



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
DE FERRITA**

Elias Barbosa Silva

Belo Horizonte-MG

2013



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA

Elias Barbosa Silva

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Emerson Pedroso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Emerson Pedroso (orientador)

Prof^a Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Monografia aprovada em 4 de abril de 2013

Monografia aprovada em 04 de abril de 2013

Belo Horizonte-MG

2013

RESUMO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA

SILVA, E. B.; PEDROSO, E.

Nanopartículas magnéticas têm sido extensamente estudadas não só pelas inúmeras possibilidades de aplicações nas áreas tecnológica e biomédica, mas também do ponto de vista acadêmico, visando a uma compreensão das alterações de suas características físicas nesta escala de tamanhos. Sintetizar nanopartículas com baixa dispersão de tamanhos e homogeneidade morfológica, estrutural e estequiométrica é de grande importância para o estudo de suas características magnéticas. As nanopartículas magnéticas funcionalizadas são constituídas de um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica com sítios ativos, que podem ancorar metais ou compostos orgânicos seletivos. Estas nanopartículas são consideradas materiais híbridos orgânico-inorgânicos de grande interesse em aplicações comerciais devido à particularidade das propriedades obtidas.

Entre as aplicações importantes podemos citar: tratamento por magnetohipertermia, carreadores de fármacos para áreas específicas do corpo, seleção de moléculas específicas, biossensores, melhoria da qualidade de imagens por RMN, entre outros.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, ferrita, síntese de nanopartículas.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	02
2.1. Nanopartículas Magnéticas e Superparamagnéticas.....	02
2.2 Tipos de Comportamentos Magnético.....	03
2.3. Ferrita.....	05
2.2.1. Comportamento Magnético da ferrita.....	06
2.3 Síntese de Ferritas.....	07
2.4 Superperamagnetismo de Nanopartículas.....	10
3. MATERIAS E MÉTODOS.....	13
3.1. Materiais.....	13
3.2. Métodos.....	13
3.2.1. Síntese.....	13
3.2.2. Caracterização.....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
5. CONCLUSÃO.....	30
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

O magnetismo molecular é uma área de pesquisa interdisciplinar relativamente nova que pode ser considerada uma evolução da magnetoquímica. As possibilidades de atuação neste tema são amplas e pesquisadores de diversas especialidades estão trabalhando cada vez mais em conjunto. Esta interação envolve síntese orgânica e inorgânica e o uso de técnicas de caracterização magnética, difração de raios-x, eletroquímica e espectroscopias diversas, entre outras técnicas. Um dos objetivos é compreender a origem das propriedades magnéticas, sendo uma área que apresenta grandes desafios também para pesquisadores que fazem cálculos, envolvendo desde a simulação de dados experimentais até cálculos mais elaborados de modelagem molecular e energia dos sistemas possibilitando fazer correlações magneto-estruturais.

As aplicações das nanopartículas magnéticas ganharam notoriedade em diversas vertentes tecnológicas, como sistemas de armazenamento de informações, tecnologias de fluidos magnéticos, ímãs permanentes e refrigeração magnética. Nas áreas de medicina e farmacologia, a literatura sugere que a administração de medicamentos e o diagnóstico por imageamento de ressonância estão entre as linhas mais promissoras.

Nanopartículas são partículas cuja dimensão é menor que 100 nanômetros. Os materiais mais trabalhados nesta dimensão são cerâmicos, destacando-se os óxidos metálicos de titânio, zinco e alumínio.

A vantagem de se trabalhar com nanopartículas está no fato de que, nesta dimensão, há um aumento da razão área-volume, o que gera um domínio do comportamento dos átomos que se encontram na superfície. Isto altera tanto as propriedades da partícula isolada quanto as interações com outros materiais.

Dentre as aplicações da nanotecnologia, destacam-se: fabricação de nanotubos, fios e pontos quânticos, filmes finos, estudo de estruturas baseadas em DNA, nanodispositivos para liberação controlada de fármacos e materiais com propriedades superparamagnéticas.

Nanopartículas de materiais ferromagnéticos (Fe, Co e Ni) são ricas em suas propriedades físicas e são empregadas nas áreas de biomedicina, biologia molecular, bioquímica e eletrônica. São compostos com propriedades magnéticas incorporados no material polimérico ou não contendo sítios ativos e seletivos para íons ou moléculas (trocares orgânicos iônicos) ou ainda pode ser um material polimérico funcionalizado de acordo com as necessidades do seu processo. Existem diversos métodos de preparação tais como: microemulsão, processo sol-gel, precipitação, evaporação gasosa sendo que cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade das partículas obtidas. Dentre os métodos de síntese, a microemulsão funciona como um microreator possibilitando o controle do tamanho, formato e uniformidade.

O trabalho em questão tem como objetivo a síntese e caracterização de um óxido de níquel e ferro, NiFe_2O_4 , em escala nanométrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanopartículas Magnéticas e Superparamagnéticas

Conforme mostrado anteriormente, nanopartículas são partículas cuja dimensão é menor que 100 nm. Os materiais mais trabalhados nesta dimensão são cerâmicos, destacando-se os óxidos metálicos de titânio, zinco e alumínio (FONSECA *et al.*, 2002).

A vantagem de se trabalhar com nanopartículas está no fato de que, nesta dimensão, há um aumento da razão área-volume, o que gera um domínio do comportamento dos átomos que se encontram na superfície. Isto altera tanto as propriedades da partícula isolada quanto as interações com outros materiais (FONSECA *et al.*, 2002).

Dentre as aplicações da nanotecnologia, destacam-se: fabricação de nanotubos, fios e pontos quânticos, filmes finos, estudo de estruturas baseadas em DNA, nanodispositivos para liberação controlada de fármacos e materiais com propriedades superparamagnéticas (HASSAN, 2005).

Nanopartículas de materiais ferromagnéticos (Fe, Co e Ni) são ricas em suas propriedades físicas e são empregadas nas áreas de biomedicina, biologia molecular, bioquímica e eletrônica (HOLISTER *et al.*, 2003).

A propriedade de superparamagnetismo está diretamente ligada ao tamanho das nanopartículas magnéticas. Somente partículas com diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade entre as formas, maior será a eficiência das nanopartículas com maior aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes. Sendo assim, o controle do tamanho das nanopartículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas (SAFARIKI *et al.*, 1995).

Para aplicações biomédicas prefere-se o uso de partículas que apresentam comportamento superparamagnético a temperatura ambiente (nenhuma magnetização remanescente quando o campo é retirado) (BANGS, 1996). Além disso, aplicações em biologia exigem que estas partículas sejam estáveis em água a pH neutro e salinidade fisiológica. A estabilidade coloidal destes fluidos dependerá primeiramente, das dimensões das partículas que devem ser suficientemente pequenas para que a precipitação devido a forças gravitacionais possa ser evitada, e segundo no custo e química de superfície que dão origem a ambos, impedimento estérico e repulsões coulômbicas (FAUCONNIER *et al.*, 1999).

Existem diversos métodos de preparação tais como: microemulsão, processo sol-gel, precipitação, evaporação gasosa e cada tipo de síntese determina o tamanho, a forma e a uniformidade dos tamanhos. Dentre os métodos de síntese, a microemulsão funciona como um microreator possibilitando o controle do tamanho, formato e uniformidade das nanopartículas (BECHTHOLD *et al.*, 2000).

2.2. Tipos de Comportamentos Magnéticos

O magnetismo é o ramo da Física que estuda os materiais magnéticos, ou seja, que estuda materiais capazes de atrair ou repelir outros (Não necessariamente, a eletricidade apresenta a mesma característica). O

campo magnético é uma região do espaço onde se manifesta o magnetismo, através das chamadas ações magnéticas. A intensidade magnética em um campo magnético (figura 2) com intensidade em Tesla, é o fluxo magnético total que atravessa uma superfície de um metro quadrado perpendicular ao campo como na figura 1 (LAGE, 2010).

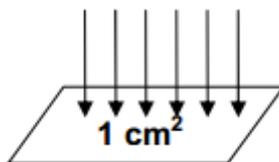


Figura 1. Número de linhas magnéticas em cm^2

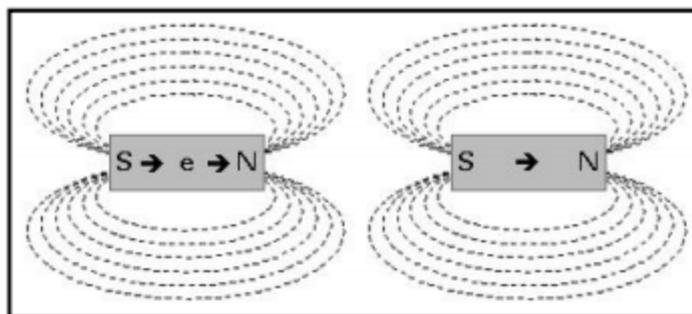


Figura 2. Intensidade de campo magnético

Nos materiais ferromagnéticos os dipolos elementares são permanentes e, aparentemente, se alinham na direção de um campo magnético aplicado, resultando elevados níveis de magnetização. Os dipolos formam regiões distintas chamadas domínios. Em cada domínio, os dipolos têm o mesmo alinhamento. Entretanto, os alinhamentos dos domínios podem estar distribuídos aleatoriamente, resultando magnetização nula (LAGE, 2010).

Nos materiais paramagnéticos os dipolos elementares são permanentes e, na presença de um campo magnético, tendem a se alinhar com o mesmo, mas o alinhamento perfeito é impedido pelo movimento térmico. A magnetização do material varia linearmente com o campo magnético aplicado e a temperatura (LAGE, 2010).

Nos materiais diamagnéticos os dipolos elementares não são permanentes. Se um campo magnético é aplicado, os elétrons formam dipolos opostos ao

campo atuante. Assim, o material sofre uma repulsão. Mas é um efeito muito fraco. Por sofrerem repulsão, a suscetibilidade magnética desses materiais é negativa, com valores de seu módulo muito baixos. A rigor o diamagnetismo é inerente a toda a matéria, como decorrência da lei de Lenz. Como esse efeito é muito fraco, ele fica totalmente mascarado nos materiais para e ferromagnéticos (LAGE, 2010).

2.3. Ferrita

As ferritas são definidas como a classe mais abundante das cerâmicas magnéticas, caracterizadas por serem óxidos, contendo Fe_2O_3 como principal componente, exibindo também magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado. Estes materiais apresentam excelentes propriedades dielétricas e magnéticas, tais como: alta permeabilidade inicial (μ_i), baixas perdas magnéticas e alta resistividade elétrica (MITSUO, 1999).

As diferentes combinações de propriedades das ferritas permitem sua aplicação em diversos campos tecnológicos. A ferrita de Mn-Zn pertence à classe de materiais magnéticos ditos moles sendo uma cerâmica funcional que é usada como um componente indutor passivo em diversos sistemas eletrônicos (LUCKE *et al.*, 2004). Este material foi usado durante muito tempo como núcleos em transformadores, filtro de ruídos e cabeças de gravação magnética. A ferrita de Mn-Zn está sendo amplamente usada, na atualidade, em telecomunicações, dispositivos de chaveamento (LEE *et al.*, 2000), fluidos magnéticos termo-sensíveis (MAIOROV *et al.*, 1999) e na indústria eletro-eletrônica como principal componente dos dispositivos supressores de interferência eletromagnética. Uma aplicação extremamente recente e bastante promissora destes materiais utiliza seus efeitos térmicos, ou seja, as perdas de energia por histerese magnética. Existe um considerável número de trabalhos sobre hipertermia, que é uma aplicação que tem se mostrado bastante eficaz na terapia contra o câncer (KIKUKAWA *et al.*, 2004).

A crescente demanda (consumo mundial de 15000 toneladas/ano por ferritas espinélicas aplicadas a dispositivos que operam em altas frequências torna a ferrita de Mn-Zn alvo da atenção de vários

pesquisadores em todo o mundo, pois estas possuem propriedades excelentes para atuar nesta faixa freqüência de operação.

Para atender às finalidades de alta freqüência, a ferrita sinterizada de manganês e zinco necessita apresentar alta densificação (porosidade tão baixa quanto possível), fina granulometria (evitando perdas por histerese), alta resistividade elétrica (evitando perdas por correntes parasitas), composição onde predomina ferro no estado Fe^{3+} com a estequiometria $\text{Mn}^{0,5}\text{Zn}^{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, que implica em alta permeabilidade magnética inicial e densidade de fluxo magnético de saturação moderado à temperatura ambiente.

O principal precursor na síntese de ferritas é o óxido de ferro. Esse material, ainda que impuro, é gerado em grande quantidade como um sub-produto de unidades de recuperação de ácido clorídrico da decapagem de aço em usinas siderúrgicas (MARINS, 2005).

2.2.1. Comportamento Magnético da Ferrita

As substâncias são classificadas, de acordo com o tipo de magnetismo apresentado, em: diamagnéticas (magnetismo apresentado, em princípio, por todas as substâncias), paramagnéticas e ferromagnéticas (CULLITY, 1972). A susceptibilidade magnética indica o comportamento da magnetização em relação ao campo aplicado, sendo dada por $\chi = M/H$ sendo χ a susceptibilidade magnética, M a magnetização e H a intensidade do campo magnético aplicado.

As substâncias diamagnéticas não apresentam momento magnético e sua suscetibilidade magnética é negativa, tendendo a zero quando se resfria o material.

As paramagnéticas apresentam momentos magnéticos alinhados em todos os sentidos, de modo que sua magnetização líquida tende a zero à medida que a temperatura aumenta. A susceptibilidade destes materiais é positiva ($\chi > 0$), sendo da ordem de 10^{-2} emu.

As substâncias ferromagnéticas apresentam todos os momentos magnéticos alinhados no mesmo sentido. A magnetização espontânea apresentada pelos materiais ferromagnéticos é maior do que nos materiais

ferrimagnéticos e também tende a diminuir até se anular na temperatura de Curie.

As substâncias antiferromagnéticas não apresentam magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas. Abaixo de uma temperatura crítica T_N , a magnetização e a susceptibilidade diminuem com a temperatura, tendendo a zero quando a temperatura tende a zero. Acima de T_N o comportamento é de um paramagneto com uma temperatura de Curie Weiss negativa. Este comportamento, que foi previsto por Néel, é devido a um acoplamento antiparalelo de momento magnético igual e vizinho, e que foi confirmado por experimentos de difração de nêutrons (NOVAK, 2002).

2.3 Síntese de Ferritas

Sugimoto (1999) assinala que desde o desenvolvimento de ferrita de microondas nos Estados Unidos nos anos 50, seu uso tem sido crescente nos mais diversos dispositivos de microondas, como circuladores, isoladores, ressonadores magnetostáticos, filtros, dispositivos *on/off* (*switches*), limitadores, e moduladores eletro-ópticos ajustáveis (*tunable*).

Rath *et al* (1999) reportaram a síntese de partículas de dimensões nanométricas (9 a 12 nm) de $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ a partir de solução de cloreto metálico, através da rota de precipitação hidrotérmica usando solução aquosa de amônia. A concentração de íons cloreto na solução e o pH de precipitação desempenham papel crucial na retenção da estequiometria inicial da solução nas nanopartículas resultantes.

Enquanto em pH menor a precipitação do Mn foi incompleta, um valor maior de pH conduziu à perda de Zn nas partículas. O pH ótimo para a precipitação estequiométrica situou-se em torno de 10.

Lucke *et al.* (1997) assinalam que a rota de preparação hidrotérmica de pó é adequada para obter pós de franklinita (óxido de Mn, Zn e Fe) nanocristalinos e muito homogêneos. Comparado ao método convencional de pré-sinterização via processamento de óxido misto, a rota hidrotérmica tem vantagens associadas à simplificação da preparação do pó e à maior homogeneidade possibilitada pelo processamento a úmido. A

permeabilidade inicial de núcleos sinterizados é cerca de 20% maior quando obtido por síntese hidrotérmica, comparada aquele resultante da síntese convencional sob as mesmas condições.

Rozman *et al.* (1995) produziram pó de ferrita de manganês-zinco nanométrico por síntese hidrotérmica e verificaram que o valor do pH da suspensão inicial exerceu uma influência decisiva sobre a composição do pó resultante. Em pH igual a 8,5, quantidades estequiométricas de Mn-Zn puderam ser incorporadas à ferrita. O tamanho de grão do pó cresce com a temperatura e o tempo de tratamento hidrotérmico. A ferrita de Mn-Zn de tamanho nanométrico produzida revelou-se superparamagnética, se tornando ferrimagnética após os grãos atingirem tamanhos maiores do que 100 nm. Os grãos de ferrita nanométricas são muito propensos à oxidação, se decompondo ao ar a 600 °C.

Dias *et al.* (1997) investigaram a influência dos materiais de partida sobre as fases cristalinas presentes após a síntese hidrotérmica de ferrita de Mn-Zn. A combinação de sulfatos metálicos e hidróxido de sódio mostrou os melhores resultados para as condições estudadas. Os parâmetros morfológicos de ferritas de Mn-Zn produzidas em diferentes condições hidrotérmicas (110 a 190 °C e 4 a 30 horas) foram analisados. Alterações nos parâmetros de rede, distribuição de tamanho de partículas, densidade, tamanho e volume total de poros, e na área superficial das partículas foram afetados pela temperatura e tempo de processamento. O processo de sinterização foi empregado a fim de verificar a reatividade dos pós hidrotérmicos em atmosfera controlada. Alta densidade e corpos cerâmicos de superfícies homogêneas foram obtidos, sem volatilização de zinco.

Sisk *et al.* (1995) estudaram a produção de ferritas de manganês-zinco via decomposição hidrotérmica de acetatos e citratos de metal (III).

Wang *et al.* (1997) sintetizaram partículas precursoras nanométricas de ferritas de manganês-zinco, $Mn_{0,45}Zn_{0,55}Fe_2O_4$, a partir de microemulsões inversas de nitratos metálicos em solução aquosa amoniacal. Duas rotas de processamento foram estudadas e comparadas: a rota de microemulsão única e a rota de duplamicromulsão. O precursor derivado de duplamicromulsão conduziu à formação de partículas de ferrita de Mn-Zn ultrafinas

quando calcinadas a 600 °C, embora tenha ocorrido aglomeração de partículas.

Makovec *et al.* (1999) prepararam pós de ferrita de Mn-Zn por tratamento hidrotérmico de uma mistura homogênea de óxidos de partida (Fe_2O_3 , ZnO , e Mn_3O_4 ou MnO) em temperaturas de 220 a 320 °C ao ar e em atmosfera inerte. Os resultados finais das reações hidrotérmicas entre os óxidos de partida foram pós de granulometria fina, mas com composição de fase heterogênea. Com isso, além de obterem menores concentrações dos reagentes residuais em solução (Fe_2O_3 , Mn_3O_4), dois tipos de produtos de reação com estrutura espinélica foram detectados após a síntese: ferrita (Mn^{2+} , Zn) Fe_2O_4 e manganato ($(\text{Zn}, \text{Mn}^{2+}) (\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4)$). A composição dos produtos e a razão entre a quantidade de ferrita e manganato obtidos estavam diretamente relacionadas ao estado de oxidação do manganês presente durante o tratamento, o qual foi função do estado de oxidação do manganês no óxido de manganês inicial e da atmosfera no interior da autoclave durante a reação. Quando a reação hidrotérmica foi realizada ao ar, foi identificada a presença de ferrita de zinco quase pura, enquanto que durante a reação em atmosfera inerte, ferrita de Mn-Zn foi formada. A cinética das reações hidrotérmicas também foi dependente do estado de oxidação do manganês, bem como da temperatura e da área superficial específica do Fe_2O_3 de partida.

Utilizando a técnica de difração de raios-X, Wolska *et al.* (1998) estudaram a estrutura de soluções sólidas formadas entre um espinélio normal ZnFe_2O_4 e um espinélio parcialmente inverso de MnFe_2O_4 , onde os íons Fe^{3+} foram substituídos por íons Al^{3+} . Os resultados obtidos indicaram uma alteração no arranjo dos cátions, e no grau de oxidação do manganês. As ferritas de Zn-Mn de baixa temperatura substituídas com alumínio são estruturas não-estequiométricas, deficientes em cátions, que podem ser consideradas como soluções sólidas formadas entre uma ferrita estequiométrica Zn-Mn e um espinélio defeituoso, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{-\gamma}$. A evolução destes sistemas defeituosos durante tratamento térmico resulta na formação de ferritas de espinélio aproximadamente estequiométrico a 1000 °C.

Liu *et al.* (2000) sintetizaram nanopartículas de MnFe_2O_4 usando dodecilbenzenosulfonato de sódio (NaDBS) para formar micelas reversas de

água em tolueno. As nanopartículas formadas foram monocristalinas, e seu tamanho médio de partícula pôde ser controlado na faixa de 4 a 15 nm. A caracterização com microscopia eletrônica de transmissão de alta e baixa resolução revelou uma distribuição de tamanho de partículas extremamente estreita. Técnicas de difração de nêutrons e medidas magnéticas foram usadas para caracterizar as nanopartículas com um diâmetro de $(7,7 \pm 0,7 \text{ nm})$. Os resultados mostraram, inequivocamente, que estas nanopartículas de MnFe_2O_4 são superparamagnéticas.

Sepelak *et al.* (1999) assinalam que novos métodos mecanoquímicos de síntese de material têm recebido atenção crescente nos últimos anos. Eles avaliaram as mudanças na estrutura da ferrita de zinco obtida por este método (sintetizada por moagem de alta energia de uma mistura $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) e na ferrita mecanicamente ativada (sintetizada pelo método térmico convencional, seguido por tratamento mecânico) em função do tempo de tratamento mecânico. Para realização deste estudo foi usada espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica. Neste trabalho, buscou-se desvendar a origem das mudanças induzidas mecanicamente nas propriedades magnéticas das ferritas de zinco sintetizada por ambos os métodos.

2.4. Superperamagnetismo de Nanopartículas

Para o caso de NP's ferromagnéticas suficientemente pequenas cada uma destas é formada por apenas um único domínio magnético. A direção de magnetização M é determinada por um campo magnético externo H e por sua anisotropia. Com a redução do tamanho, efeitos associados às flutuações térmicas começam a ser relevantes. Na Figura 1 é mostrado que para inverter o sentido de magnetização, a barreira de energia DE tem que ser superada. A altura desta barreira $DE=KV$ é proporcional ao volume da partícula, e, com decréscimo do tamanho da partícula, esta energia pode torna-se comparável à energia térmica (kT , onde k é a constante de Boltzmann). Neste caso, a barreira de energia, pode não mais fixar a direção de magnetização para a escala temporal de observação, e a rotação da direção de magnetização pode ocorrer devido às flutuações térmicas. Neste caso, a partícula é dita ser superparamagnética (FIGUEIREDO, 2008).

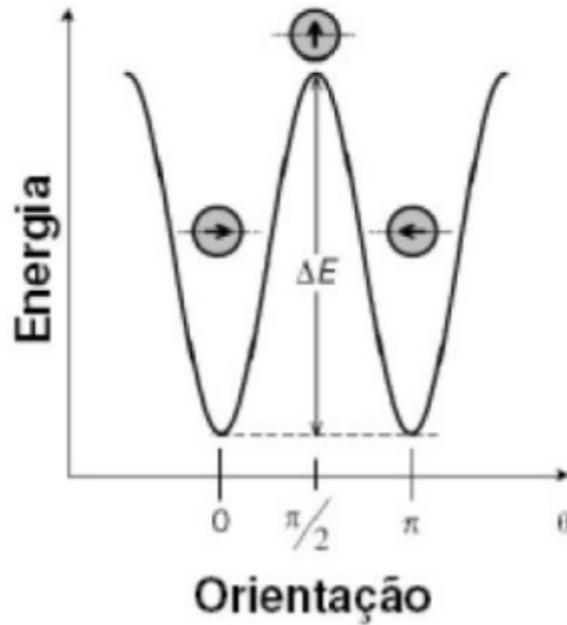


Figura 1. Exemplo de partícula que apresenta anisotropia magnética uniaxial, a configuração de mínima energia é alcançada para estados de magnetizações opostas.

Este nome é devido a analogia com o sistema paramagnético convencional onde as flutuações térmicas superam o acoplamento de troca desalinhando os momentos atômicos, no caso do superparamagnetismo a idéia é a mesma, porém neste caso os momentos atômicos são os momentos das nano-partículas, portanto são "momentos magnéticos maiores" (CULLITY *et al.*, 1972).

Supondo que o sistema formado por um conjunto de NP's que apresenta uma anisotropia uniaxial M devido ao campo magnético aplicado, em $T = 0$ K, esse campo é levado a zero em um instante $t = 0$, a magnetização pode variar com o tempo, desde que esta transição entre os dois mínimos seja termicamente ativada (AHARONI, 2000).

A coercividade de uma partícula superparamagnética é zero ($H_c = 0$), devido às flutuações térmicas evitarem a existência de magnetização estável. O resfriamento de uma partícula superparamagnética reduz as flutuações térmicas, e, em certa temperatura, o movimento livre da magnetização torna-se bloqueada pela anisotropia (comportamento

superparamagnético). A temperatura de transição de superparamagnético para estado ferromagnético é chamada de temperatura de bloqueio (T_B). A temperatura de bloqueio está relacionada ao volume da partícula e a constante de anisotropia (FIGUEIREDO, 2008).

Se partículas de certo volume V são resfriadas até temperatura T_B , onde a energia térmica do sistema não é suficiente para vencer a barreira de potencial criada pela energia anisotrópica, os momentos magnéticos destas partículas permanecem bloqueados e, podemos entender que abaixo da temperatura de bloqueio o sistema de domínio único encontra-se no estado ferromagnético (bloqueado), e acima desta temperatura o sistema encontra-se no estado superparamagnético (desbloqueado). Uma representação esquemática da transição ferromagnética para superparamagnética pode ser observada na Figura 2 (ERIKSSON *et al.*, 1990).

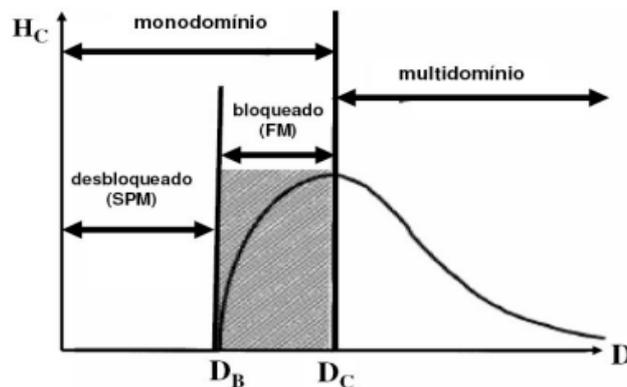


Figura 2. Representação esquemática do campo coercivo em função do tamanho das partículas. O D_C , corresponde ao diâmetro crítico da transição de monodomínio - multidomínio enquanto D_B corresponde ao diâmetro crítico referentes à transição de estado bloqueado para estado desbloqueado. A nomenclatura SPM e FM correspondem ao superparamagnetismo e ao ferromagnetismo (ERIKSSON *et al.*, 1990).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e equipamentos

- Bequer;
- Vidro de relógio;

- Bastão de vidro;
- Espátula;
- Balança analítica OHAUS AR2140;
- Mufla BIOSAN;
- Cadinho;
- Difrator de Raios X SHIMADZU XRD-7000;
- Microscópio Eletrônico SHIMADZU SSX-550;
- Nitrato de ferro III enehidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
- Nitrato de níquel II hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Água de Coco KERO COCO;
- Água deionizada;
- Agitador magnético;
- Espectrômetro Infravermelho SHIMADZU IR PRESTIGE-21.

3.2 Métodos

Dividiu-se a parte experimental em duas etapas, sendo uma a etapa de síntese e a outra a etapa de caracterização. A síntese foi realizada no laboratório 413 do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. A caracterização foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da mesma instituição.

3.2.1 Síntese

A síntese do composto de interesse, NiFe_2O_4 , seguiu 4 rotas distintas onde variou-se alguns fatores (temperatura, tempo de aquecimento e meio reacional) a fim de se perceber a influência dos mesmos na formação do produto final.

O primeiro fator testado foi o meio reacional, para tal mediu-se 5,2672g de nitrato de níquel hexa hidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$] e 1,8272g de nitrato de ferro ênea hidratado [$\text{Fe}((\text{NO}_3)_3)$]. O meio reacional utilizado nesse primeiro momento foi água deionizada. Adicionou-se então aos precursores 5 mL de água deionizada, o sistema foi colocado em agitação constante em um agitador magnético por 20 minutos ininterruptos para que houvesse completa solubilização.

De forma análoga procedeu-se para o segundo meio reacional, Água de Coco da marca "Kero Coco (figura 1). Nesse caso ocorreu a preparação de um sol-gel protético. Esta técnica é muito simples e inicia-se pela preparação de um "sol", que é a dispersão de partículas sólidas em um líquido, adicionando-se, posteriormente, um agente geleificante para formar uma rede tridimensional de estruturas rígidas ou cadeias poliméricas (gel), que imobilizam a fase líquida (SANTOS, 2002). Pesou-se 5,1364g de nitrato de níquel hexa hidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ e 1,8213g de nitrato de ferro ênea hidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$. Aos precursores foi adicionado 5mL de água de coco, o sistema foi colocado em agitação por 20 minutos ininterruptos em um agitador magnético para que houvesse completa solubilização.

Após completa solubilização de ambos os sistemas (sistema em água e sistema em água de coco) as soluções foram transferidas, cada uma para seu respectivo cadinho. Foram então levados para a mufla. Em um primeiro momento as amostras foram aquecidas por 2 horas a uma temperatura de 210 °C. Passado este período os cadinhos foram retirados da mufla e parte da amostra foi recolhida para posterior caracterização. As amostras retiradas nesse primeiro momento foram denominadas amostra 1 (AM1), amostra em água aquecida a 210 °C, e amostra 2 (AM2), amostra em água de coco aquecida a 210 °C. Ambas foram resfriadas à temperatura ambiente e colocadas em um dessecador.

Os cadinhos contendo o restante das amostras foram recolocados na mufla sofrendo um aquecimento de 900 °C por 8 horas. Passado o período de aquecimento as amostras foram retiradas e denominadas amostra 3 (AM3), que seria a amostra em água aquecida a 900 °C, e amostra 4 (AM4), que seria a amostra em água de coco aquecida a 900 °C. Ambas foram resfriadas à temperatura ambiente e colocadas em um dessecador.

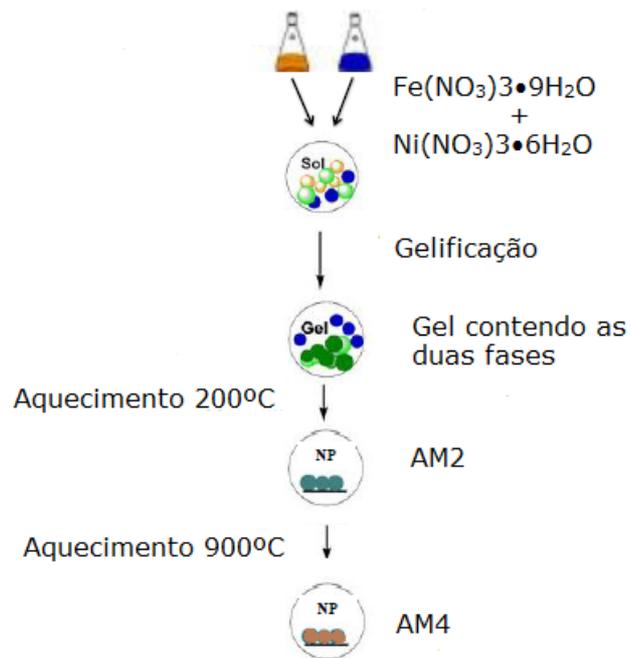


Figura 1. Fluxograma da síntese por Sol-Gel proteico.

3.2.2 Caracterização

- Espectroscopia no Infravermelho

PROCEDIMENTO



Figura 1. Equipamento de Infravermelho SHIMADZU IR PRESTIGE-21.

- Difractometria de raios X

Para registrar as medidas de difração de raio X e obter-se os respectivos difratogramas realizou-se a caracterização da amostra na forma de pó, seca e a temperatura ambiente. As amostras foram dispostas no porta amostras conforme mostra a figura 1.

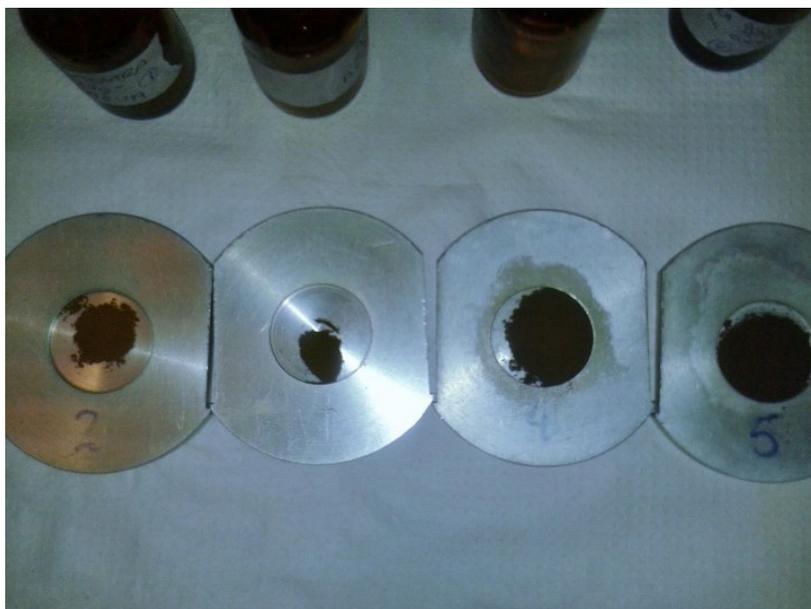


Figura 1. Preparo de amostras para o experimento de difração de raios X. O aparelho usado foi o difratômetro de raio X da marca Shimadzu XRD-7000 (figura 2). A análise foi realizada usando radiação proveniente de átomos de Cu com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. Variou-se o ângulo de difração (2θ) num intervalo de 5 a 70 graus percorrendo um passo de 2 graus/minuto.



Figura 2. Difratômetro de Raios X SHIMADZU XRD-7000.

- Microscopia eletrônica de varredura

Primeiramente as amostras foram colocadas em suportes específicos para então sofrerem um processo de recobrimento com ouro. Após serem recobertas foram introduzidas no equipamento. Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura de marca Shimadzu SSX-550 com uma tensão de aceleração de 15 kV sob vácuo.



Figura 3. Microscópio Eletrônico de Varredura SHIMADZU SSX-550.

- Medidas de propriedades magnéticas

Para o teste qualitativo das propriedades magnéticas, de forma empírica, utilizou-se um ímã de NbTi. Os frascos contendo as 4 amostras, um a um, foram aproximados e afastados do ímã pra determinar se haveria ou não afinidade magnética e conseqüentemente uma atração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Síntese

A síntese foi realizada variando-se parâmetros de temperatura/tempo de aquecimento e meio reacional, a fim de se determinar uma rota satisfatória.

Em relação à temperatura/tempo de aquecimento variou-se o tempo de permanência do produto dentro da mufla bem como a temperatura a qual o equipamento estava regulado. Tal variação foi efetuada com a finalidade de perceber se haveria formação do produto NiFe_2O_4 tanto em um sistema a 210°C quanto em um sistema a 900°C . De acordo com a literatura a reação entre o Nitrato de ferro III eneahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o Nitrato de níquel II hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) seria uma reação de combustão portanto tentou-se estabelecer uma melhor temperatura para que esta combustão fosse mais efetiva. Esquemáticamente tal reação ocorreu da seguinte forma:



Os dois cadinhos contendo os produtos (produto em água e produto em água de coco) foram colocados na mufla e aquecidos por 2 horas a 210°C . Parte deste produto contido em cada cadinho foi retirado ao fim deste período e denominado AM1 e AM2, amostra em água e produto em água de coco respectivamente. O sistema foi então aquecido a 900°C e permaneceu por 8 horas. Ao término das 8 horas retirou-se os cadinhos e denominou-se os produtos AM3 e AM4, produto em água e produto em água de coco respectivamente.

Para a determinação da natureza do produto utilizou-se Difração de Raio X. Cada amostra foi analisada obtendo-se os respectivos difratogramas.

- Difração de Raios X

A princípio realizou-se as análises das amostras aquecidas a 210°C AM1 e AM2, os difratogramas obtidos são apresentados na figura 1 e figura 2 respectivamente.

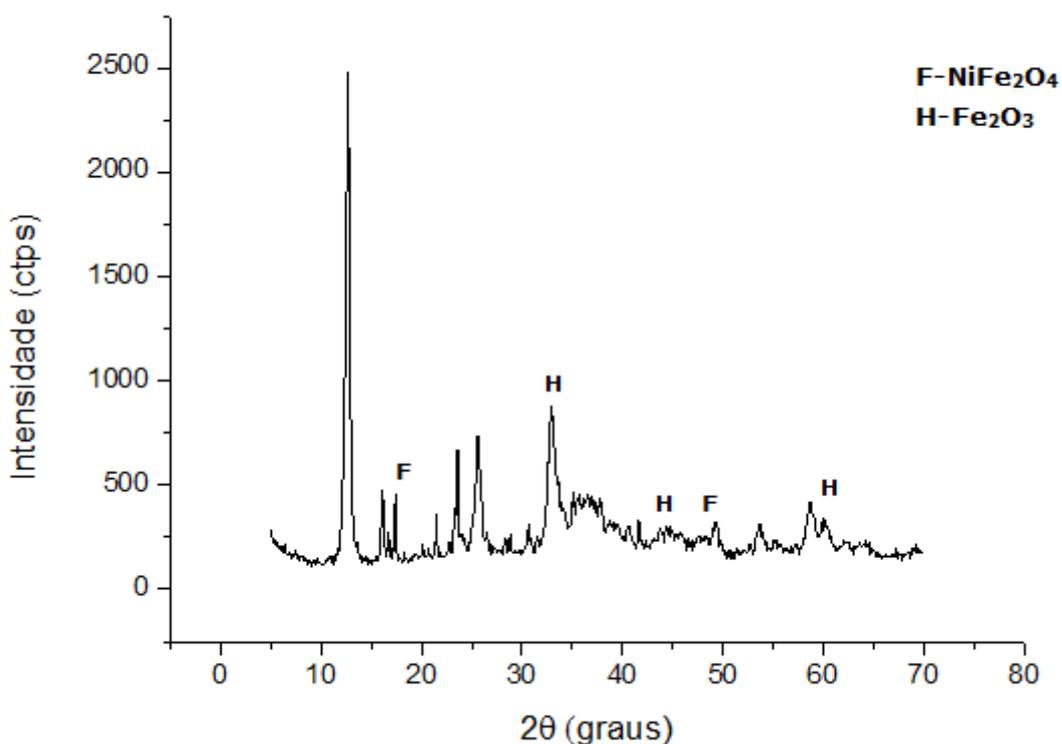


Figura 1. Difratoograma da amostra 1 (AM1).

Analisando o difratograma de AM1 pôde-se perceber uma presença maior da espécie Fe₂O₃, os picos de tal espécie foram determinados baseando-se na ficha padrão JCPDF 40-1139 da literatura. Embora em bem menor quantidade pôde-se notar também traços do produto desejado, o NiFe₂O₄, tais picos foram determinados através da literatura baseando-se na ficha padrão JCPDC 86-2267.

A elevada quantidade de picos não determinados deveu-se principalmente a variedade de espécies que resistiram ao aquecimento de 210°C.

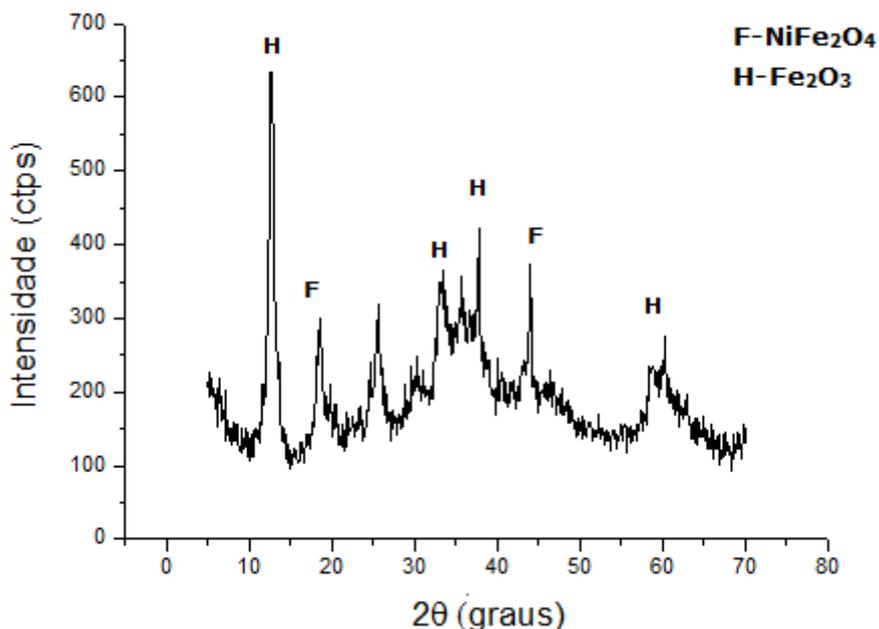


Figura 2. Difratoograma da amostra 2 (AM2).

Analisando o difratograma da AM2 pôde-se perceber uma grande quantidade de picos, uma vez que o meio reacional utilizado neste caso foi a água de coco. Vários compostos contidos na mesma (proteínas, íons, etc) apresentaram picos no difratogramas. Pôde-se ainda notar a presença majoritária da espécie Fe_2O_3 . Os picos de tal espécie foram determinados baseando-se na ficha padrão JCPDF 40-1139 da literatura. Ainda em bem menor quantidade notou-se também traços do produto desejado, o NiFe_2O_4 , tais picos foram determinados através da literatura baseando-se na ficha padrão JCPDC 86-2267.

É possível afirmar, a partir da análise dos difratogramas, que tanto na AM1 quanto a AM2 a espécie majoritária foi o Fe_2O_3 sendo que em ambas foi notada a presença do produto desejado o NiFe_2O_4 .

Realizou-se então as análise das amostras aquecidas a 900°C AM3 e AM4, os difratogramas obtido são apresentado na figura 1 e figura 2 respectivamente.

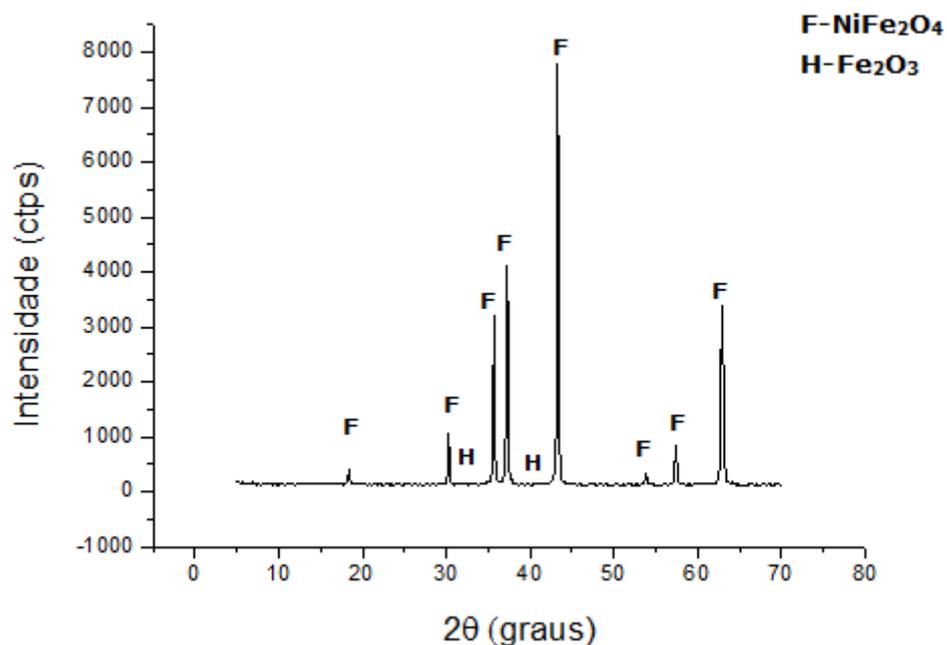


Figura 3. Difratoograma da amostra 3 (AM3).

Acrescentar que todos os difratogramas foram feitos nas mesmas condições e que as amostras a 900^oC apresentaram maior cristalinidade.

No difratograma da AM3 pôde-se perceber claramente a presença da espécie majoritária que no caso é o produto de interesse o NiFe₂O₄. Os seus picos foram determinados baseado na ficha padrão JCPDC 86-2267 da literatura. Notou-se também a ínfima quantidade da espécie Fe₂O₃ que pôde ser detectada e teve seus picos determinados baseado na literatura pela ficha padrão JCPDF 40-1139.

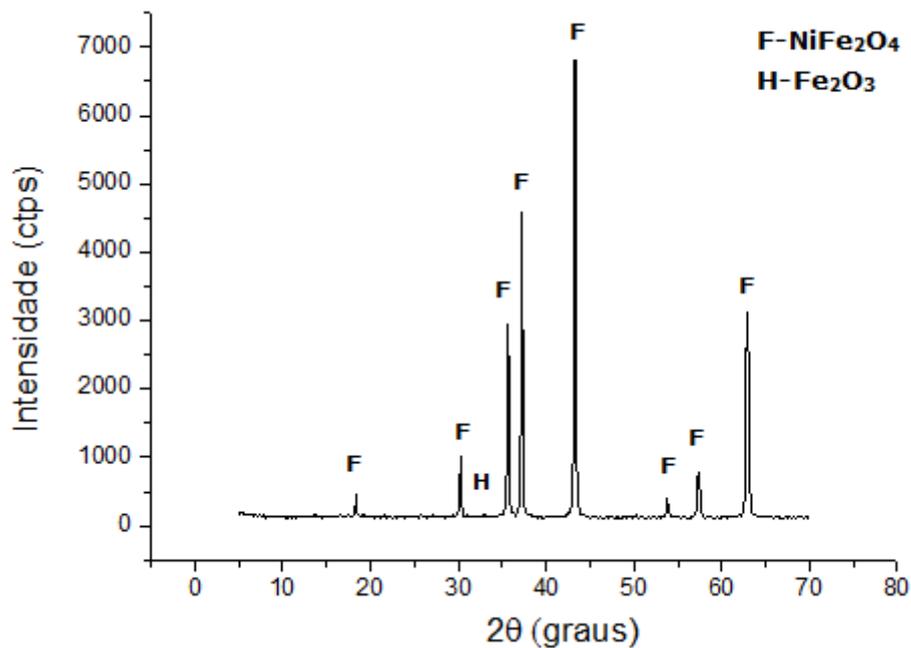


Figura 4. Difratograma da amostra 4 (AM4)

Já no difratograma da AM4 pôde-se perceber também claramente a presença da espécie majoritária que no caso é o produto de interesse o NiFe₂O₄. Os seus picos foram determinados baseado na ficha padrão JCPDC 86-2267 da literatura. Traços da espécie Fe₂O₃ foram detectados, em menor quantidade que na AM3 seus picos determinados baseado na literatura pela ficha padrão JCPDF 40-1139.

Tanto a AM3 quanto a AM4 apresentaram difratogramas claros e bem formados, o aquecimento a 900°C levou inúmeras espécies presentes à completa calcinação. Praticamente não houve contaminantes nas amostras a tal temperatura.

A discrepante diferença entre a quantidade e intensidade de picos alargados nas posições correspondentes à estrutura cristalina da espécie de interesse NiFe₂O₄ e a espécie Fe₂O₃, bem como a aparente ausência de picos contaminantes leva a crer que a grande maioria do produto formado realmente seja o produto de interesse. Com isso é possível afirmar que a

reação de formação ocorreu de forma consideravelmente mais efetiva a uma temperatura mais elevada, que no caso foi a temperatura de 900°C.

- Microscopia Eletrônica de Varredura

Realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar o tamanho das partículas. As quatro amostras foram observadas e as imagens são apresentadas a seguir.

A imagem 1 foi obtida a partir de um aumento de 40 vezes da amostra AM1 no Microscópio Eletrônico SHIMADZU SSX-550. Foi possível observar partículas bem heterogêneas e, em se tratando de escala nanométrica, partículas de tamanhos consideráveis. Analizado-se as partículas de maior tamanho obten-se uma média de 151,4 micra.

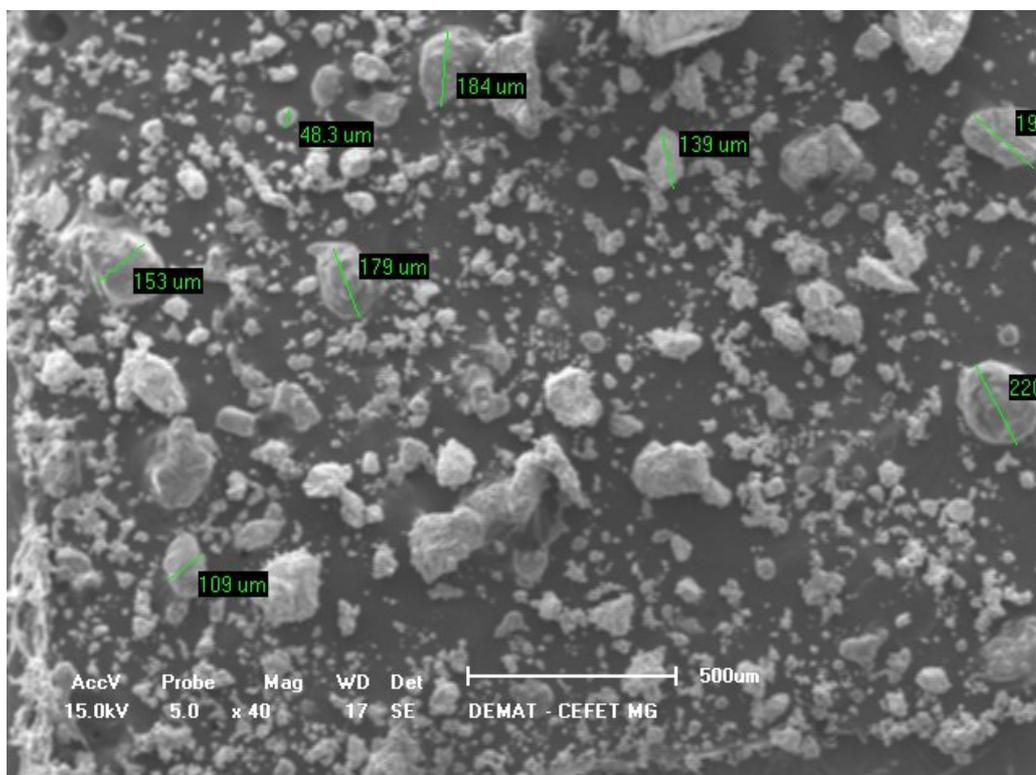


Imagem 1. Imagem das partículas da amostra 1 (AM1) aumentada 40 vezes.

Ainda observando a AM1 e, aumentando-se a imagem em 1000 vezes foi possível detectar partículas menores. O aumento da imagem possibilitou a visualização de partículas encrustadas na superfície de partículas maiores, na imagem 2 detectou-se 4,44 micra.

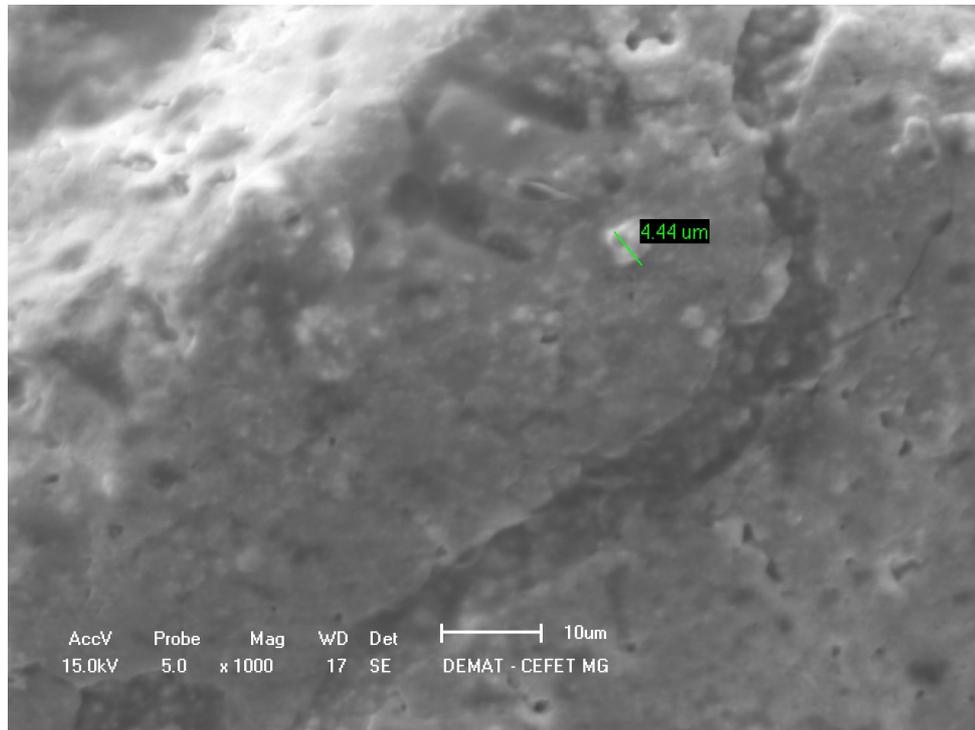


Imagem 2. Imagem das partículas da amostra 1 (AM1) aumentada 1000 vezes.

Na imagem 3 ocorreu o aumento de 40 vezes da AM2. É possível notar uma quantidade de partículas menores e menos discrepantes de tamanho entre si como notado na imagem 1. Nota-se ainda certa quantidade de partículas, considerando a escala nanométrica, de tamanho elevado.

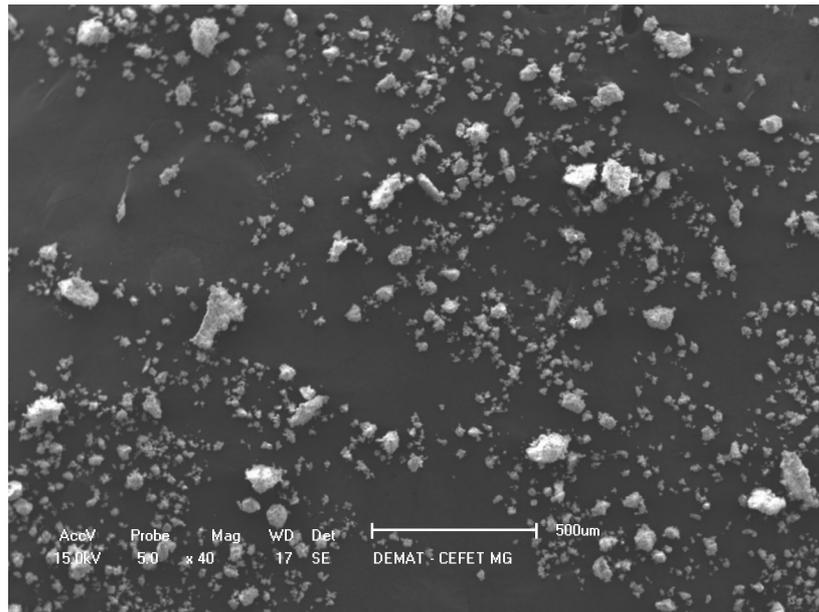


Imagem 3. Imagem das partículas da amostra 2 (AM1) aumentada 40 vezes.

Aumentando se a AM2 em 600 vezes observou-se, na imagem 4, que foi possível encontrar partículas na casa de 3,46 micra, encrustadas ou não em outras partículas maiores.

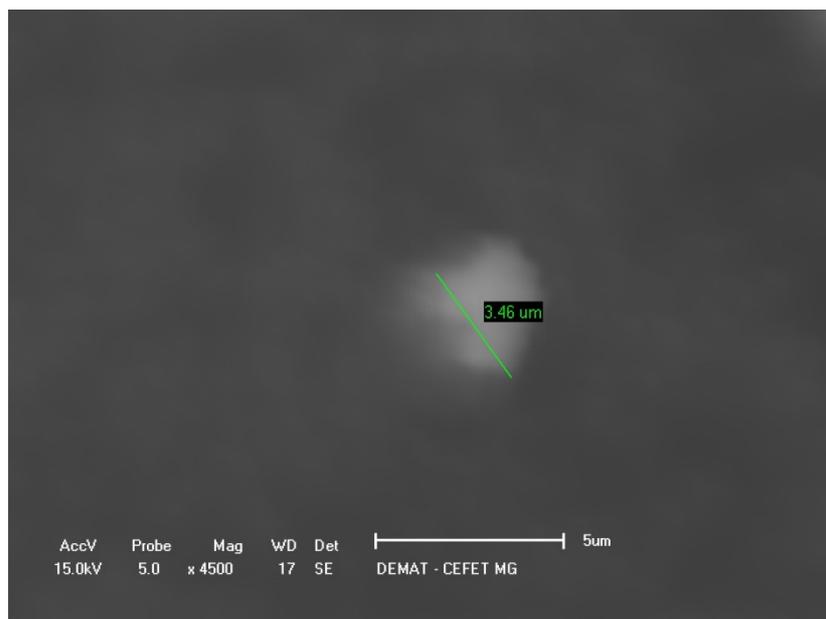


Imagem 4. Imagem das partículas da amostra 2 (AM2) aumentada 600 vezes.

O aumento da AM3 em 40 vezes fez notar uma quantidade considerável de partículas grandes. Comparando-se com a AM2, percebe-se na AM3 uma quantidade maior de partículas de tamanho elevado.

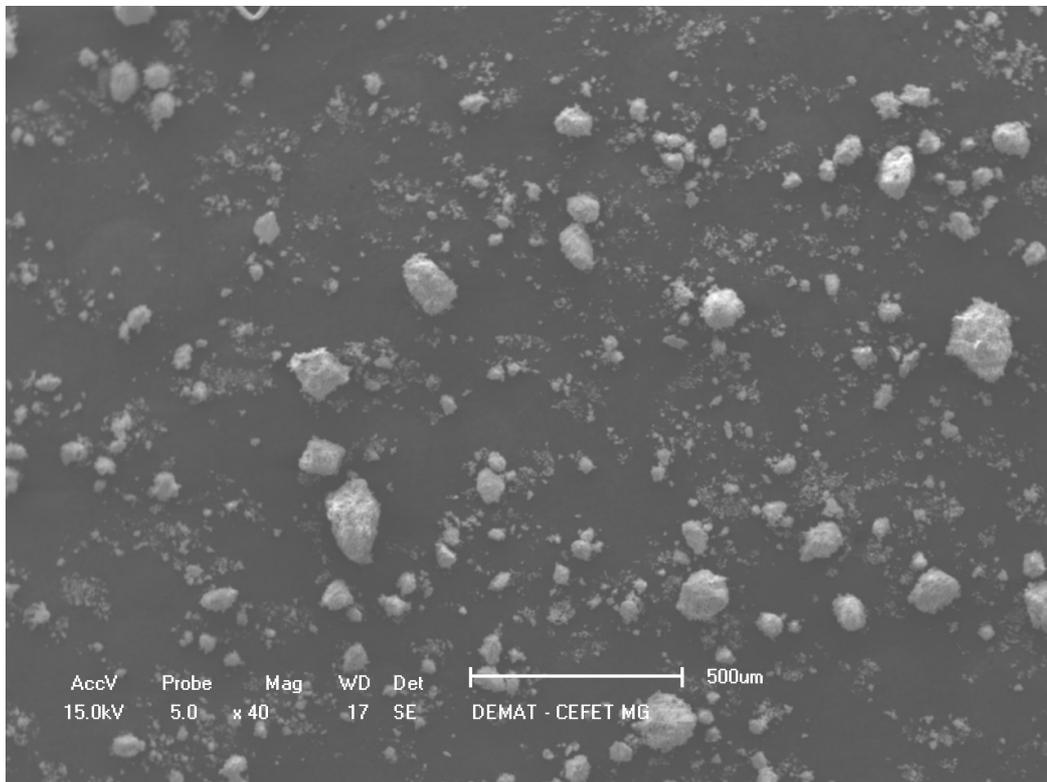


Imagem 5. Imagem das partículas da amostra 3 (AM3) aumentada 40 vezes.

Embora em quantidade relativamente baixa, foi possível notar com o aumento de 2400 vezes da AM3 partículas pequenas de tamanho em média de 2,43 micra. A imagem 6 mostra essas partículas que se apresentam encrustadas na superfície de partículas maiores.

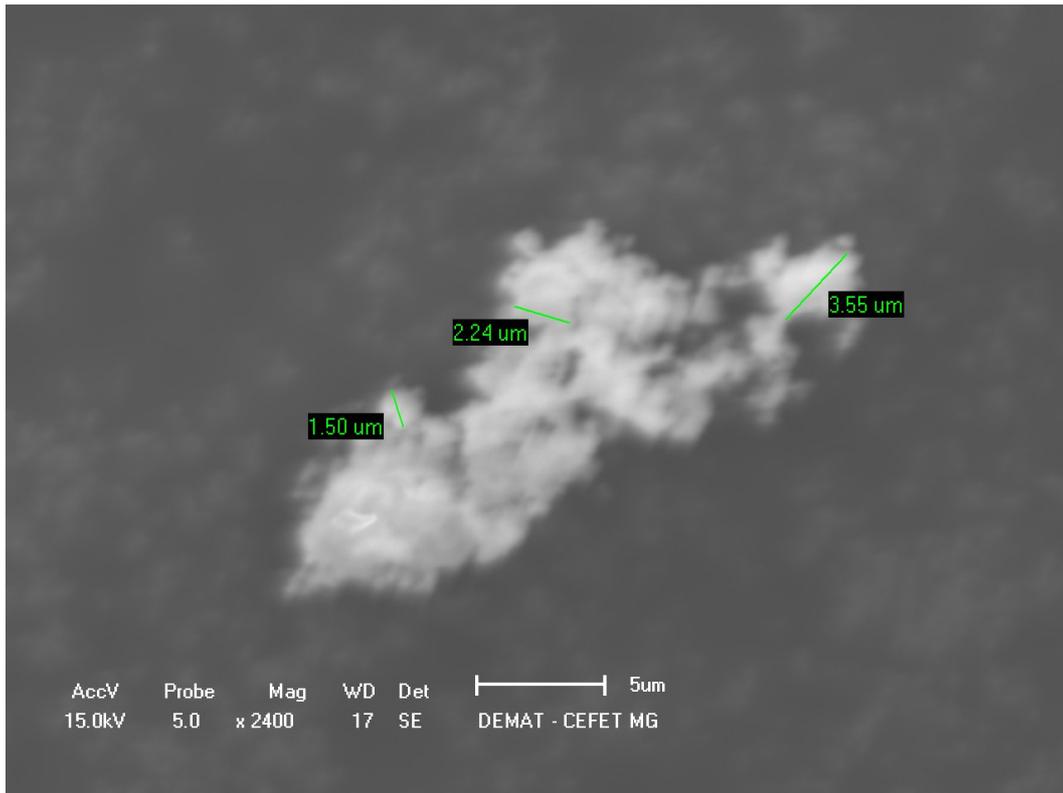


Imagem 6. Imagem das partículas da amostra 3 (AM3) aumentada 2400 vezes.

A imagem 7 apresenta o aumento de 40 vezes da AM4. Percebe-se na imagem um tamanho reduzido de partículas se comparado com todas as demais amostras (AM1, AM2 e AM3). É possível notar também uma grande quantidade de partículas menores e uma minoria de partículas de maior granulometria. Há uma maior homogeneidade entre as partículas em relação a tamanho e forma.

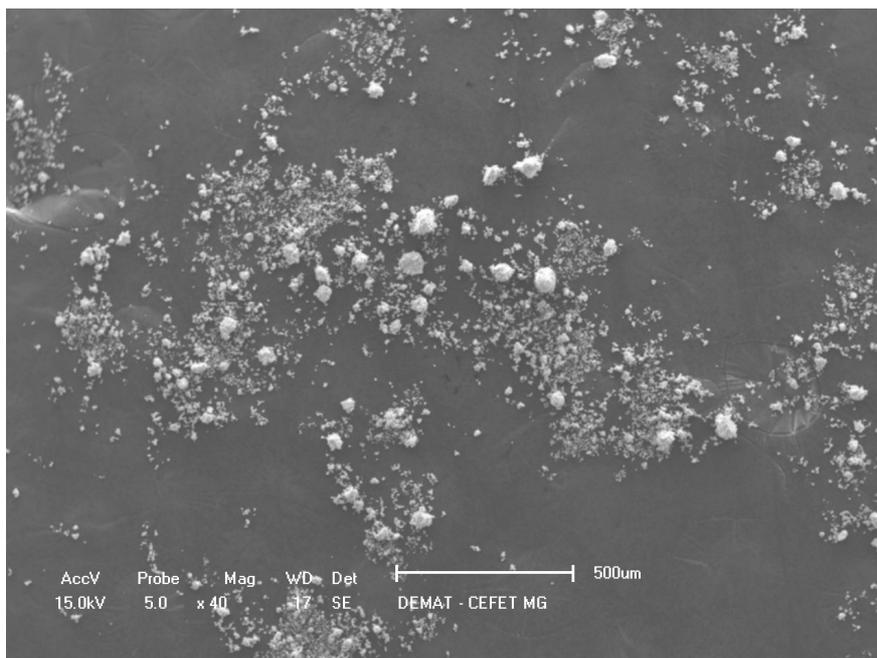


Imagem 7. Imagem das partículas da amostra 4 (AM4) aumentada 40 vezes.

Com o aumento de 4500 vezes da AM4 (imagem 8) foi possível encontrar partículas de até 1,21 micra. Como nas outras imagens as menores partículas se encontravam incrustadas em partículas maiores



Imagem 8. Imagem das partículas da amostra 4 (AM4) aumentada 4500 vezes.

Com a utilização da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura pôde demonstrar a diferença entre o tamanho das partículas sintetizadas em água e em água de coco. Através das imagens geradas pelo equipamento notou-se de forma clara que quando a síntese ocorreu em água de coco houve a formação de partículas menores. Uma vez que a água de coco possui uma grande cadeia de proteínas, os íons metálicos são envolvidos por essa cadeia e as micelas mistas ligam-se facilmente aos íons. Estas são responsáveis pelo controle da morfologia e o tamanho nanométrico das partículas. Não foi possível observar partículas de tamanho nanométrico, isso se deveu a característica magnética do composto que provocou certa interferência no equipamento. Outro fator importante para a não observação de partículas em escala nanométrica foi a própria resolução do equipamento, a medida que aumentava-se o zoom perdia-se a qualidade de imagem até um ponto em que não se podia identificar mais o tamanho da partícula. Presume-se que encrustadas nas partículas maiores exista um número considerável de partículas nanométricas principalmente na amostra AM4, amostra esta sintetizada em água de coco.

- Medidas de propriedades magnéticas

O teste qualitativo de propriedade magnética foi realizado nas 4 amostras (AM1, AM2, AM3 e AM4). Foi possível observar que as amostras AM1 e AM2 que sofreram um aquecimento de 2 horas e 210°C não apresentam a atração perceptível pelo ímã. Isso corrobora com o resultado da análise por difração de Raios X que demonstrava que a espécie majoritária das amostras 1 e amostra 2 seria o Fe_2O_3 .

Por outro lado ao testarem-se as amostras AM3 e AM4 foi possível observar característica magnética acentuada (paramagnetismo). Ambas sofreram forte atração do ímã. Essa propriedade magnética vai de encontro com o resultado da difração de Raios X. A espécie NiFe_2O_4 apresenta forte característica magnética e observou-se que as amostras 3 e 4 apresentavam esta espécie como majoritária por isso foi notada a atração magnética intensa.

4. CONCLUSÃO

A partir da rota sintética proposta foi possível sintetizar o óxido de níquel e ferro (NiFe_2O_3). Usando a técnica de difração de Raios X foi possível atestar a presença do produto de interesse nas amostras AM3 e AM4, amostras estas tratadas a 900°C por 8 horas. Conclui-se então que o aquecimento prolongado e a alta temperatura foram determinantes para a formação do produto uma vez que as amostras AM1 e AM2 não apresentavam, ou quase não apresentavam, a forma NiFe_2O_4 .

Com a técnica de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas imagens que apresentavam tamanhos de partículas variáveis. Os produtos sintetizados utilizando como meio reacional a água de coco apresentaram granulometria bem menor do que os produtos sintetizados em água. As cadeias protéticas presentes na água de coco foram determinantes para a obtenção de partículas em escala quase nanométrica. Apesar de não ter sido possível observar as partículas nanométricas presume-se que o motivo foi a falta de resolução do equipamento e não a ausência das mesmas.

Os testes de propriedade magnética demonstraram que as amostras aquecidas a 900°C apresentavam forte influência magnética sendo fortemente atraída pelo ímã. Apenas nos casos de aquecimento a 900°C por 8 horas (AM3 e AM4) ocorreu a formação do produto de interesse, produto este que apresenta forte característica magnética de acordo com a literatura.

Foi possível obter o produto de interesse, o óxido de ferro e níquel (NiFe_2O_4), e provavelmente partículas em escala nanométricas. Para uma posterior continuidade de estudo desse óxido, devido a sua forte característica magnética, seria extremamente interessante o estudo de aplicabilidade deste composto uma vez que a aplicação de nanopartículas tem sido cada vez mais difundida e tem se tornado extremamente interessante.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHARONI, A. **Introduction to the Theory of Ferromagnetism**. 2ª ed. Oxford: University Press, 2000.
- BANGS, L. B. New developments in particle-based immunoassays: Introduction. **Pure and Applied Chemistry**. v. 68, n. 1, p. 1873-1879, 1996.
- BECHTHOLD, N.; TIARKS, F.; WILLERT, M.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. Miniemulsion polymerization: Applications and new materials. **Macromoleculares Symposia**. v.151, n. 1, p. 549-555, 2000.
- BRENO, R. S. **Magnetismo de Ferritas Nanoestruturadas Preparadas por Mecanossíntese e Sol-Gel**. 2011. 154p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- CULLITY, B. D., **Introduction to Magnetic Materials**. 1ª ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- DIAS A., BUONO V.T.L., "Hydrothermal synthesis and sintering of nickel and manganese-zinc ferrites. **Journal of Materials Research**. v. 12, n. 12, p. 3278-3285, 1997.
- ERIKSSON, O.; JOHANSSON, B.; ALBERS R. C.; BORING, A. **M. M. S. S. Brooks**. Phys. Rev. v. p. 42, 2707 – 2710, 1990.
- FAUCONNIER, N.; BÉE, A.; ROGER, J.; PONS, J.N. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. **Journal Molecular Liquids**, v.83, p. 233-242, 1999.
- FIGUEIREDO, J. J. S. **Estudo das Propriedades Magnéticas de Nanopartículas de AuPd**. 2008. 119p. Tese de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- FONSECA, F. C.; GOYA, G. F.; JARDIM, R. F.; MUCCILLHO, R.; CARRENO, N. L. V.; LONGO, E.; LEITE. E. R. Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂, Phys. **Rev.B**. v. 66 n. 4, p. 39-78, 2002.
- HASSAN, M. H. A. Nanotechnology: Small Things and Big Changes in the Developing World. **Science**. v. 309, n. 65, p. 72-83, 2005.

- HOLISTER, P.; WEENER, J. W.; ROMAN, C.; HARPER, T. Nanoparticles, Technology White Papers 3. **Scientifica London**. v. 7, n. 3, p. 1-11, 2003.
- KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M.; NAGANO, Y.; SUGASAWA, M.; KOBAYASHI, S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.1, n. 284, p. 206-214, 2004.
- LAGE, E. A.; **Separadores magnéticos: experiência em minério de ferro na herculano mineração**. 2010. 20p. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.
- LEE, J. H.; MARTIN, M.; YOO, H. I. Self and impurity cation diffusion in manganese-zinc ferrite, $Mn_{1-x-y}Zn_xFe_2+yO_4$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 2, n. 61, p. 1597-1605, 2000.
- LIU, C., ZOU, B. S., RONDINONE, A. J., ZHANG J. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic coatings. **Journal of the American Chemical Society**. v. 122, n. 26, p. 6263-6267, 2000.
- LUCKE, R.; ESGUERRA, M.; WRBA, J. Process-Related Requirements for the Production of High-Quality Mn-Zn Ferrites. **CFI – Ceramic Forum International**, v. 11, n. 3, p. 32-36, 2004.
- LUCKE R.; SCHLEGEL E.; STRIENITZ R. Hydrothermal preparation manganese zinc-ferrites. **Journal de Physique**. v. 4, n. 7, p. 63-64, 1997.
- MAIA, A.O.G. **Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível**. 2005. 112p. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- MAIOROV, M.; BLUMS, E.; HANSON, M.; JOHANSON, C. High field magnetization of the colloidal Mn-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.1, n. 200, p. 95-97, 1999.
- MAKOVEC, D., DROFENIK, M., ZNIDARSIC, A. Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 85, n. 5, p. 1113-1120, 1999.

MARINS, S. S. **Síntese de ferrita de manganês e zinco por moagem quimicamente assistida e calcinação.** 2005. 154p . Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.

MITSUO, S. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 82, n. 2, p. 269-280, 1999.

NOVAK, M. A. Introdução ao Magnetismo. In: **Anais** da II Escola Brasileira de Magnetismo, Rio de Janeiro, 2002.

RATH, C.; SARU, K. K.; ANAND, S.; DATE, S. K.; MISHRA, N. C.; DAS, R. P. Preparation e characterization of nanosize Mn-Zn ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** v.1, n. 202, p. 77-84 1999.

ROZMAN M, DROFENIK M, Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 78, n.9, p. 2449-2455 1995.

SAFARIK, I. The application of magnetic separations in applied microbiology. **Journal of Applied Bacteriology,** v.78, p. 575-585, 1995.

SANTOS, J.V.A. **Filmes Finos de NiFe₂O₄ obtidos a partir de Água de Coco Utilizando o Processo Sol – Gel Protéico.** 2002. 87p. Dissertação (Mestrado em Física) - Núcleo de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

SEPELAK, V., WISSMANN, S., BECKER, K. D. Magnetism of nanostructured mechanically activated and mechanosynthesized spinel ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v. 1, n. 203, p. 135-137, 1999.

SISK, M., KILBRIDGE, I., BARKER, A. J. Production of Manganese Zinc Ferrites via the Hydrothermal Decomposition of Metal (III) Acetates and Citrates. **Journal of Materials Science Letters.** v. 14, n. 3, p. 153-154, 1995.

WANG, J., CHONG, P. F., NG, S. C., GAN, S. M. Microemulsion processing of manganese zinc ferrite. **Materials Letters.** v. 1, n. 30, p. 217-221, 1997.

WOLSKA, E., WOLSKI, W., KACZMAREK, J. X-ray powder diffraction study on the hydrothermally obtained zinc-manganese ferrites. **EPDIC 5.** v.1, n.2, p. 278-2, 672-677, 1998.