

## MICROEMULSIÓNS: UN AVANCE NA OBTENCIÓN DE FLUÍDOS MAGNÉTICOS

J.A. LOPEZ PEREZ\*, M.A. LOPEZ QUINTELA\*,  
J. MIRA\*\* e J. RIVAS\*\*

*\*Departamento de Química-Física*

*\*\*Departamento de Física Aplicada*

*Universidade de Santiago, E-15706 Santiago de Compostela*

### RESUMEN

Neste traballo preséntase unha vía alternativa e totalmente orixinal de síntese de nanopartículas para a preparación de fluidos magnéticos, con melloras respecto ós métodos tradicionais. Para elo, empréganse mezclas ternarias dun disolvente orgánico, un tensioactivo e unha disolución acuosa en forma de microemulsión, para sintetizar nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro. Estas nanopartículas, lavadas e cubertas con ácido oleico, son estabilizadas nun líquido portador, producindo un fluido magnético. Preséntanse medidas de difracción de raios-X, microscopía electrónica de transmisión e medidas de magnetización, tanto das partículas coma do líquido preparado.

**Verbas Clave:** Fluidos magnéticos, superparamagnetismo, microemulsións, nanotecnoloxías, partículas finas.

### ABSTRACT

In this work, an alternative and completely original route for the synthesis of magnetic fluids is presented. This method presents improve-

ments with respect to the traditional methods. For this purpose, ternary mixtures of organic solvent, surfactant and aqueous solution forming a microemulsion are used for the synthesis of magnetic iron oxide particles. These particles, washed and covered with oleic acid, are stabilized in a carrier liquid, producing a magnetic fluid. X-ray diffraction, transmission electron microscopy and magnetic measurements of the particles and the prepared liquid are reported.

**Key words:** Magnetic fluids, superparamagnetism, microemulsions, nanotechnologies, fine particles.

## INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

Un fluido magnético ou ferrofluido defínese coma unha dispersión *estable* de partículas magnéticas nun fluido portador (Rosensweig, 1985).

Os primeiros intentos de conseguir líquidos magnéticos remóntanse a 1779, cando Gowan Knight (Wilson, 1779), usando unha técnica que na súa base é semellante á de hoxe en día, probou a dispersar pequenos filamentos de ferro en auga. Despois de varias horas de mezcla conseguía unha suspensión de partículas magnéticas, pero a estabilidade non era real, e ás poucas horas os filamentos de ferro depositábanse no fondo dos envases. Esa estabilidade debido ó tamaño das partículas é precisamente un dos factores clave no éxito dun ferrofluido, que pasa necesariamente por unha produción óptima das partículas magnéticas. As atraccións gravitatoria e magnética aparecen coma o maior enemigo a vencer na consecución da estabilidade; é evidente logo, que unha produción de partículas magnéticas de calidade do menor tamaño posible será un factor de primordial. Así, os éxitos nas técnicas de preparación estiveron sempre vencellados ó éxito na produción de nanopartículas magnéticas. En 1932 Bitter producía un coloide para estudos magnéticos, que consistía nunha suspensión coloidal de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en auga. O tamaño de partícula era xa de 100 nanómetros. Os refinamentos posteriores, acadados por Elmore en 1938 e Craik e Griffiths en 1958 (con suspensión de partículas con tamaños de 20 nanómetros), pese a supoñer un avance, non xeneraban sistemas totalmente estables, debido á falta de control sobre a homoxeneidade de tamaño e á presenza de partículas aínda demasiado grandes.

O revulsivo definitivo no éxito da consecución dos primeiros fluidos magnéticos veu a mediados dos anos 60. Nesas datas a NASA (axencia espacial norteamericana) tiña gran interese e necesidade de conseguir un controlador de fluxo de combustible nas condicións de ingravidez do

espacio, o que conseguiu Papell (Papell, 1963; Papell, 1965), cun ferrofluido estable de partículas de ferrita nun líquido aislante eléctrico. Os posteriores avances, tanto no resto da década do 60 coma principios dos 70 estiveron ligados á NASA: por exemplo Moskowitz e Ezekiel en 1975 acadaban un ferrofluido estable empregado en selos rotatorios de cápsulas espaciais, que soportaban presións altísimas incluso a réximes de 100.000 revolucións por minuto, superando amplamente as prestacións dos selos anteriores, que tiñan o seu límite de funcionamento en 300 revolucións por minuto.

Paralelamente ós éxitos de aplicacións da NASA a investigación proseguiu (Shepherd et al., 1970; Shepherd e Popplewell, 1971), e prosegue, encamiñada a garantir a estabilidade e calidade dos fluidos magnéticos, xa que, aínda que a estabilidade é notable a campo magnético nulo, a aplicación de campos magnéticos altos crea problemas, debido ás interaccións magnéticas entre partículas (Popplewell et al., 1976).

## APLICACIÓNS

Aparte do interese puramente físico, as aplicacións destes novos materiais creados en laboratorio son extraordinarias e innumerables (Odenbach, 1993; Raj et al., 1995). Ademais da utilidade inicial encontrada pola NASA para controlar a fluidez do combustible baixo condicións de ingravidez no espacio, a nivel industrial o uso máis común dos ferrofluidos é en unións sustentadas magnéticamente, que non son máis que aneis de líquidos magnéticos mantidos polo campo magnético dun imán permanente anular. Como moitos destes ferrofluidos usan aceites coma portador, asegúrase ó mesmo tempo un papel lubricante e garátese a ausencia de desgaste destas unións (só existe rozamento co líquido). Tamén, ó adaptárense perfectamente ó eixo, aseguran unha estanqueidade óptima, impermeable incluso ó paso de gases, por eso é común a súa presenza en discos de ordenador e no deseño de robots de fabricación de circuitos integrados en salas brancas de clase 10 (menos de 10 partículas de 1.1 micras por metro cúbico).

As súas propiedades “líquidas” permiten tamén o seu uso en altavoces de bobina móvil, onde as unións de ferrofluidos teñen a ventaxa de absorber cortas vibracións parásitas permitindo alisar a resposta en frecuencia; ou ben coma detectores de campo magnético ou moduladores de luz, e incluso detectores hipersensibles de inclinación de todo tipo de estruturas mecánicas, controles de aceleración e frenado de brazos mecánicos, control de posición de robots, etc. O fundamento destas últimas aplicacións radica no feito de que o ferrofluido é un material

deformable que coa súa presenza modifica a inducción dunha bobina eléctrica: inicialmente o ferrofluido está distribuído regularmente ó longo dun imán permanente e das súas bobinas, situadas nos extremos do imán, que así posúen a mesma inductancia. Por efecto dunha inclinación ou unha aceleración o líquido defórmasse, os valores das autoinduccions das bobinas serán distintas e o valor da inclinación ou aceleración deduciránse das diferencias entre inductancias.

Por último, unha recentísima e interesantísima aplicación encóntrase no campo da biofísica e biomedicina, camiño aberto trala obtención en 1986 dun ferrofluido isotónico (de acidez e salinidade idénticas as do suero sanguíneo) e estable (Bacri et al., 1986). Isto permitiría a introducción de graos magnéticos en suspensión nunha solución sanguínea ou nun suero fisiolóxico, e, por control magnético, facelos chegar ó lugar desexado. Os ferrofluidos poderían usarse entón nas técnicas de formación de imaxes en medicina vascular e para transportar medicamentos. En tratamentos anticáncer esto ten un especial interés. Tense comprobado que as células cancerosas fixan partículas de óxido de ferro. Deste xeito poderíase localizar e logo atacar as células enfermas mediante unha radioterapia suave: as partículas magnéticas absorben fortemente os raios-X producindo un quencemento local capaz de destruír estas células. Neste mesmo eido, é perfectamente viable dirixir con éxito certas drogas anticáncer, ligadas a ferrofluidos, cara as zonas onde se atopan os tumores coa axuda de campos magnéticos (Luble et al., 1986).

## MICROEMULSIÓNS

### Xeneralidades

Como é ben sabido, as mezclas de auga con líquidos orgánicos son, polo xeral, inmiscuíbles. Nembargantes, a adición dun tensioactivo axeitado pode facer que unha delas se disperse homoxéneamente na outra (Degiorgio e Corti, 1985).

Os tensioactivos son moléculas que presentan dúas partes claramente diferenciadas, unha parte polar (cabeza hidrófila) e outra non polar (cola hidrófoba), que xeralmente é unha cadea alifática (figura 1). Un exemplo claro de tensioactivos son os xabóns. Estes sistemas tricompoñentes (auga, composto orgánico, tensioactivo) poden formar toda unha serie de estruturas máis ou menos complexas (cristais líquidos, xeles, emulsions, micelas, microemulsions, etc.) dependendo da composición e dando lugar a sistemas mono- bi- ou trifásicos dependendo das condicións experimentais (Nagy e Claerbont, 1991).

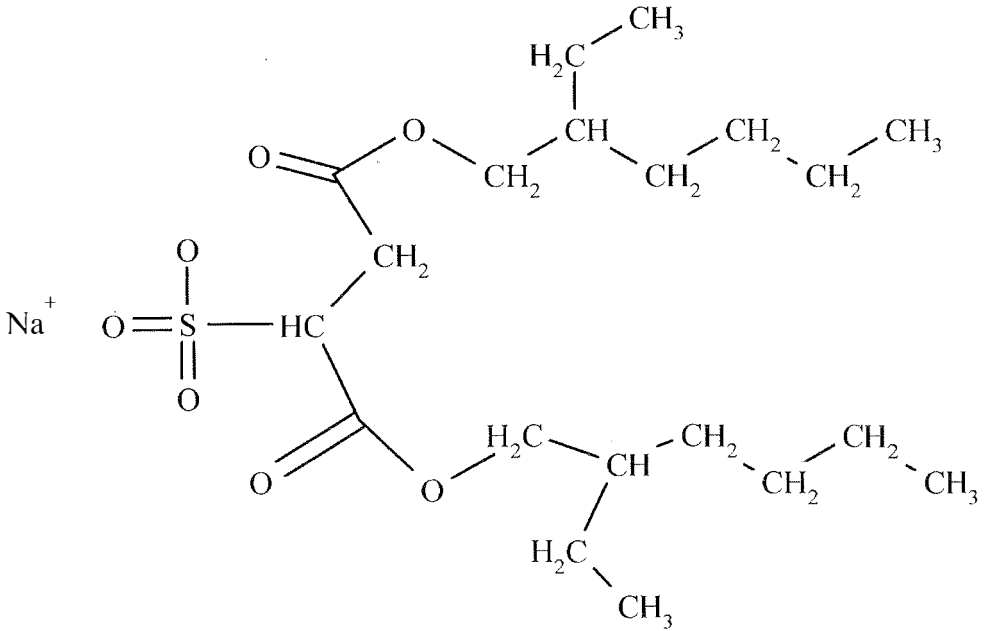


Figura 1: Tensioactivo AOT usado na preparación de microemulsións. Obsérvase unha cabeza polar (grupo sulfocinato) e dúas redes alifáticas apolares ou hidrófobas.

Neste caso concreto interesáremonos polas microemulsións. Pode definirse unha microemulsión como toda aquela dispersión transparente, termodinamicamente estable e isotrópica de dúas sustancias inmiscuibles, estabilizadas por un tensioactivo. Nunha microemulsión as estruturas presentes na mesma posúen un tamaño entre 2 e 60 nm, inferiores polo tanto ás estruturas das emulsións, de ahí o seu nome. Pero ésta non é a única diferenza coas emulsións; outra característica esencial é a súa estabilidade. As emulsións, ó contrario que as microemulsións, son inestables e co paso do tempo tenden a producir a separación das súas componentes (Chen, e Rajagopal, 1990).

### Síntese de partículas

Para a produción de partículas magnéticas, que é o caso que nos ocupa, o noso interés centrouse no uso de microemulsións W/O, ou o que é o mesmo, de auga en aceite. Este tipo de microemulsións caracterízase por presentar nanogotas de auga no seo dun líquido orgánico; estas nanogotas encóntranse rodeadas por unha monocapa de tensioactivo que

actúa de barreira de separación entre os dous líquidos. Empregando esas nanogotas coma reactores pódese chegar a controlar o tamaño das partículas que se queren preparar, deste xeito podemos conseguir unhas partículas de tamaño axeitado ás nosas necesidades (López Quintela e Rivas, 1993). Este innovador método está sendo investigado polo noso Grupo da Universidade de Santiago de Compostela dende finais da década dos 80, con grandes aplicacións tecnolóxicas, recollidas en diversas patentes (López Quintela, Rivas e Quibén, 1989; Idem, 1991; idem, 1991b).

Na síntese de partículas de óxidos magnéticos de ferro (magnetita ou maghemita), necesarias para a preparación de fluídos magnéticos, o que se fixo foi preparar unha microemulsión con sales de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  en proporción axeitada dentro da disolución acuosa, é dicir, dentro das nanogotas e, mediante o uso de outra microemulsión ou burbulleando amoníaco, producir a precipitación de esas sales dentro dos nanoreactores dando lugar a partículas de óxido magnético de ferro de tamaño controlado (Mira et al, 1996) (figura 2).

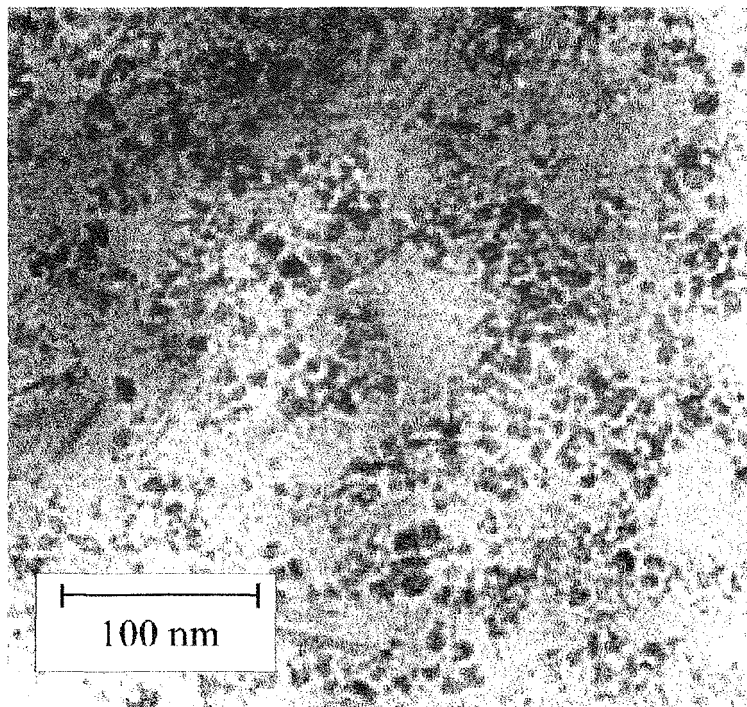


Figura 2: Fotografía, obtida por microscopía electrónica de transmisión, das partículas de óxido de ferro sintetizadas para a obtención do ferrofluido.

## ÓXIDOS MAGNÉTICOS DE FERRO. EFECTOS DE TAMAÑO

A magnetita é un dos óxidos magnéticos máis habituais na preparación de ferrofluidos. A súa fórmula química é  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  onde un dos ferros ten valencia 2+ e os outros dous 3+. Existen dous tipos de ocros onde se van situar os ións de ferro na rede cristalina da magnetita. Por unha banda están os ocros octaédricos onde se sitúan os ións de  $\text{Fe}^{2+}$  e a metade dos ións de  $\text{Fe}^{3+}$  (figura 3). Esta estrutura coñécese como de espinela inversa e ten xeometría cúbica. A espinela normal é aquela na que un mesmo tipo de ións ocupa un mesmo tipo de ocro (Herpin, 1968).

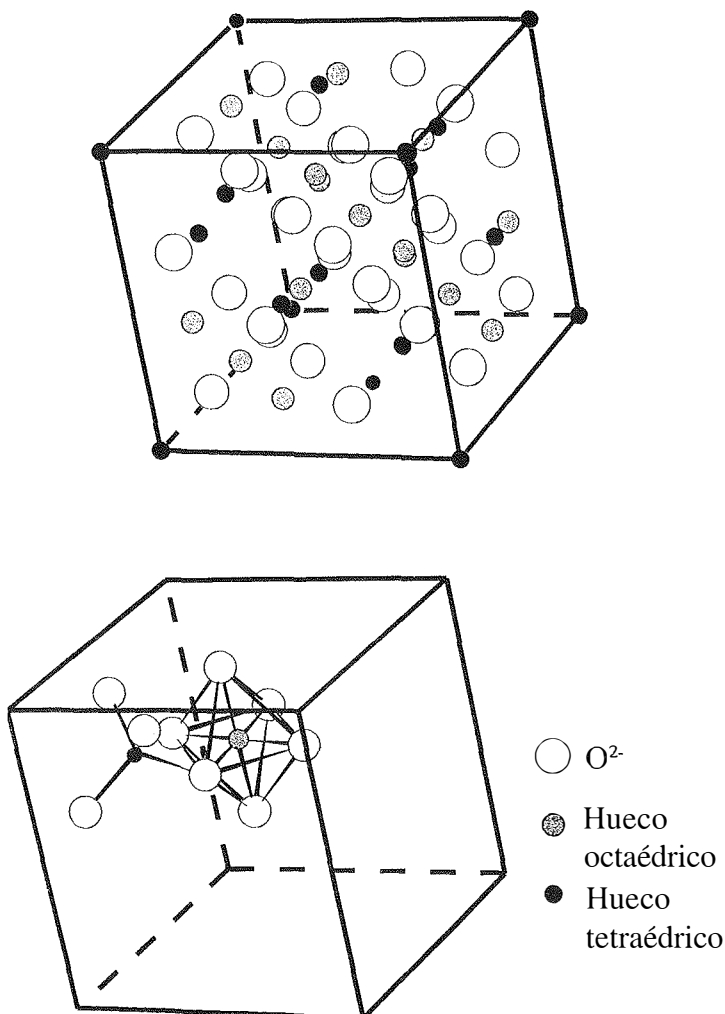


Figura 3: Estructura espinela, característica dos óxidos de ferro usados neste traballo, distinguindo entre os diferentes tipos de ocros na rede cristalina.

A oxidación da magnetita produce maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que tamén é un óxido de ferro magnético, e presenta a mesma estrutura que a magnetita pero con algúns dos seus ocos sen ocupar. Os espectros de difracción de raios-X, característicos de cada estrutura cristalina van a ser moi similares nos dous casos. Neste caso ademáis, a dimensión reducida das partículas que obtemos conleva un ancheamento dos picos dos espectros (figura 4), o que esixe un axuste moi cuidadoso. Dese axuste tamén se pode extraer o tamaño da partícula obtida. No noso caso a coincidencia dos valores calculados con aqueles obtidos de microscopía de transmisión electrónica é notable, sendo de 6.9 nanómetros no primeiro caso e 7.0 no segundo.

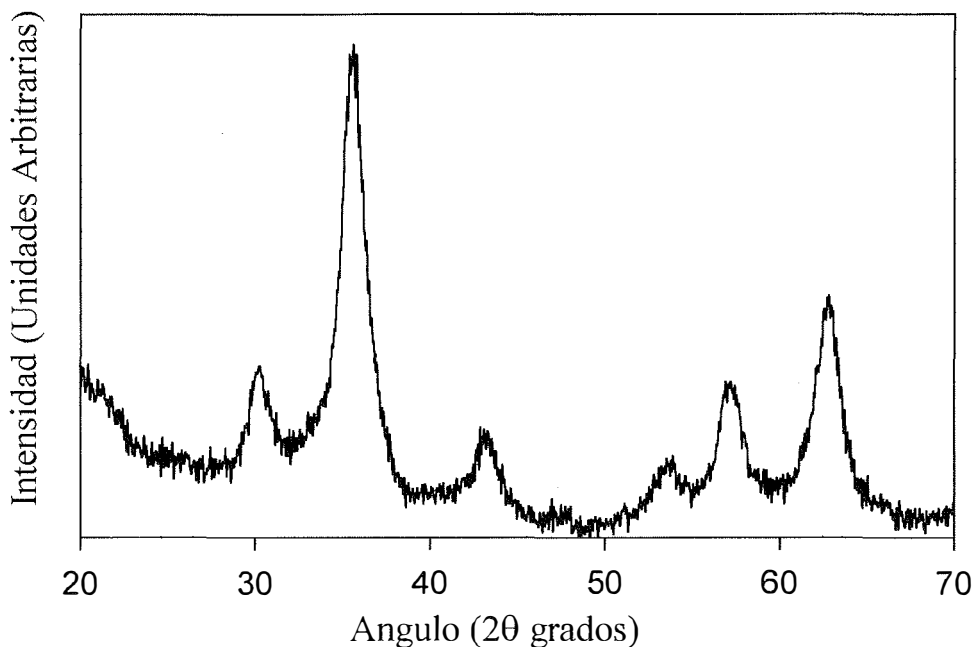


Figura 4: Patrón de difracción de raios-X das partículas obtidas por microemulsión. O ancheamento dos picos é unha característica típica dos patróns de cristais de dimensións reducidas.

Magnéticamente ámbolos dous compostos son ferrimagnéticos, é dicir, os momentos magnéticos dos ións de ferro acóplanse uns ós outros de xeito antiparalelo. Dependendo do tipo de oco que ocupen o sentido do momento magnético é un ou o contrario; ó haber máis ións nun tipo de oco que no outro aparece un momento magnético neto na sustancia. A temperatura ambiente a magnetización de saturación da magnetita é de 92 emu/g e na maghemita de 70 emu/g.

Cando o tamaño dunha sustancia se fai cada vez máis pequeno as propiedades magnéticas tamén varían. Así, se o tamaño alcanza un certo valor crítico unha sustancia pode chegar ó chamado estado superparamagnético (Bean e Livingston, 1959; Jacobs e Bean, 1963).

O superparamagnetismo é un fenómeno polo que, aínda que os momentos dos ións se encontran acoplados entre sí, a enerxía térmica é o suficientemente alta para que o momento magnético global da partícula estea fluctuando. Este estado magnético caracterízase por non poseer campo coercitivo (figura 5) ó igual que os compostos paramagnéticos (sen orde magnética entre os ións). Nembargantes, a diferenza dos mesmos, o momento que se mide non vai a ser o individual de cada ion, senón o de cada partícula (que é moito maior), de aí o seu nome.

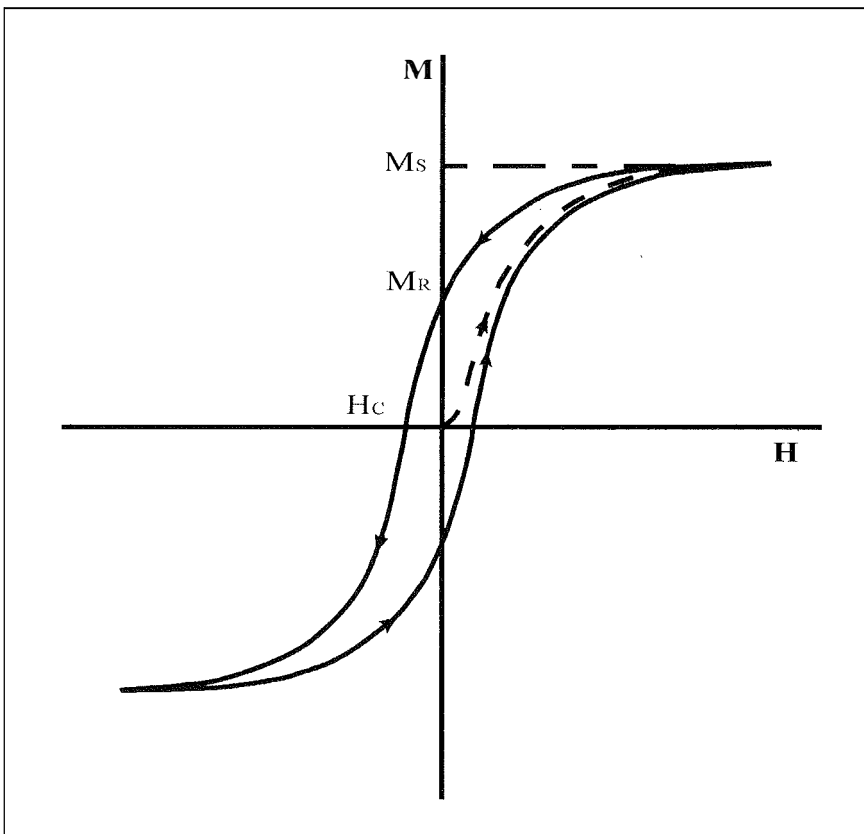


Figura 5: Ciclo de histérese magnético (magnetización, M, fronte a campo magnético, H) dun material magnético.  $M_S$ : magnetización de saturación (magnetización máxima) do material;  $M_R$ : magnetización remanente (magnetización a campo nulo);  $H_C$ : campo coercitivo (campo para o cal a magnetización é nula).

Do mesmo xeito que nos compostos paramagnéticos, a curva de magnetización segue a chamada lei de Langevin (Langevin, 1905)

$$M = M_s L(\alpha) = M_s \left( \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (1)$$

onde  $\alpha$  é a relación  $\mu H/(k_B T)$ ,  $\mu$  é o momento da partícula,  $\mu = M_s V$ ,  $H$  o campo magnético aplicado,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $M_s$  a magnetización de saturación do material a esa temperatura e  $V$  volume da partícula. En 1949 Néel apuntou a posibilidade de que se unha partícula magnética era o suficientemente pequena as fluctuacións térmicas podían provocar unha rotación browniana da súa magnetización. Dos seus estudos, e dos de Stoner e Wohlfarth en 1948, pódese concluir que unha partícula presenta superparamagnetismo cando a relación entre a súa enerxía magnética e a enerxía térmica é inferior a 25, é dicir, cando

$$KV < 25 k_B T \quad (2)$$

donde  $K$  é a constante de anisotropía do material.

Desta mesma ecuación, e igualando os dous termos, pódese chegar a coñecer a temperatura de bloqueo, que é aquela na que a frecuencia das fluctuacións do momento da partícula se iguala ó tempo de medida. Nese momento a enerxía térmica non pode compensar a enerxía magnética do material, polo tanto, por debaixo desa temperatura o material presentará diferentes valores de magnetización dependendo da súa historia magnetotérmica (figura 6). Tamén, a temperaturas inferiores á de bloqueo, o material presenta campo coercitivo, é dicir, aínda a campo magnético nulo o material está magnetizado (véxase figura 5).

## FLUÍDO MAGNÉTICO

Unha vez obtidas as partículas magnéticas o último paso é conseguir unha dispersión coloidal estable. Tal estabilidade conséguese ó lograr que as forzas de repulsión entre partículas sexan maiores que as de atracción; éstas son de varios tipos (Rosensweig, 1985):

a) Enerxía térmica, proporcional á temperatura, e que permite que as partículas estén movéndose aleatoriamente no seo do líquido, evitando que se agreguen e se desestabilice o coloide.

b) A gravitatoria, que fará que canto maior sexa unha partícula menor

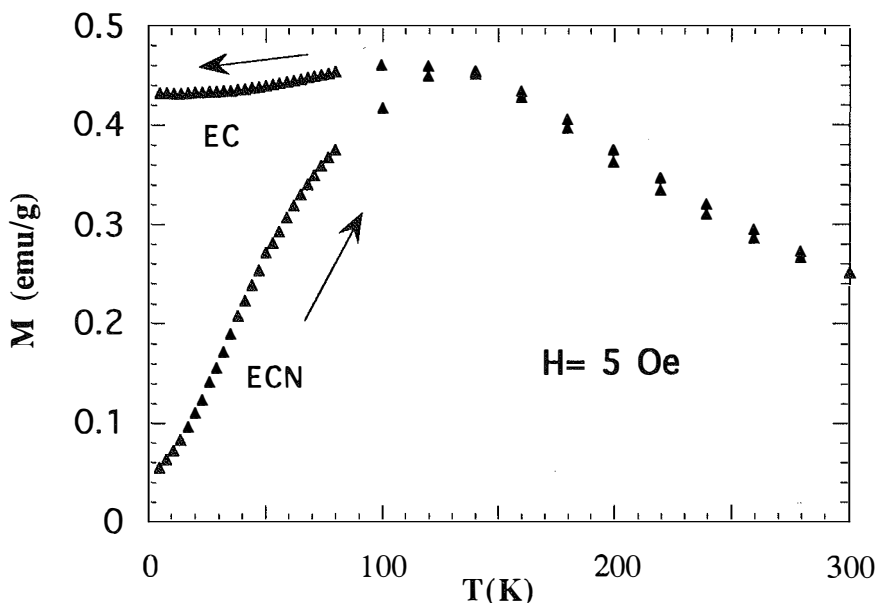


Figura 6: Magnetización dun óxido de ferro magnético, medida a un campo magnético de 5 Oersted, comenzando a baixa temperatura tras o enfriamento do material a campo nulo (ECN). Unha vez alcanzada a temperatura máis alta, enfríase o material baixo campo magnético de medida, medindo ó mesmo tempo (EC). O punto de unión de ámbalas dúas magnetizacións define a temperatura de bloqueo,  $T_b$ .

sexa a súa estabilidade no líquido portador. Existen límites superiores de tamaño de partícula, por riba dos cales non é posible obter un coloide estable. Para o caso de partículas de maghemita ou magnetita ese tamaño é do orden de 12 nanómetros, que co presente método non se alcanza (o tamaño obtido é de 7 nanómetros).

c) A enerxía magnética. Posto que as partículas posúen un momento magnético vai existir unha forza que tenderá a unilas, facendo que as mesmas floculen e o coloide perda a súa estabilidade.

d) Forzas de interacción atractiva de tipo Van der Waals.

Polo visto ata aquí soamente a axitación térmica é un pequeno tamaño de partícula contribúen á non agregación entre as partículas e, polo tanto, á estabilidade do coloide. Nembargantes existen dúas maneiras máis de manter estables as partículas no líquido: i) por unha banda adou absorbendo tensioactivos ou polímeros nas paredes das partículas de xeito que estas moléculas, ó chocar as partículas entre sí, actúen coma unha especie de colchón, evitando que as mesmas se agreguen. E o que

se denomina estabilización estérica (Upahyay, 1994); ii) pola outra pódese cargar eléctricamente a superficie das partículas, de xeito que ó ter todas a mesma carga superficial, sexa negativa ou positiva, existan unhas forzas de repulsión electrostática que manteñan o coloide estable. E o que se denomina estabilización por carga ou electrostática (Massart, 1981). Este último tipo de fluidos magnéticos obtéñense en auga, mentres que os anteriores tanto en auga coma en líquidos orgánicos.

Na nosa investigación de preparación de fluidos magnéticos con partículas obtidas en microemulsións optamos por usar estabilización estérica, absorbendo ácido oleico na superficie das partículas e dispersándoas posteriormente en tolueno.

No que respecta ás propiedades magnéticas destes fluidos, o feito de ser posibles as rotacións das partículas magnéticas no líquido fai que presenten superparamagnetismo. Incluso no caso de que as partículas dispersas no seu seo non presenten superparamagnetismo intrínsecamente, debido ó movemento browniano éstas poder rotar libremente. Quere esto dicir que no fluido magnético obtido prodúcese un comportamento superparamagnético global (figura 7) resultado da superposición de dous

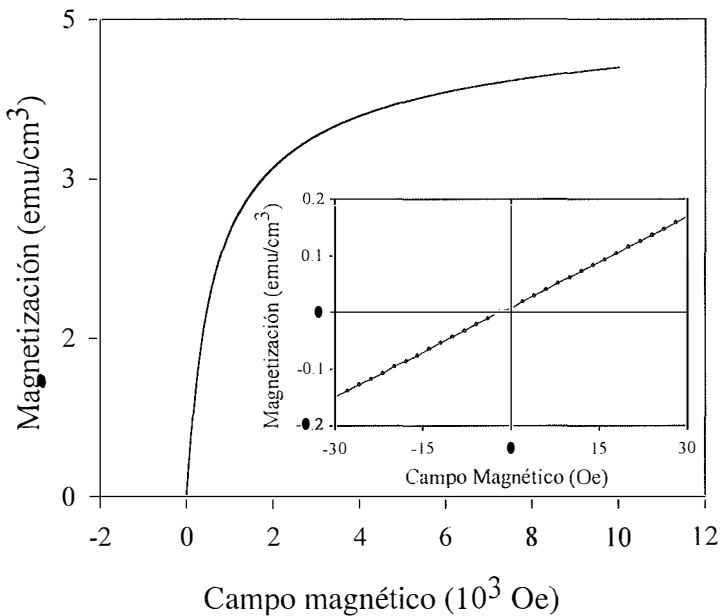


Figura 7: Magnetización fronte a campo magnético, obtida a temperatura ambiente, do fluido magnético final. O comportamento mostrado corresponde ó dun material superparamagnético. Figura interior: detalle a baixos campos, que pon de manifesto a ausencia de campo coercitivo.

tipos de superparamagnetismo: de tipo Néel (magnético) e de tipo Brown (Brown, 1959). A partir destes resultados e facendo aproximacións sobre a lei de Langevin (ecuación 1) pódese calcular o tamaño medio das partículas magnéticas no fluido (Chantrell et al., 1978; López Pérez et al., 1996), obtendo un excelente acordo cos tamaños observados por microscopía electrónica de transmisión (figura 8).

### CONCLUSIÓNS

Neste traballo investigábase por primeira vez a posibilidade do uso de partículas obtidas polo método de microemulsión para a obtención de fluidos magnéticos. Demóstrase a viabilidade do procedemento coa

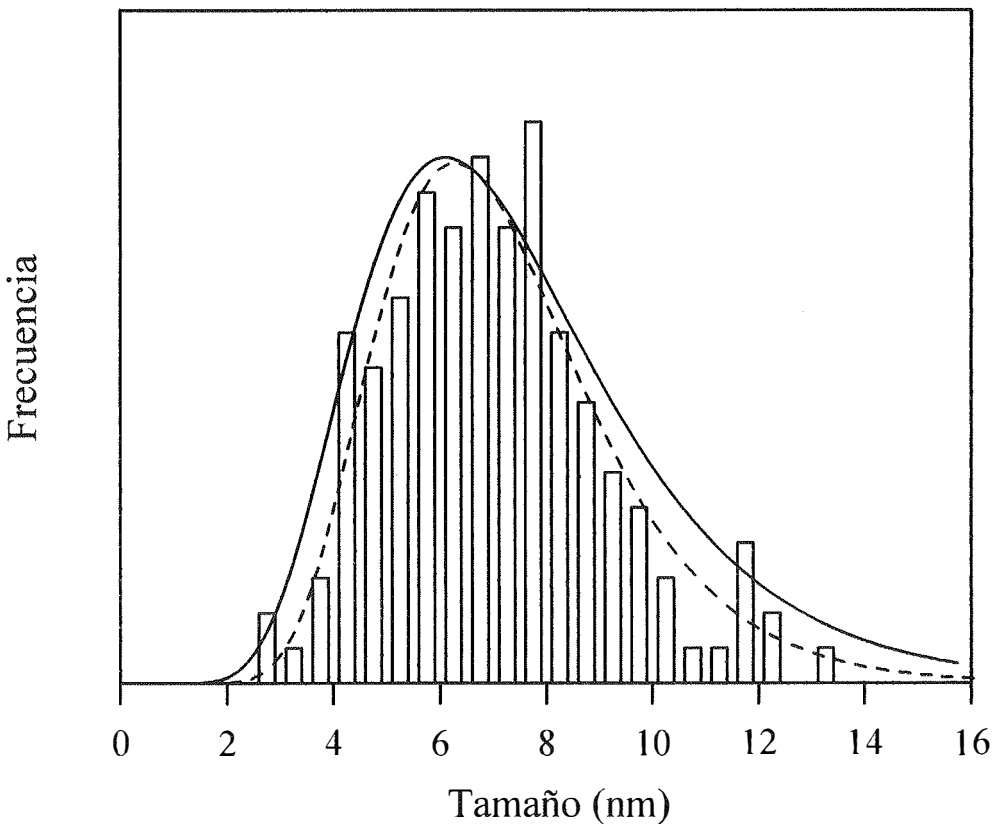


Figura 8: Distribución de tamaños de partícula no fluido magnético obtida por microscopía electrónica de trasmisión, comparada cunha distribución log-normal (linea continua), calculada a partir de axustes de medidas de magnetización fronte a campo. A linea discontinua define o axuste da distribución real de tamaños a unha distribución log-normal. Nótese o excelente acordo entre as distribucións calculada e real.

aplicación do método de microemulsión patentado polo noso grupo (López Quintela e Rivas; 1992) para a obtención dun fluido magnético de óxidos de ferro.

As melloras con respecto ós métodos tradicionais radican sobre todo no exhaustivo control de tamaño permitido, que permite variar a vontade, dende 2 ata 10 nanómetros, o diámetro das partículas a dispersar no líquido portador. Por outra banda, a xeometría esférica dos nanoreactores conleva non só un control do tamaño, senón tamén un control sobre a forma das partículas obtidas. Ademáis, a presenza dun surfactante no método de microemulsión, proporciona un medio de estabilización estérica que surxe naturalmente do proceso, o que supón unha innovación notable sobre os métodos tradicionais, que necesitan coma paso adicional a introducción dun tensioactivo que estabilice o fluido magnético final.

## BIBLIOGRAFIA

- BACRI, J. C., PERZYNSKI, R., SALIN, D., CABUIL, V., MASSART, R., PONS, J. N. e ROGER, J., 1986. "Biophysical effects of steady magnetic fields", Springer-Verlag, Berlin.
- BEAN, C. P. e LIVINGSTON, J. D., 1959. *J. Appl. Phys.* 30, 1205
- BITTER, F., 1932. *Physical Review* 41, 507
- BROWN, W. F., 1959. *J. Appl. Phys.* 30, 1305
- CHANTRELL, R. W., POPPLEWELL, J. e CHARLES, S. W., 1978. *IEEE Trans. Magn.* 14, 975.
- CHEN, S. H. e RAJAGOPAL, R., 1990. "Micelles, solutions and microemulsions: structure, dynamics and statistical thermodynamics", Springer-Verlag, Nova York.
- CRAIK, D. J. e GRIFFITHS, P. M., 1958. *Brit. J. Appl. Phys.* 9, 276
- DEGIORGIO, V. e CORTI, M., 1985. "Physics of amphiphilic micelles, vesicles and microemulsions", North Holland, Amsterdam.
- ELMORE, W. C., 1938. *Physical Review* 54, 309
- HERPIN, A. 1968. "Theorie du magnetisme", Cap. 21. Presses Universitaires de Grenoble
- JACOBS, I. S., e BEAN, C. P., 1963. "Magnetism", Cap. 6, Vol. 3, Editado por G. T. Rado e H. Suhl, Academic Press, Nova York.
- LANGEVIN, P., 1905. *Ann. Chim. Phys.* 5, 70
- LOPEZ PEREZ, J. A., LOPEZ QUINTELA, M. A., MIRA, J. e RIVAS, J., 1996. *IEEE Trans. Magn.* (en prensa)
- LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J. e QUIBEN, J., 1989. "Procedimiento para la obtención de partículas magnéticas de Nd-Fe-B de diferentes tamaños", Patente española nº 2009404.
- LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J. E QUIBEN, J., 1991. Patente USA nº 4983217.
- LOPEZ QUINTELA, M. A., RIVAS, J. e QUIBEN, J., 1991 b. "Procedimiento para la obtención de partículas magnéticas de tamaño ultrafino", Patente española nº 9102248.
- LOPEZ QUINTELA, M. A. e RIVAS, J., 1992. "Procedimiento para el recubrimiento de partículas magnéticas para la obtención de fluidos magnéticos estables", Patente española nº 9201984.
- LOPEZ QUINTELA, M. A. e RIVAS, J., 1993. *J. Colloid and Interf. Sci.* 93, 1.
- LUBLE, A. S. et al., 1996. *Cancer Research* 56, 4686
- MASSART, R., 1981. *IEEE Trans. Magn.* 17, 1247
- MIRA, J., LOPEZ PEREZ, J. A., LOPEZ QUINTELA, M. A. e RIVAS, J., 1996. *Mat. Sci. Forum* (en prensa)
- MOSKOWITZ, R. e EZEKIEL, D., 1975. *Instruments and Control Systems*, 1.
- NAGY, J. B. e CLAERBONT, J., 1991. "Surfactants in solution", Plenum Press, Nova York.
- NEEL, L., 1949. *Compt. rend. acad. sci.* 228, 664; *Ann. géophys.* 5, 99
- ODENBACH, S., 1993. *Advances in Col. and Interf. Sci.* 46, 263
- PAPELL, S. S., 1963, *Space Daily*, 211
- PAPELL, S. S., 1965, Patente USA nº 3215572
- POPPELWELL, J., CHARLES, S. W. e HOON, S. R., 1976. *IEE Conf. Publication*, 142; *Adv. Mag. Mat.*, 13

RAJ, K., MOSKOVITZ, R., CASCIARI, R., 1995. *Journal of Magn. and Magn. Mater.* 149, 174.

ROSENSWEIG, R. E., 1985. "Ferrodynamics", Cambridge University Press.

SHEPHERD, P. G., POPPLEWELL, J. e CHARLES, S. W., 1970. *J. Phys. D* 3, 1985.

SHEPHERD, P. G. e POPPLEWELL, J., 1971. *Phil. Mag.* 23, 239.

STONER, E. C. e WOHLFARTH, E. P., 1948. *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 240, 599

UPAHYAY, R. V., DAVIES, K. J., WELLS, S. e CHARLES, S. W., 1994. *J. Magn. and Magn. Mater.* 132, 249.

WILSON, B., 1779. "Philosophical transactions account of Dr. Knight's method of making artificial lodestone", p. 480.