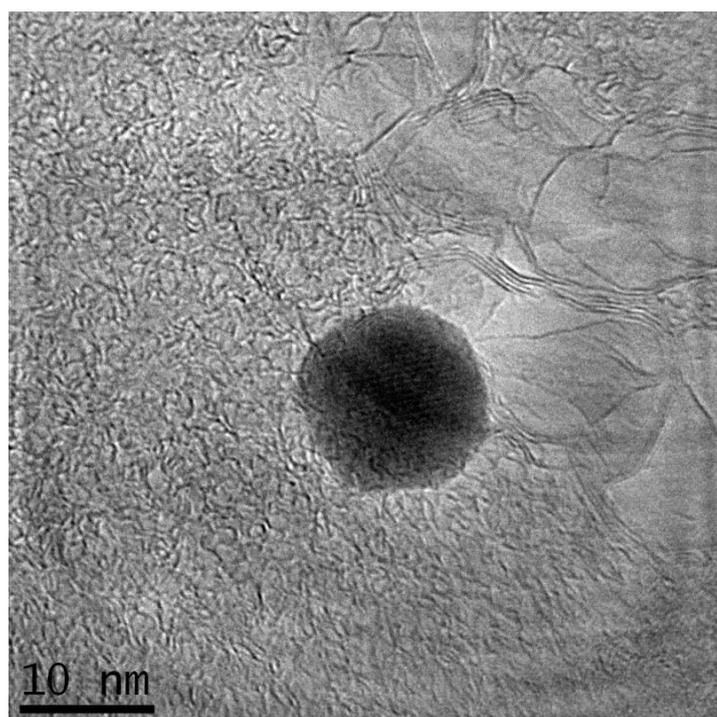


(b)

**Figura 5.3.8** – Imagens em alta resolução, obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão, dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de  $Pr_{10}Fe_{84}B_6$ . Aglomerados de partículas (a) e (b).



(a)



(b)

**Figura 5.3.9** – Imagens em alta resolução obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão dos pós nanomagnéticos referentes à composição nominal de  $Pr_{12}Fe_{82}B_6$ . Aglomerado de partículas (a) e partícula isolada (b).

## 5.4 – Hipertermia

A Figura 5.4.1 mostra os perfis de aquecimento dos pós nanomagnéticos em função do tempo. Os ensaios de hipertermia foram realizados apenas nas amostras que, após o processo HDDR, foram moídas a 900 rpm durante 5 horas (Pr<sub>x</sub>- Nano).

Nos ensaios realizados foram fixados os valores de freqüência em 222 kHz e o campo magnético aplicado de 46 Oe ( $\sim 3,7 \text{ kAm}^{-1}$ ), valores comparáveis aos reportados na literatura. Purushotham e Ramanujan (2006) verificaram a performance de aquecimento em nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\gamma$ , em equipamento para testes de hipertermia sob freqüência de 375 kHz e campo magnético entre 13 – 251 Oe ( $\sim 1 – 20 \text{ kAm}^{-1}$ ).

Wu et al. (2011) testou o desempenho de aquecimento dos pós de Fe-Al sob freqüência fixa de 400 kHz e campos magnéticos aplicados de 80, 120 e 160 Oe ( $\sim 6,4$ ;  $9,5$  e  $12,7 \text{ kAm}^{-1}$ ).

Para aplicações *in vivo*, é aconselhável uma freqüência aplicada superior a 50 kHz para evitar a eletroestimulação neuromuscular e inferior a 10 MHz. No entanto, o bom desempenho do material para aplicação em hipertermia não depende apenas da modulação de parâmetros de freqüência ou campo magnético aplicado, mas também a partir do controle de parâmetros das partículas, como composição química, tamanho, distribuição de tamanho e propriedades magnéticas.

Investigações teóricas e experimentais realizadas por Brezovich (1988) mostraram que para casos de exposição de corpo inteiro, o produto da amplitude do campo e freqüência  $\nu$  aplicada não pode exceder o limite  $H \cdot \nu = 4,85 \cdot 10^8 \text{ A/m.s}$ , pelo menos em casos de exposição acima de uma hora. Em tratamentos para câncer na região do seio, foi sugerido  $H \cdot \nu = 4 \cdot 10^9 \text{ A/m.s}$  (campo aplicado de  $10 \text{ kAm}^{-1}$  e freqüência em torno de 400 kHz).

Pode ser observado que para cada composição estudada foram obtidas diferentes variações de aquecimento ( $\Delta T$ ). Composições com menores adições de terra-rara (6% at. e 8% at. Pr) resultaram em maiores valores de aquecimento magnético: Pr<sub>6</sub>Fe<sub>88</sub>B<sub>6</sub> exibiu  $\Delta T = 324 \text{ K}$  e Pr<sub>8</sub>Fe<sub>86</sub>B<sub>6</sub> exibiu  $\Delta T = 314 \text{ K}$ .

Os perfis de hipertermia correspondentes às composições com maiores concentrações de Pr (10% at. e 12% at.) apresentaram:  $\Delta T = 311$  K em  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  e  $\Delta T = 307$  K em  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .

A Tabela 5.4.1 apresenta os valores das temperaturas iniciais, finais e a variação  $\Delta T$ , de todas as amostras submetidas aos ensaios de hipertermia. É observado que quanto menor a adição de praseodímio no composto, maior a variação de temperatura resultante. Este  $\Delta T$  resultante das amostras está relacionado com as propriedades magnéticas do material.

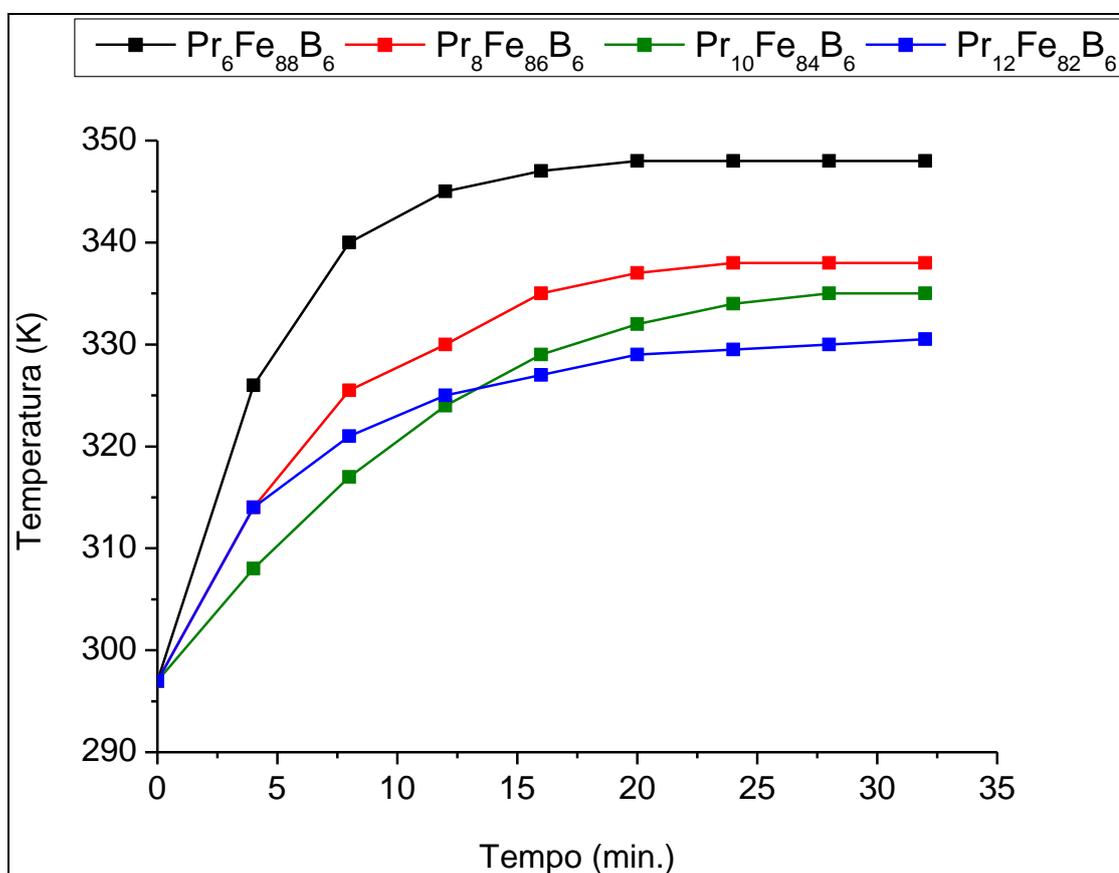
A hipertermia envolve a desativação seletiva de células cancerosas, por aquecimento, na faixa de temperatura de 313 – 316 K (correspondente a 40 – 43°C) conforme verificado por Hildebrandt et al. (2002). Portanto, as variações das temperaturas ( $\Delta T$ ) de todas as amostras verificadas neste trabalho satisfazem este critério para a aplicação.

Tomando-se por base a temperatura do corpo humano de 310 K (37°C) seria necessário o acréscimo de, no máximo,  $\Delta T = 279$  K para que fossem atingidos os 316 K solicitados para o tratamento. Como os aquecimentos das composições estudadas foram significativamente maiores, há a vantagem de poder controlar a geração de calor a partir da alteração de algumas variáveis, como utilização de valores inferiores de frequência e campo aplicado, utilização de menor concentração de material para uma determinada área tumoral ou variações nas composições.

Souza et al. (2010) obtiveram  $\Delta T = 282,87$  K no estudo ao qual foram sintetizados pós de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocristalino dispersado em sílica mesoporosa. Wijaya et al. (2007) produziram nanopartículas de Fe – Au, que uma vez aplicado o campo magnético, a temperatura medida das nanopartículas aumentou de 295 K para 319 K ( $\Delta T = 24$  K). Os estados estacionários (temperaturas máximas e estabilizadas) dos perfis de aquecimento foram obtidos a partir de cerca de 25 min, como mostrado na Figura 5.4.1.

**Tabela 5.4.1** – Valores referentes às: temperaturas iniciais ( $T_i$ ), temperaturas finais ( $T_f$ ) e respectivas variações das temperaturas ( $\Delta T$ ), das composições submetidas aos ensaios de hipertermia.

Composição	$T_i$ (K)	$T_f$ (K)	$\Delta T = T_f - T_i$ (K)
$Pr_6Fe_{88}B_6$	297	348	51
$Pr_8Fe_{86}B_6$	297	338	41
$Pr_{10}Fe_{84}B_6$	297	335	38
$Pr_{12}Fe_{82}B_6$	297	331	34



**Figura 5.4.1** – Perfis de aquecimento dos pós nanométricos processados a 900 rpm durante 5 horas.

A taxa de absorção específica (SAR) de cada composição estudada foi determinada conforme descrito no capítulo 4 – “Procedimento experimental”. Os valores de SARs estimados foram de  $201 \text{ Wkg}^{-1}$  para a composição  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ ,  $158 \text{ Wkg}^{-1}$  para a composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ , e  $114 \text{ Wkg}^{-1}$  para as composições  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  e  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ . É importante mencionar que os valores de SARs são dependentes do campo  $H$  e frequência aplicados, portanto podem ser alterados em diferentes condições experimentais.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

Composições  $\text{Pr}_x\text{Fe}_{94-x}\text{B}_6$ , onde  $x = 6, 8, 10$  e  $12$ , apresentaram tempo ideal para moagem de alta energia (900 rpm) de 5 horas.

Os valores de momento magnético remanente ( $\sigma_R$ ) e coercividade ( $H$ ) obtidos nos pós nanomagnéticos (após moagem de alta energia) foram: de  $8 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e de  $6,5 \text{ kAm}^{-1}$  na composição  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ , respectivamente;  $\sigma_R = 14 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e  $H = 13,3 \text{ kAm}^{-1}$  em  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ ; no composto com 10% at. Pr ( $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ ),  $\sigma_R = 9 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e  $H = 7,8 \text{ kAm}^{-1}$ ; e em  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ ,  $\sigma_R = 9 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$  e  $H = 6,7 \text{ kAm}^{-1}$ .

Os valores de momento magnético de saturação ( $\sigma_S$ ) foram decrescentes, com o aumento do teor de praseodímio na composição (% at.) em  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$  ( $\sigma_S = 129 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ),  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  ( $\sigma_S = 118 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) e  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  ( $\sigma_S = 81 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ) e apresentou um discreto aumento em  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  ( $\sigma_S = 86 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ).

A partir dos difratogramas de raios X, foram identificadas apenas duas fases: Fe- $\alpha$  e a fase rica em praseodímio  $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Os difratogramas referentes às amostras sem moagem exibiram picos bem definidos e intensidades relativas altas. As amostras que passaram pelo processo de moagem (900 rpm durante 5h) mostraram alargamento dos picos e baixas intensidades relativas. Quanto maior a adição de Pr na composição, menor a intensidade relativa apresentada no difratograma das amostras que foram moídas mecanicamente. A adição do elemento terra – rara, Pr no caso, aumentou a eficiência de moagem.

As micrografias obtidas em MEV – FEG mostraram que apesar dos grandes aglomerados, foi possível observar a homogeneidade das pequenas partículas distribuídas na amostra.

A partir da microscopia eletrônica de transmissão puderam ser verificadas partículas isoladas da composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ , com diâmetro aproximado de 20 nm e do composto  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ , com tamanho aproximado de 10 nm. Aglomerados de partículas mostraram nano – cristais irregulares distribuídos aleatoriamente.

Os ensaios de hipertermia (perfis de aquecimento magnético) mostraram que composições com menores adições de terra-rara (6% at. e 8% at. Pr) resultaram em maiores valores de aquecimento magnético:  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$  exibiu  $\Delta T = 324$  K e  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$  exibiu  $\Delta T = 314$  K. Enquanto perfis de hipertermia correspondentes às composições com maiores concentrações de Pr (10% at. e 12% at.) apresentaram:  $\Delta T = 311$  K em  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  e  $\Delta T = 307$  K em  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ . Neste caso, quanto maior a adição de Pr (em % at.) menor a variação da temperatura.

Os valores de SARs estimados foram de  $201 \text{ Wkg}^{-1}$  para a composição  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{88}\text{B}_6$ ,  $158 \text{ Wkg}^{-1}$  para a composição  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ , e  $114 \text{ Wkg}^{-1}$  para as composições  $\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$  e  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$ .

Todas as amostras apresentaram aquecimentos magnéticos suficientes e satisfatórios para uma possível aplicação em hipertermia.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bae, S., Lee, S. W., Takemura, Y., Yamashita, E., Kunisaki, J., Zum, S., Kim, C.S., Dependence of frequency and magnetic field on self – heating characteristics of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for hyperthermia. *IEEE Trans. Magn.*, v. 42, p. 3566 – 3568, 2006.

Barbosa, L. P., Estudo das propriedades e microestrutura de ímãs permanentes de Pr-Fe-B-(Co, Nb) preparados pelo processo de hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação (HDDR). 2005. Tese (Doutoramento) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: < <http://www.ipen.br/biblioteca/teses/23141.pdf> >

Bean, C. P., Livingston, J. D., Superparamagnetism, *J. Appl. Phys.*, v. 30, p. 120S – 129S, 1959.

Beck Jr, W., Nanopartículas magnéticas metálicas recobertas com óxido de ferro: intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-02052011-144102/pt-br.php> >

Brezovich, I. A., Low frequency hyperthermia. *Med. Phys. Monogr.*, v. 16, p. 82, 1988.

Brusentsov, N. A., Gogosov, V. V., Brusentsova, T. N., Sergeev, A. V., Jurchenko, N. Y., Kuznetsov, A. A., Kuznetsov, O. A., Shumakov, L. I., Evaluation of ferromagnetic fluids and suspensions for the site-specific radiofrequency induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 225, p. 113 – 117, 2001.

Cannesan, N., Brown, D.N., Williams, A.J., Harris, I.R., The production and characterization of highly anisotropic PrFeCoB-type HDDR powders. **J. Magn. Mater.** v. 233, p. 209 – 218, 2001.

Cavaliere, R., Ciocatto, E.C., Giovanella, B.C., Heidelburger, C., Jonson, R.O., Margottini, M., Mondovi, B., Moriocca, B.G., Rossi-Fanelli, A., Selective heat sensitivity of cancer cells. **Cancer.** v. 20, p. 1351 – 1381, 1967.

Chen, Z., Burany-Meng, X., Hadjipanayis, G.C., High coercivity in nanostructured PrCo<sub>5</sub>-based powders produced by mechanical milling and subsequent annealing. **Appl. Phys. Lett.** v. 75, nº20, 1999.

Coey, J.M.D., O'Donnell, K., New bonded magnet materials. **J. Appl. Phys.**, v. 81, p. 4810 – 4815, 1997.

Cullity, B. D., Introduction to magnetic materials. Addison – Wesley publishing company, Estados Unidos da América, 1972.

Dutz, S., Hergt, R., Mürbe, J., Müller, R., Zeisberger, M., Andrä, W., Töpfer, J., Bellemann, M.E., Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. **J. Magn. Mater.**, v. 308, p. 305 – 312, 2007.

Faria, R.N., Williams, A.J., Harris, I.R., Permeameter measurements of anisotropic PrFeCoBZr hydrogenation disproportionation desorption and recombination (HDDR) magnets. **J. Magn. Mater.**, v.202, p. 349 – 353, 1999.

Faria, R.N., Davies, B.E., Brown, D.N., Harris, I.R., Microstructural and magnetic studies of cast and annealed Nd and PrFeCoBZr alloys and HDDR materials. **J. alloys and Comp.**, v. 296, p. 223 – 228, 2000.

Feynman, R.P., There's Plenty of Room at the Bottom, **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 1, nº 1, p. 60, 1992.

Fortin, J. P., Wilhem, C., Servais, J., Ménager, C., Bacri, J. C., Gazeau, F., Size-Sorted Anionic Iron Oxide nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 2628 – 2635, 2007.

Franger, S., Berthet, P., Berthon, J., Electrochemical synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in alkaline aqueous solutions containing complexing agents. **J. of Solid State Electrochemistry**, v. 8, p. 218 – 223, 2004.

Gang, S., Lianxi, H., Erde, W., Preparation, microstructure, and magnetic properties of a nanocrystalline Nd<sub>12</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>6</sub> alloy by HDDR combined with mechanical milling. **J. Magn. Magn. Mater.** v.301, p.319-324, 2006.

Gilchrist, R.K., Medal, R., Shorey, W.D., Hanselman, R.C., Parrott, J.C., Taylor, B., Selective Inductive Heating of Lymph Nodes. **Annal. Surgery**, v.146, p. 596 – 606, 1957.

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echil, P., Joy, D. C., Roring, A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E., Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, **Plenum Press**, New York, 1992.

Gómez-Polo, C., Laurumbe, S., Pérez-Landazábal, J.I., Pastor, J.M., Oliveira, J., Soto-Armañanzas, Magnetic induction heating of FeCr nanocrystalline alloys. **J. Magn. Magn. Mater.**, (2012), doi: 10.1016/j.jmmm.2012.01.019.

Gonzalez-Fernandez, M. A., Torres, T. E., Andrés-Vergés, M., Costo, R., Presa, P., Serna, C. J., Morales, M. P., Marquina, C., Ibarra, M. R., Goya, G. F., Magnetic nanoparticles for Power absorption: optimizing size, shape and magnetic properties. **J. Solid State Chem.**, v. 182, p. 2779 – 2784, 2009.

Grössinger, R., Dahlgren, M., Exchange coupled hard magnet materials in pulsed high magnetic fields. **Physica B**, v. 246 – 247, p. 213 – 218, 1998.

Gubin, S.P., Koksharov, Y.A., Khomutov, G.B., Yurkov, G.Y., Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. **Russ. Chem. Rev.**, v.74(6), p. 489 – 520, 2005.

Guimarães, A. P., Introdução ao nanomagnetismo, apostila do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006, disponível em: <[http://cbpfindex.cbpf.br/publication\\_pdfs/mo00206.2006\\_12\\_26\\_12\\_13\\_46.pdf](http://cbpfindex.cbpf.br/publication_pdfs/mo00206.2006_12_26_12_13_46.pdf)>

Gun'ko, Y.K., Pillai, S.C., Mcinerney, D., Magnetic nanoparticles and nanoparticle assemblies from metallorganic precursors. **J. Mater. Sci.**, v. 12, p. 299 – 302, 2001.

Hadjipanayis, G.C., Nanophase hard magnets. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 200, p. 373 – 390, 1999.

Han, J., Liu, S., Wang, C., Chen, H., Du, H., Yang, Y., Effects of the conventional HDDR process and the additions of Co and Zr on anisotropy of HDDR Pr-Fe-B type magnetic materials. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 321, p. 1331 – 1334, 2009.

Hildebrandt, B., Wust, P., Ahlers, O., Dieing, A., Sreenivasa, G., Kerner, T., Felix, R., Riess, H., The cellular and molecular basis of hyperthermia. **Crit. Rev. in Oncology/Hematology**, v. 43, p. 33 – 56, 2002.

Hilger, I., Hergt, R., Kaiser, W. A., Towards breast cancer treatment by magnetic heating. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 293, p. 314 – 319, 2005.

Hochella, M. F., Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences. **Earth and Planet. Sci. Lett.**, v. 203, p. 593 – 605, 2002.

Hu, S. H., Liu, T. Y., Huang, H. Y., Liu, D. M., Chen, S. Y., Magnetic – sensitive silica nanospheres for controlled drug release. **Langmuir**, v. 24, p. 239 – 244, 2008.

ICDD/PDF2 – Powder Diffraction File, edited by W. F. McClune, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa, 2003.

ICSD Inorganic Crystal Structure Database – CD ROM, Release 2003.

Ikeda, N., Hayashida, O., Kameda, H., Ito, H., Matsuda, T., Experimental study on thermal damage to dog normal brain. **Int. J. Hyperthermia.**, v. 10, p. 553 – 561, 1994.

IPT, IPEN/CNEN-SP, CDTN/CNEN-MG e FAPESP. Périgo, E. A.; Silva, S. C.; Sousa, E. M. B.; Freitas, A. A.; Landgraf, F. J. G., Material magnético

nanoparticulado para aplicações térmicas. Número de registro 018110038008, 29 de setembro de 2011.

Jiles, D., Introduction to magnetism and magnetic materials, 2ª edição, Chapman & Hall, Londres, 1998.

Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Faehling, H., Felix, R., Magnetic fluid hyperthermia (MHF): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 201, p. 413 – 419, 1999 A.

Jordan, A., Scholz, R., Wust, P., Schirra, H., Schiestel, T., Schimidt, H., Felix, R., Endocytosis of dextran and silan – coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 185, p. 185 – 196, 1999 B.

Kita, E., Hashimoto, S., Kayano, T., Minagawa, M., Yanagihara, H., Kishimoto, M., Yamada, K., Oda, T., Ohkohchi, N., Takagi, T., Kanamori, T., Ikehata, Y., Nagano, I., Heating characteristics of ferromagnetic iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia, **J. Appl. Phys.**, v. 107, doi: 10.1063/1.3355917, 2010.

Kittel, C., Theory of structure of ferromagnetic domains in films and small particles, **Phys. Rev.**, v. 70, p. 965 – 971, 1946.

Knobel, M., Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante, **Rev. Bras. de Ensino de Física**, v. 22, p. 387 – 395, 2000.

Kneller, E.F., Hawig, R., The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. **IEEE Trans. Magn.**, v. 27, p. 3588, 1991.

Kumar, C. S. S. R., Mohammad, F., Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. **Adv. Delivery Rev.**, v. 63, p. 789 – 808, 2011.

Lacheisserie, E. T., Gignoux, D., Schlenker, M., Magnetism Fundamentals. Springer, França, 2005.

Laurent, S., Dutz, S., Häfeli, U.O., Mahmoudi, M., Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Adv. In Colloid and Interf. Sci.**, v.166, p. 8 – 23, 2011.

Le Renard, P. E., Jordan, O., Faes, A., Petri-Fink, A., Hofmann H., Rüfenacht, D., Bosman, F., Buchegger, F., Doelker, E., The in vivo performance of magnetic particle-loaded injectable, in situ gelling, carriers for delivery of local hyperthermia. **Biomaterials**, v. 31, p. 691 – 705, 2010.

Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data, p. 6 – 2, 2006.

Liu, M., Xiao, R., Gao, R.W., Han, G.B., Origin of anisotropy for the HDDR Nd<sub>13,5</sub>Fe<sub>79,5</sub>B<sub>7</sub> magnetic powders. **Physica B**. v. 406, p. 3534 – 3537, 2011.

Liu, S., Han, J., Du, H., Wang, C., Chen, H., Yang, Y., Microstructural evolutions of Pr<sub>13</sub>Fe<sub>80</sub>B<sub>7</sub> alloys during solid HDDR process. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 312, p. 337 – 341, 2007.

Liu, Z.L., Wang, X., Yao, K.L., Du, G.H., Lu, Q.H., Ding, Z.H., Tao, J., Ning, Q., Luo, X.P., Tian, D.Y., Xi, D., Synthesis of magnetite nanoparticles in w/o microemulsion. **J. Mater. Sci.**, v. 39, p. 2633 – 2636, 2004.

Ma, B. M., Herchenroeder, J. W., Smith, B., Suda, M., Brown, D. N., Chen, Z., Recent developments in bonded NdFeB magnets. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 239, p. 418–423, 2002.

Mahmoudi, M., Simchi, A., Imani, M., Milani, A. S., Stroeve, P., Optimal design and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with polyvinyl alcohol for targeted delivery and imaging. **J. Phys. Chem. B.**, v. 112, p. 14470 – 14481, 2008.

McCormick, P.G., Miao, W.F., Smith, P.A.I., Ding, J., Street, R. Mechanically alloyed nanocomposite magnets. **J. Appl. Phys.**, v. 83, n° 6256, 1998.

McGuinness, P. J., Zhang, X. J., Yin, X. J., Harris, I. R., Hydrogenation, disproportionation and desorption (HDD): an effective processing route for Nd-Fe-B-type magnets. **J. Less Common Met.**, v. 162, p. 359 – 365, 1990.

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (M.C.T.I.), Nanotecnologia, disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/27136.html>>

Murakami, R.K., Novos materiais magnéticos para ímãs de alta performance. 2005. Tese (Doutoramento) – Instituto de Física – Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde.../TESEfinal.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde.../TESEfinal.pdf)>

Nakayama, R., Takeshita, T., Nd-Fe-B anisotropic magnet powders produced by HDDR process, **J. alloys and Comp.**, v. 193, p. 259 – 261, 1993 A.

Nakayama, R., Takeshita, T., Magnetic properties and microstructures of the NdFeB system during the hydrogenation decomposition desorption recombination process. **J. Appl. Phys.**, v. 74, p. 2719, 1993 B.

National Cancer Institute at the National Institute Health, U.S.A ,disponível em: <<http://www.cancer.gov/cancertopics/factsheet/Therapy/hyperthermia>>

Neu, V., Shultz, L., Magnets: Mechanically Alloyed, Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials. p. 871, 2004.

Orquiz-Muela, C., Matutes-Aquino, J. A., Nanocrystalline Pr<sub>0,5</sub>Sm<sub>0,5</sub>Co<sub>5</sub> alloy obtained by mechanical milling. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 320, p. e55 – e57, 2008.

Périgo, E. A., Silva, S. C., Martin, R. V., Takiishi, H., Landgraf, F. J. G., Properties of hydrogenation – disproportionation – desorption – recombination NdFeB powders prepared from recycled sintered magnets. **J. Appl. Phys.**, v. 111, doi: 10.1063/1.3677761, 2012 A.

Périgo, E. A.; Silva, S. C.; Sousa, E. M. B.; Freitas, A. A.; Cohen, R.; Naganime, L. C. C. M.; Takiishi, H.; Landgraf, F. J. G., Properties of nanoparticles prepared from

NdFeB-based compound for magnetic hyperthermia application. **Nanotechnology**, v. 23, doi: 10.1088/0957-4484/23/17/175704, 2012 B.

Petracic, O., Superparamagnetic nanoparticle ensembles. **Superlat. and Microstructures**, v. 47, p. 569 – 578, 2010.

Piersol, G.M., Therapeutic application of heat: its uses and abuses. **The N. Eng. J. Med.**, 1952.

Pollert, E., Veverka, P., Veverka, M., Kaman, O., Záveta, K., Vasseur, S., Epherre, R., Goglio, G., Duguet, E., Search of new core materials for magnetic fluid hyperthermia: Preliminary chemical and physical issues. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 37, p. 1 – 14, 2009.

Pradhan, P., Giri, J., Samantha, G., Sarma, H. D., Mishra, K. P., Bellare, J., Banerjee, R., Bahadur, D., Comparative evaluation of heating ability and biocompatibility of different ferrite – based magnetic fluids for hyperthermia application. **J. Biom. Mater. Research Part B: Applied Biomaterials.**, v. 81B, p. 12 – 22, 2007.

Prasad, N. K., Rathinasamy, K., Panda, D., Bahadur, D., Tc-Tuned Biocompatible suspension of  $\text{La}_{0.73}\text{Sr}_{0.27}\text{MnO}_3$  for magnetic Hyperthermia. **J. Biom. Mater. Research Part B: Applied Biomaterials.**, v. 85B, p. 409 – 416, 2007.

Purushotham, S., Ramanujan, R.V., Modeling the performance of magnetic nanoparticles in multimodal cancer therapy. **J. Appl. Phys.**, v. 107, p. 114701, 2010.

Rabinovich, Y. M., Sergeev, V. V., Maystrenko, A. D., Kulakovsky, V., Szymura, S., Bala, H., Physical and mechanical properties of sintered Nd-Fe-B type permanent magnets. **Intermetallics**, v. 4, p. 641 – 645, 1996.

Roco, M. C.; Williams, S.; Alivisatos, P., Vision for nanotechnology research and development in the next decade, Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Baltimore, USA, 1999.

Rosensweig, R. E., Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 252, p. 370 – 374, 2002.

Santos, P. B., Efeitos da adição de surfactante e moagem de alta velocidade em pós magnéticos à base de Pr-Fe-B obtidos via HDDR. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-26012012-145626/pt-br.php>>

Sepehri-Amin, H., Li, W.F, Ohkubo, T., Nishiuchi, T., Hirose, S., Hono, K., Effect of Ga addition on the microstructure and magnetic properties of hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination processed Nd-Fe-B powder. **Acta Mater.**, v. 58, p. 1309 – 1316, 2010.

Sheridan, R.S., Sillitoe, R., Zakotnik, M., Harris, I.R., Williams, A.J., Anisotropic powder from sintered NdFeB magnets by the HDDR processing route. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 324, p. 63 – 67, 2012.

Shinkai, M., Review: Functional magnetic particles for medical application. **J. Biosc. Bioeng.**, v. 94, n° 6, p. 606 – 613, 2002.

Shultz, L., Wecker, J., Hellstern, E., Formation and properties of NdFeB prepared by mechanical alloying and solid-state reaction. **J. Appl. Phys.**, v. 61, n° 3583-5, 1987.

Slot, J. W., Geuze, H. J., A new method of preparing gold probes for multiple – labeling cytochemistry. **Eur. J. Cell Bio.**, v. 83, p. 87 – 93, 1985.

Souza, K.C., Mohallem, N.D.S., Sousa, E.M.B., Mesoporous silica-magnetite nanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia. **J. Sol-Gel Sci technol.**, v. 53, p. 418 – 427, 2010.

Srajer, G.; Lewis, L.H.; Bader, S.D.; Epstein, A.J.; Fadley, C.S.; Fullerton, E.E.; Hoffmann, A.; Kortright, J.B.; Krishnan, K.M.; Majetich, S.A.; Rahman, T.S.; Ross, C.A.; Salamon, M.B.; Schuller, I.K.; Schulthess, T.C.; Sun, J.Z. Advances in

nanomagnetism via X-ray techniques. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 307, p. 1 – 31, 2006.

Stauffer, P.R., Cetas, T.C., Fletcher, A.M., DeYoung, D.W., Dewhirst, M.W., Oleson, J.R., Roemer, R.B., Observation on the use of ferromagnetic implants for inducing hyperthermia. **IEEE trans. Biomed. Eng.**, BME – 31, p. 76 – 90, 1984.

Sun, J. B., Zhang, Z. X., Cui, C. X., Yang, W., Han, D., Wang, B. L., Effect of rapid quenching speeds on phase structure and magnetic properties of melt-spun Sm (Co, Fe, Cu, Zr)<sub>7.5</sub> ribbons. **J. alloys and Comp.**, v. 476, p. 575 – 578, 2009.

Suryanarayana, C., Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 9, 2001.

Suto, M., Hirota, Y., Mamiya, H., Fujita, A., Kasuya, R., Tohji, K., Jeyadevan, B., Heat dissipation mechanism of magnetite nanoparticles in magnetic fluid hyperthermia. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 321, p. 1493 – 1496, 2009.

Takeshita, T., Nakayama, R., Magnetic properties and microstructure of the NdFeB magnetic powder produced by hydrogen treatment. In 10<sup>th</sup> International Workshop on rare-earth magnets and their applications, may 16 – 19, 1989, Kyoto, Japan, p.551 – 557.

Villanueva, A.; Presa, P.; Alonso, J. M.; Rueda, T.; Martinez, A.; Crespo, P.; Morales, M. P.; González-Fernandez, M. A.; Valdes, J.; Rivero, G., Hyperthermia HeLa cell treatment with sílica-coated manganese oxide nanoparticles. **J. Phys. Chem. C.**, v.114, p.1976 – 1981, 2010.

Wang, Y. M., Cao, X., Liu, G. H., Hong, R. Y., Chen, Y. M., Chen, X. F., Li, H. Z., Xu, B., Wei, D. G., Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluid used for magnetic resonance imaging and hyperthermia. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 323, p. 2953 – 2959, 2011.

Wijaya, A., Brown, K. A., Alper, J. D., Hamad-Schifferli, K., Magnetic field heating study of Fe-doped Au nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mat.**, v. 309, p. 15 – 19, 2007.

Wu, H., Baker, I., Liu, Y., Wu, X., Cheng, J., Magnetically – triggered heating of Fe – Al powders. *Intermetallics*, v. 19, p. 1517 – 1525, 2011.

Wust, P., Hildebrandt, B., Sreenivasa, G., Rau, B., Gellermann, J., Riess, H., Felix, R., Schlag, P. M., Hyperthermia in combined treatment of cancer. *The Lancet. Oncol.*, v. 3, p. 487 – 497, 2002.

Zäch, M., Hägglund, C., Chakarov, D., Kasemo, B., Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. *Current Opinion in Sol. State and Mater. Sci.*, v. 10, p. 132 – 143, 2006.