

Síntese do ferroespínélio $ZnFe_2O_4$ e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metálica

A. B. Mapossa^{1*}, J. Dantas¹, R. H. G. A. Kiminami², M. R. Silva³, A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

²Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais

³Universidade Federal de Itajubá – Instituto de Física e Química

*Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 22/07/2015; revisado em 30/10/2015; aceito em 15/12/2015)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Este trabalho propõe sintetizar o ferroespínélio $ZnFe_2O_4$ e avaliar seu desempenho como catalisador nas reações de esterificação e transesterificação via rota metálica do óleo de soja. Para esse fim, o ferroespínélio foi obtido por reação de combustão e caracterizado por DRX, análise textural (BET), FTIR, MEV, medidas magnéticas e testes catalíticos. A síntese foi eficiente para produzir o ferroespínélio $ZnFe_2O_4$, nanométrico (21 nm), com área superficial específica de $51 \text{ m}^2/\text{g}$ e traços da segunda fase ZnO. As bandas característica do ferroespínélio foram observadas na região de $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$. Cataliticamente verificou-se que o $ZnFe_2O_4$ foi ativo para ambas as reações de esterificação e transesterificação com a conversão máxima de 99,27 e 71,05%, respectivamente, indicando ser o catalisador mais promissor na reação de esterificação para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Catalisador; ferroespínélio; reação de combustão; esterificação; transesterificação.

Abstract:

This paper proposes $ZnFe_2O_4$ iron spinel synthesis and evaluate their performance as a catalyst in the esterification and transesterification via methyl route of soybean oil. The iron spinel was obtained by combustion reaction and characterized by XRD, textural analysis (BET), FT-IR, magnetic measurements, and catalytic tests. The synthesis produced ferrospinel $ZnFe_2O_4$, nanometer (21 nm) efficiently with a specific surface area of $51 \text{ m}^2/\text{g}$ and traces of the second layer of ZnO. The characteristic bands of iron spinel were observed in the $500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ region. Catalytically, it was found that the $ZnFe_2O_4$ was active for both esterification and transesterification reaction with maximum conversion of 99.27% and 71.05%, respectively, indicating the most promising catalyst for the esterification reaction in biodiesel production.

Keywords: Catalyst iron spinel; combustion reaction; esterification; transesterification.

1. Introdução

A estrutura dos óxidos do tipo espinélio AB_2O_4 consiste de um arranjo de empacotamento fechado *cfc* de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalograficamente não equivalente: tetraédrico A e octaédrico B [1]. Estes óxidos quando em sua composição química apresentam em torno de 70% de óxido de ferro na forma de hematita (Fe_2O_3) e 30% restante formado por outros óxidos bivalentes como exemplo, NiO, ZnO, MgO, são assim chamados de ferroespínélios. Dentro dessa categoria estão incluídas todas as cerâmicas magnéticas com fórmula química tipo $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$, também conhecidas por ferritas. Dependendo da distribuição dos cátions divalentes e trivalentes na estrutura cristalina estes óxidos podem ser chamados de normal, inverso ou aleatório.

O ferroespínélio $ZnFe_2O_4$, também conhecido como ferrita de zinco, é conhecido por apresentar tipicamente uma

estrutura do espinélio normal representada pela fórmula $(Zn^{2+})_A[(Fe^{3+})_2]BO_4$. Nessa estrutura, as 16 posições octaédricas do espinélio estão ocupadas pelos íons trivalentes de Fe^{3+} , enquanto as 8 posições tetraédricas do espinélio estão ocupadas pelos íons bivalentes de Zn^{2+} . Esta característica fornece a esse ferroespínélio uma característica magnética conhecida como antiferromagnética, devido o momento magnético da rede resultante ser $\mu_B = 0$ [2,3].

Investigações magnéticas indicam que este material é antiferromagnético anômalo devido às interações B-B com temperatura de Néel de aproximadamente 10 K. Acima da temperatura de Néel comporta-se como um paramagnético [4]. Porém, dependendo do método e das condições de processamento utilizado este ferroespínélio pode apresentar característica inversa, onde os íons de Zn^{2+} e Fe^{3+} podem estar distribuídos nos sítios A e B, sendo representado pela fórmula $(Zn_{1-\delta}Fe_{\delta})[Zn_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$, onde o parêntese representa os

*Email: mapossabenjox@gmail.com (A. B. Mapossa)

átomos nos sítios A, e o colchete representa os átomos nos sítios B e δ é chamado parâmetro de inversão. Nessa condição o momento magnético dos íons de Fe^{3+} não se cancela e o magnetismo da rede resultante $\mu_B > 0$, porém abaixo passando a apresentar uma característica ferrimagnética [5,6]. Portanto a que se referenciar alguns autores que obtiveram o comportamento típico de ferrimagnetismo quando trabalharam com a ferrita de zinco como é o caso de [7-11].

A literatura reporta que o ZnFe_2O_4 sintetizado pelo método de mistura de óxido convencional, o parâmetro de inversão $\delta=0$, tendo assim uma estrutura conhecida como espinélio normal [12-15].

As ferritas em escala laboratorial têm sido obtidas por vários métodos, dentre os mais comuns podemos citar método sol-gel [16-18], co-precipitação [19-21], precipitação hidrotérmica [22,23] e reação de combustão [24-26].

Dentre os métodos químicos citados, o método de combustão tem se destacado bastante nas últimas décadas devido possibilitar a obtenção de nanomateriais de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de nanomateriais, com elevada área superficial e um alto grau de pureza, homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água), na maioria dos casos monofásicos e com boa reprodutibilidade [27].

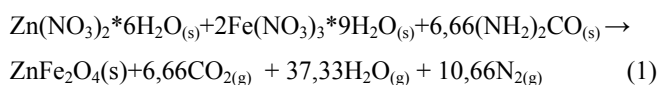
Dependendo da aplicação, os parâmetros da síntese por reação de combustão tais como: tipo e quantidade de combustível, fonte de aquecimento, tipo de recipiente e mesmo o tipo de precursor utilizado pode ser controlado de forma a ser ter um produto nanoestruturado monofásico ou polifásico. Por exemplo, uma aplicação onde a presença da segunda fase pode agir de forma benéfica é a catalise. Nesse caso, a segunda fase pode atuar como um metal promotor na reação catalítica de interesse. Esse efeito foi reportado por Lee et al, [28] quando estudaram o desempenho da ferrita ZnFe_2O_4 como catalisador na desidrogenação oxidativa de n-buteno e de 1,3-butadieno. Os autores afirmaram que a presença da segunda fase ZnO atuou como óxido promotor influenciando a reação catalítica resultando em conversão de 75%.

No entanto em relação a seu desempenho na catalise para biodiesel esses estudos não são ainda relatados. Desta forma, propomos sintetizar o ferroespinélio ZnFe_2O_4 e avaliar seu desempenho como catalisador nas reações de esterificação e transesterificação via rota metílica para produção de biodiesel.

2. Materiais e Métodos

O ZnFe_2O_4 foi preparado pelo método de combustão via fase líquida, usando como fonte de reagentes oxidantes os nitratos metálicos $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e como reagente redutor (combustível) a ureia - $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$, todos com pureza de 97% $\leq x \leq$ 99%. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes, e foi calculado de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível, coeficiente estequiométrico $\Phi = 1$ [29, 30]. Após a síntese, o produto foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira ABNT com malha

#325 (abertura de 45 μm). A reação de combustão para o ZnFe_2O_4 , é representada de acordo com a Equação química 1:



A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$. Para a identificação das fases utilizou-se o banco de dados do programa da Shimadzu. A partir dos dados de DRX, o tamanho de cristalito foi calculado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade (d_{311}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do cério policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Debye-Scherrer ($D_{XRD} = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$) [31].

Para a determinação da área superficial específica utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) por meio da adsorção de gases em um porosímetro modelo NOVA 3200e, marca Quantachrome. Para esse ensaio a amostra foi tratada a 300 °C durante 3 horas em um fluxo de nitrogênio. Para o cálculo do tamanho de partícula utilizou-se a seguinte equação proposta por Reed [32], considerando a partícula esférica e sem rugosidade: $D_{BET} = 6/D_t \cdot S_{BET}$ onde, D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é a área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), D_t é a densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente. A densidade utilizada foi de 5,340 g/cm^3 para o ZnFe_2O_4 obtida da ficha padrão JCPDF 65-3111 do banco de dados da SHIMADZU.

Os espectros FTIR foram obtidos usando um espectrômetro - Perkin Elmer Spectrum 400 IR, em comprimento de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. A morfologia da amostra foi obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca SHIMADZU, modelo SuperScan SS500. A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente.

Para avaliação catalítica, as reações de esterificação e transesterificação do óleo de soja em presença de metanol foram realizadas em triplicata em um reator de aço inox fechado, acoplado a um condensador de refluxo e um agitador magnético modelo IKA C-MAG HS 7, o qual encamisava um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. A seguinte condição reacional foi utilizada: 10 g do óleo de soja, temperatura de 180 °C, com razão molar (ácido graxo/metanol e óleo/metanol) de 1:12, na presença de 2% de catalisador e tempo reacional de 1 hora. Essas condições estabelecidas permitiram transformar o óleo vegetal (soja) em biodiesel (ésteres metílicos). Depois da reação, o catalisador foi separado por campo magnético e os componentes (éster metílico, água e pequenas quantidades de glicerol) foram separados por decantação e ainda submetidos à centrifugação para promover uma total separação dos componentes via sedimentação. A análise do biodiesel foi

feita em cromatográfico a gás VARIAN 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45m).

3. Resultados e Discussão

Durante a síntese foi feita a medição do tempo de chama e temperatura de combustão, conforme ilustrado na Figura 1. Pode-se observar que inicialmente a reação procede com oscilações na temperatura até atingir a temperatura de ignição, a partir da qual se verifica um crescimento brusco alcançando de temperatura inicial de 263 °C a temperatura máxima de combustão de 695 °C e depois a temperatura cessa para 281 °C na medida em que a reação também cessa.

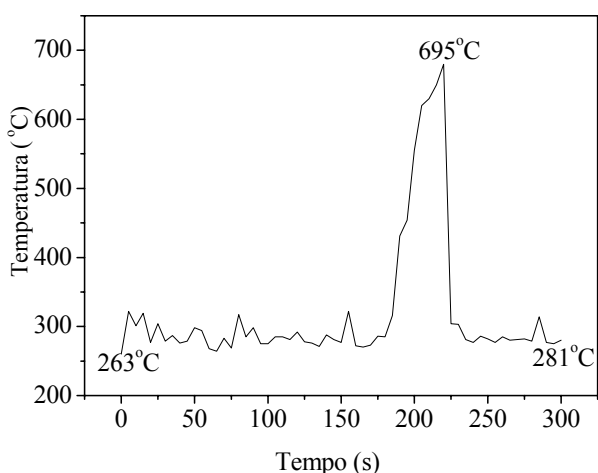


Figura 1. Temperatura em função do tempo reacional para o catalisador $ZnFe_2O_4$

A Figura 2, ilustra os difratogramas de raios X do catalisador $ZnFe_2O_4$. Pode-se observar a formação da fase do espínélio inverso $ZnFe_2O_4$ de acordo com a ficha padrão JCPDF 65-3111, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e traços da fase secundária ZnO , identificada mediante a ficha padrão JCPDF 79-2205. A presença da segunda fase ZnO pode ter sido consequência da baixa temperatura e tempo de chama de combustão alcançados de 695°C e 15,0 segundos, respectivamente, os quais podem não terem sido suficiente para completa formação da fase espínélio. Porém, a presença do ZnO pode atuar de forma benéfica como metal ativo promotor na reação catalítica.

Essa característica obtida nesse trabalho corrobora com os trabalhos reportados por Yang e Yang [33] quando sintetizaram $ZnFe_2O_4$ por método precursor, Hu et al. [34] quando estudaram aditivos para combustíveis e os efeitos do tratamento térmico sobre nanocristalino da ferrita de zinco por método de combustão e Sinthiya et al. [35] quando sintetizaram a $ZnFe_2O_4$ por método hidrotermal utilizando diferentes combustíveis. Portanto esses autores nos seus estudos também obtiveram ZnO como fase secundária do espínélio $ZnFe_2O_4$.

O tamanho de cristalito determinado a partir dos dados de DRX foi de 21 nm e cristalinidade de 51,51% confirmando a nanoscala do material sintetizado por reação de combustão. Esses resultados foram atribuídos, principalmente, a temperatura e tempo de chama da combustão os quais foram em 695 °C e 15,0 segundos, respectivamente. O resultado de tamanho de cristalito obtido na síntese por combustão do $ZnFe_2O_4$ está dentro do intervalo do tamanho cristalito de (7,23 – 46 nm) reportado por Li et al. [11] quando estudaram a $ZnFe_2O_4$ por método de combustão. Também Hu et al. [34] quando estudaram $ZnFe_2O_4$ sintetizada pelo obteram o tamanho de cristalito em entorno de (20,3 – 29,2 nm), a diferença nos valores pode estar em função do tipo de combustível utilizado, pois para este trabalho foi utilizado a ureia.

Ademais, o valor do tamanho do cristalito deste trabalho é menor comparado com o valor de 32 nm obtido pelos autores Bhatt et al. [36] quando estudaram o magnetismo de ferrita de zinco em temperatura ambiente sintetizado por um método moderno de oxalato de cerâmica e Tadjarodi et al. [37] quando sintetizaram a ferrita de zinco por método de micro-ondas. Portanto de acordo com o melhor resultado de tamanho de cristalito obtido neste trabalho o material foi mais nanocristalino pois está abaixo dos valores obtidos por outros autores e dentro do parâmetro de materiais nanocristalinos que é ($n \leq 100$ nm).

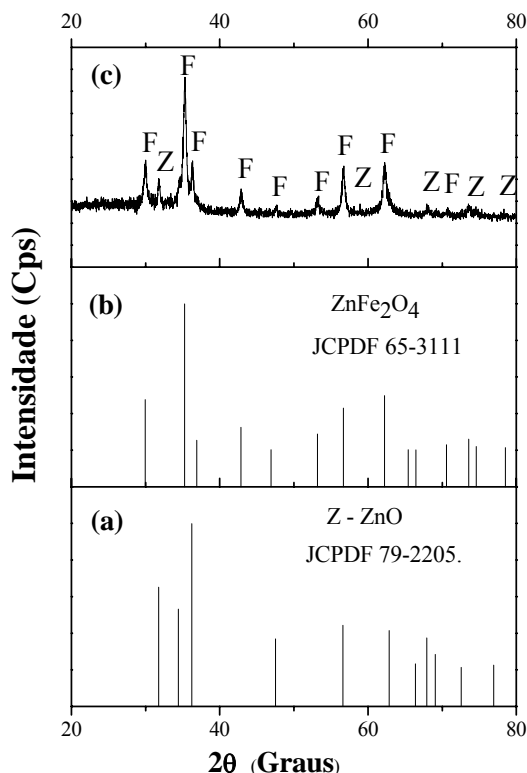


Figura 2. Difratogramas de raios X: (a) espectro padrão do ZnO , (b) espectro padrão do $ZnFe_2O_4$ e (c) espectro experimental do $ZnFe_2O_4$

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção/dessorção do catalisador $ZnFe_2O_4$. Segundo a classificação recomendada pela IUPAC, este comportamento de isoterma é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, cuja principal característica é a existência de uma histerese, e a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P0 [38]. Com relação ao ciclo de histerese, o sistema apresenta a curva classificada como H3, que é caracterizada por apresentar diferentes caminhos de evaporação e condensação entre os processos de adsorção e dessorção sofridos pelos materiais adsorventes [38,39].

Os valores da área superficial, tamanho e volume do poro obtidos nesse trabalho foram de $51 \text{ m}^2/\text{g}$, $2,492 \text{ nm}$ e $0,198 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. O valor de área superficial está próximo com o valor estimado para a síntese do $ZnFe_2O_4/TiO_2$ usado como fotocatalisador de luz visível por método de co-precipitação reportado por Xu et al. [40] que foi de $56,12 \text{ m}^2/\text{g}$. Ademais quando Lee et al. [28] estudaram o desempenho catalítico de $ZnFe_2O_4$ para desidrogenação oxidativa de n-buteno e 1,3-butadieno tiveram a área superficial em torno de $(8,66 - 31,3 \text{ m}^2/\text{g})$ bem menor comparado com o valor encontrado neste trabalho que foi melhor resultado e que esta área contribuiu nos melhores resultados catalíticos, pois é bem sabido que as características texturais das ferritas tem uma relação extremamente importante sobre as propriedades catalíticas.

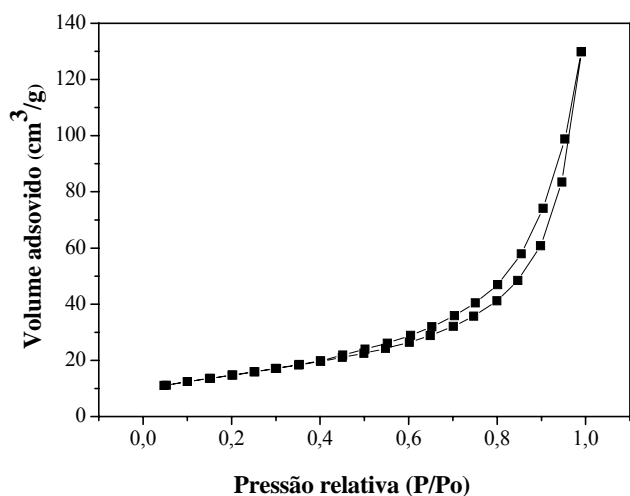


Figura 3. A isoterma de adsorção/dessorção da $ZnFe_2O_4$

A Figura 4 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, referente a $ZnFe_2O_4$. De acordo com o espectro, observa-se duas bandas de absorção aproximadamente em 1629 e 3439 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento do grupo - OH devido à água livre e/ou adsorvida. A banda 1386 cm^{-1} é atribuída a presença do íon NO_3^- provenientes dos nitratos metálicos. A banda 2909 cm^{-1} se refere a presença de CO_2 atmosférico. A banda 1059 cm^{-1} é atribuída ao grupo (C=O) proveniente do agente complexante (ureia), cujo carbono está presente na forma de carbono residual.

De acordo com Srivastava et al. [41], ferritas apresentam frequentemente dois modos de vibração típicos nas bandas de aproximadamente 600 e 400 cm^{-1} , que são atribuídos aos íons M^{2+} tetraédricos e octaédricos. Da mesma forma, Deligoz et al. [42] e Melo et al. [43] propuseram que os íons bivalentes tetraédricos foram frequentemente observadas na faixa de $590-600 \text{ cm}^{-1}$, e espécies octaédricas perto da região de 400 cm^{-1} . Tadjarodi et al. [37] também observaram as bandas de vibração de espinelio nas frequências de 417 e 550 cm^{-1} . Portanto nesse trabalho pode-se observar mediante os espectros, que a banda ν_2 é a mais intensa que corresponde o sítio tetraédrico e a banda ν_1 menos intenso no sítio octaédrico, encontrando-se todas na região de 600 e 400 cm^{-1} .

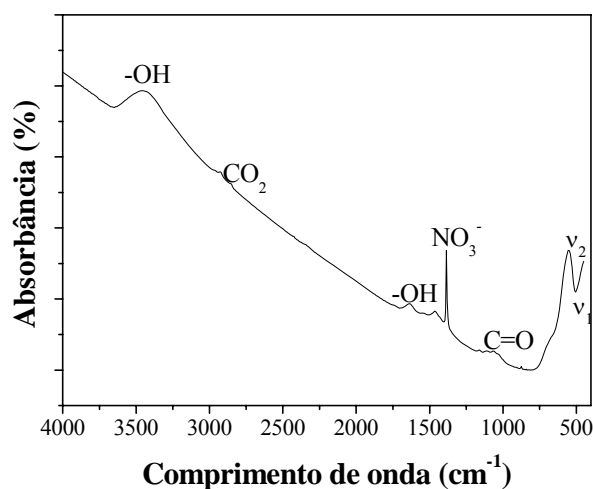


Figura 4. Espectros na região do infravermelho referente a $ZnFe_2O_4$

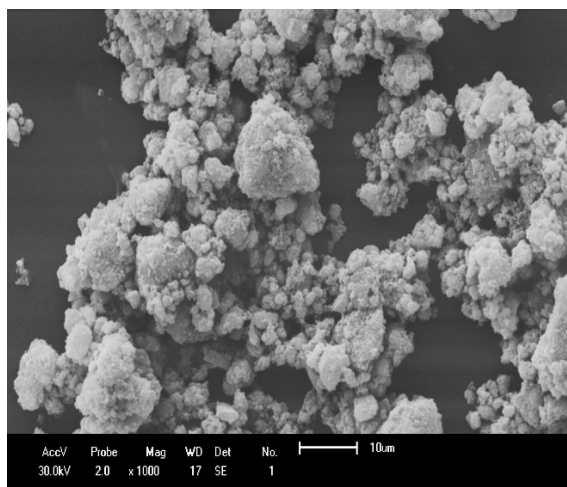
A Figura 5 ilustra as imagens de MEV do $ZnFe_2O_4$ sintetizado. Pode-se notar a presença de aglomerados irregulares no formato de novelos e apresentando uma larga faixa de tamanho, onde se pode observar aglomerados de tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$ como também aglomerados de tamanho superior a $10 \mu\text{m}$ (Figura 5a).

Mediante a Figura 5b, verifica-se que os aglomerados são constituídos por partículas pequenas (nanométricas) provavelmente muito porosas, interligadas por forças fracas, isto é notório pela área apresentada.

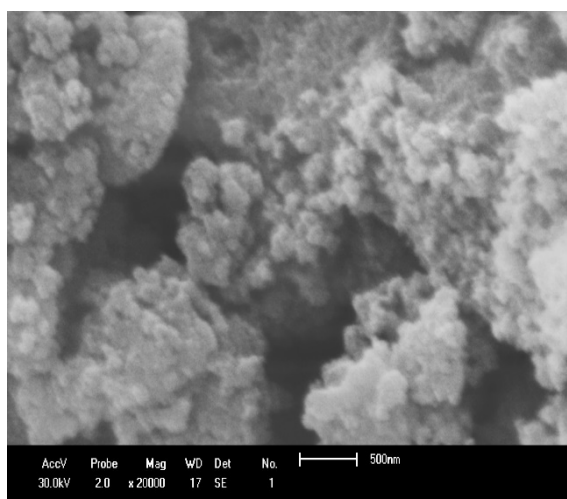
A Figura 6 ilustra o comportamento magnético do $ZnFe_2O_4$ determinado a partir da curva $M \times H$. Pode-se observar o comportamento típico de material ferrimagnético fraco para campo inferior a 250 G com tendência a um comportamento super-paramagnético fraco devido os baixos valores de magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) que foram $0,02807 \text{ emu/g}$ e 41 G , respectivamente. Esse comportamento foi observado por Pandey, Litterst e Baggio-Saitovitch [9], quando estudaram nanoferrita de zinco por método de citrato precursor. Essa constatação também foi observada por Xu et al. [40] quando avaliaram as propriedades magnéticas de $ZnFe_2O_4$ preparado por método de sol-gel. Para valores de campo superior a 250 G observou-se um comportamento paramagnético. O valor de

magnetização máxima foi 0,25 emu/g (material não saturou) para um campo de 14 kG.

superficial altamente aberta com mesoporos ordenados e sítios ativos que estão totalmente expostos resultando num elevado rendimento de biodiesel.



(a)



(b)

Figura 5. Imagens de MEV referentes ao ZnFe₂O₄

A Tabela 1 ilustra a conversão do biodiesel obtido por meio das reações de esterificação e transesterificação via rota metílica com uso do catalisador ZnFe₂O₄. Os resultados comprovam que o catalisador magnético foi efetivo para produzir biodiesel por meio de ambas as reações: esterificação e transesterificação via rota metílica. Comparando o desempenho catalítico da amostra nas duas reações, verificou-se o comportamento diferenciado. O ZnFe₂O₄ foi mais adequado como catalisador para reação de esterificação com média de conversão de (98,72 ± 0,90 %), quando comparada com a reação de transesterificação que se obteve a média de conversão de (66,95 ± 4,77 %). Este catalisador pode ser usado como catalisador eficiente para a esterificação de ácido graxo com metanol para a produção de biodiesel, devido às suas características como elevada área

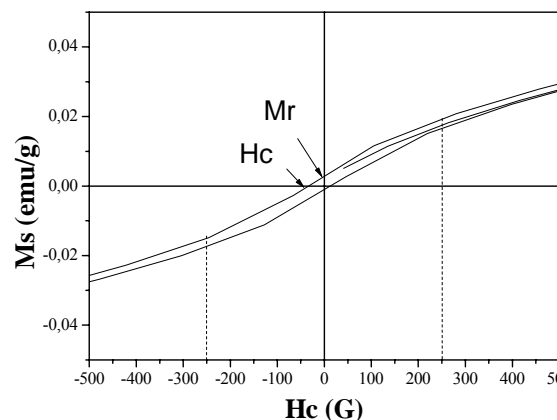
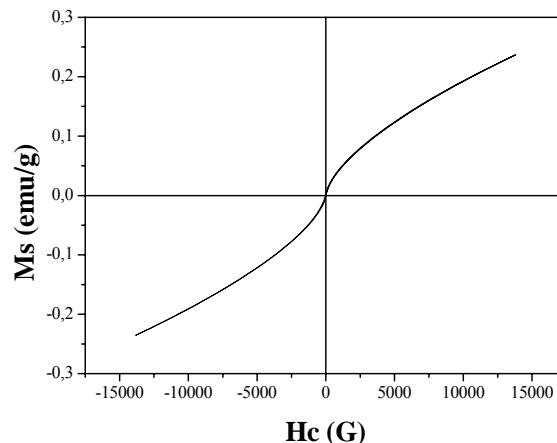


Figura 6. Curva de histerese M x H para o ZnFe₂O₄

Tabela 1. Conversão do biodiesel pela reação de esterificação e transesterificação rota metílica

Conversões em biodiesel	Esterificação (%)	Transesterificação (%)
I	97,68	68,09
II	99,27	71,05
III	99,22	61,72
Média ± desvio padrão	98,72± 0,90	66,95±4,77
Testes em branco	44,00	8,18

4. Conclusões

A síntese por combustão em bateladas 10 g foi eficiente para obtenção do ferroespínélio ZnFe₂O₄ com tamanho de cristalito 21 nm e área superficial 51 m²/g com traços da segunda fase ZnO. O ferroespínélio resultou em material com característica ferrimagnética fraca para valores de campo inferior a 250 G e característica paramagnética para valores de campo superior a 250 G com magnetização máxima de 0,25 emu/g. O catalisador magnético foi ativo para a reação de esterificação e transesterificação via rota metílica do óleo de

soja. Porém foi mais eficiente nas reações de esterificação com a conversão máxima de 99,27 % em biodiesel.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PNP/CAPEF, CNPq e ao MCTM pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Callister, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução*. 5ª Ed. Rio de Janeiro: LTC; 2002.
- [2] Fairweather, A., Roberts, F. F., Welch, A. J. E. *Ferrites*, Reports on Progress in Physics. The Physical Society, London, 15, 142, 1952.
- [3] Cullity, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 1ª ed. New York: Addison – Wesley; 1972.
- [4] Westrum, E. F., Grimes, D. M. Low temperature heat capacity and thermodynamic properties of zinc ferrite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3, 44-49, 1957.
- [5] Jeyadevan, B, Tohji, K, Nakatsuka, K. Structure-Analysis of coprecipitated ZnFe₂O₄ by extended X-Ray-Absorption fine-structure. *Journal of Applied Physics*, 76 (10), 6325-6327, 1994.
- [6] Hamdeh, H. H, Ho, J. C, Oliver, S. A, Willey, R. J, Oliveri, G. Magnetic-properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders. *Journal of Applied Physics*, 81 (4), 1851-1857, 1997.
- [7] Xu, Q, Feng, J, Li, L, Xiao, Q, Wang, J. Hollow ZnFe₂O₄/TiO₂ composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 641, 110-118, 2015.
- [8] Timopheev, A. A, Azevedo, A. M, Sobolev, N. A, Brachwitz, K, Lorenz, M, Ziese, M, Esquinazi, P, Grundmann, M. Magnetic anisotropy of epitaxial zinc ferrite thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 527, 273-277, 2013.
- [9] Pandey, B, Litterst, F. J, Baggio-Saitovitch, E. M. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 385, 412-417, 2015.
- [10] Jia, Z, Qin, Q, Liu, J, Shi, H, Zhang, X, Hu, R, Li, S, Zhu, R. The synthesis of hierarchical ZnFe₂O₄ architecture and their application for Cr (VI) adsorption removal from aqueous solution. *Superlattices and Microstructures*, 82, 174-187, 2015.
- [11] Li, J, Dickon H.L. Ng, Song, P, Song, Y, Kong, C. Bio-inspired synthesis and characterization of mesoporous ZnFe₂O₄ hollow fibers with enhancement of adsorption capacity for acid dye. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 290-298, 2015.
- [12] Arshak, K, Moore, E, Cunniffe, C, Nicholson, M, Arshak, A. Preparation and characterization of ZnFe₂O₄/ZnO polymer nanocomposite sensors for the detection of alcohol vapours. *Superlattices and Microstructures*, 42, 479-488, 2007.
- [13] Zhang, H, Zhai, C. X, Wu, J. B, Ma, X.Y, Yang, D.R. Cobalt ferrite nanorings: Ostwald ripening dictated synthesis and magnetic properties, *Chemical Communications*, 5648-5650, 2008.
- [14] Burghart F. J, Potzel, W, Kalvius, V. M. Magnetism of crystalline and nanostructured ZnFe₂O₄, *Physica B: Condensed Matter*, 289-290, 286-290, 2000.
- [15] Tung, L. D, Kolesnichenko, V, Caruntu, G, Caruntu, D, Remond, Y, Golub, V. O, O'Connor, C. J, Supino, L. Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite. *Physica B*, 319, 116-121, 2002.
- [16] Ebrahimi, S. A., Masoudpanah, S. M. Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 357, 77-81, 2014.
- [17] Li, L., Wang, R., Xiao Qiang, T., Long P. Structure and static magnetic properties of Ti-substituted NiZnCo ferrite thin films synthesized by the sol-gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 355, 306-308, 2014.
- [18] Mozaffari, M., Amighian, J., Darsheshdar, E. Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350, 19-22, 2014.
- [19] Karimi, Z., Mohammadifar, Y., Shokrollahi, H., Yousefi, GH, Karimi, L. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 361, 150-156, 2014.
- [20] Othaman, Z., Samavati, A., Doust, F. Y. Structural and magnetic properties of Co–Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*, 1058, 136-141, 2014.
- [21] Molazemi, M., Shokrollahi, H., Hashemi, B. The investigation of the compression and tension behavior of the cobalt ferrite magneto rheological fluids synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 346, 107-112, 2013.
- [22] Xia, A., Zuo, C., Chen, L., Jin, C. Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrite: Hydrothermal synthesis and their sintering properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 332, 186-191, 2013.
- [23] Hemeda, O. M., Mostafa, N. Y., Elkader, O. H., Ahmed, M. A. Solubility limits in Mn–Mg ferrites system under hydrothermal conditions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 364, 39-46, 2014.
- [24] Mahmoud, M. H., Elshahawy, A. M., Makhlof, S. A., Hamdeh, H.H. Mossbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 21-26, 2013.
- [25] Ding, C., Yin, W., Cao, L., Zeng, Y. Synthesis of manganese–zinc ferrite nanopowders prepared by a microwave-assisted auto-combustion method: Influence of sol–gel chemistry on microstructure.

- Materials Science in Semiconductor Processing, 23, 50-57, 2014.
- [26] Hajarpour, S., Raouf, A. H., Gheisari, KH. Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium–zinc soft ferrites synthesized by glycine–nitrate combustion process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 363, 21-25, 2014.
- [27] Costa, A. C. F. M., Kiminami, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, depositada em 25/01/2012b, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.
- [28] Lee, H, Jung, J. C, Kim, H, Chung, Y-M, Kim, T. J, Lee, S. J, Oh, S-H, Kim, Y. S, Song, I. K. Effect of pH in the preparation of ZnFe₂O₄ for oxidative dehydrogenation of n-butene to 1,3-butadiene: Correlation between catalytic performance and surface acidity of ZnFe₂O₄. *Catalysis Communications*, 9, 1137-1142, 2008.
- [29] Jain, S. R., Adiga, K.C., Verneker, V.P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and Flame*, 40, 71-79, 1981.
- [30] Costa, A. C. F. M., Morelli, M. R., Kiminami, R. H. G. A. Combustion synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing, USA*, 9, n.6, 347-352, 2002.
- [31] Kungl, H., Alexander, L. X-ray diffraction procedures. New York: John Wiley & Sons; 1962.
- [32] Reed J. S. Principles of Ceramic Processing. New York: John Wiley & Sons; 1988.
- [33] Yang, J. M, Yang, K. L. An optimal low-temperature tartrate precursor method for the synthesis of monophasic nanosized ZnFe₂O₄. *Journal Nanoparticle Research*, 11, 1739-1750, 2009.
- [34] Hu, P, Pan, D, Wang, X, J, Wang, J, Shen-gen Zhang, S, Alex A. Volinsky, A. A. Fuel additives and heat treatment effects on nanocrystalline zinc ferrite phase composition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 569–573, 2011.
- [35] Sinthiya, M. M, A, Ramamurthi, K, Mathuri, S, Manimozhi, T, Kumaresan, N, Margoni, M. M, Karthika, PC. Synthesis of zinc ferrite (ZnFeO₄) nanoparticles with different capping agents. *International Journal of ChemTech Research*, 7 (5), 2144-2149, 2015.
- [36] Bhatt, K. K, Niwate, Y. S, Garje, S. S, Kothari, D.C. Room temperature magnetism in zinc nano ferrite synthesized by a novel oxalate-ceramic method. *Materials Chemistry and Physics*, 161, 256-259, 2015.
- [37] Tadjarodi, A, Salehi, M, Imani, M. Innovative one pot synthesis method of the magnetic zinc ferrite nanoparticles with a superior adsorption performance. *Materials Letters*, 152, 57-59, 2015.
- [38] Sing, K. S. W, Everett, D. H, Haul, R. A. W, Moscou, L, Pierotti, R. A, J. Rouquerol, Siemieniewska, T. *Pure Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- [39] Korichi, S, Elias, A, Mefti, A, Bensmail, A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. *Applied Clay Science*, 59-60, 76-83, 2012.
- [40] Xu, Y, Liang, Y, Jiang, L, Wu, H, Zhao, H, Xue, D. Preparation and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanotubes. *Journal of Nanomaterials*, ID: 525967, 2011.
- [41] Srivastava, M, Ojha, A. K, Chaubey, S, Sharma, P. K, Pandey, A. C. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Science and Engineering B*, 175, 14-21, 2010
- [42] Deligöz, H, Baykal, A, Toprak, M.S, Tanrıverdi, E.E, Durmus, Z, Sözeri, H. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x=0.0, 0.2) nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 48, 646–654, 2013.
- [43] Melo, R. S, Silva, F. C, Moura, K. R. M, Menezes, A. S, Sinfrônio, F. S. M. Magnetic ferrites synthesized using the microwave-hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, 109-115, 2015.
- [44] Gross, A. F, Michael R. D, Kristen C. B, Erik K. R, Sarah H. T. Controlling magnetic coupling between cobalt nanoparticles through nanoscale confinement in hexagonal mesoporous silica. *Journal Physicals and Chemistry B*, 107, 5475-5482, 2003.
- [45] Petrovic, M. V, Bobic, J, Ursic, H, Banys, J, Stojanovic, B. The electrical properties of chemically obtained barium titanate improved by attrition milling. *Journal of Science and Technology*, 67, 267-272, 2013.