

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200011>

Obtenção da fase perovskita via microemulsão

Obtention of the fase perovskite via microemulsion

Leandro Fernandes^I; Miguel Jafellicci Junior^I; Ricardo Henrique Moreton Godoi^{II}; Henrique Emílio Zorel Junior^{III}

^IDepartamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

^{II}Chemistry Department Universiteitsplein - University of Antwerp, 1 - B-2610 Wilrijk-Antwerp - Belgium - Room B2.36

^{III}Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 4801-970 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

Pequenas partículas de fase perovskita de BaMnO₃ foram preparadas por dois métodos: a rota da coprecipitação convencional (RCC) e o método convencional de microemulsão (MCM). As técnicas instrumentais utilizadas para caracterizar as amostras foram: microscopia eletrônica de varredura (SEM), difratometria de raios X (XRD), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A síntese de materiais em sistemas coloidais auto-organizados tem por objetivo aumentar a homogeneidade de tamanho e forma das partículas. Nos últimos anos aumentou a busca por materiais mais uniformes visando o aperfeiçoamento da microestrutura. A rota de microemulsão é um método alternativo para a síntese de materiais porque permite o controle da relação entre as concentrações de água e do tensoativo, (w), o qual controla o tamanho das gotículas de microemulsão denominadas microreatores. Perovskita pura obtida de microemulsão forma-se em temperatura menor do que a fase precipitada, e resulta em partículas com distribuição de tamanho mais adequada, de aproximadamente 0,1 μ m de diâmetro comparado com a média de 0,5 μ m das

partículas coprecipitadas.

Palavras chave: Microemulsão; coprecipitação; perovskita; BaMnO₃

ABSTRACT

The present work focuses on the synthesis of small particles of the perovskite phase of BaMnO₃ through the route of conventional coprecipitation (RCC) and the method of conventional microemulsion (MCM). The techniques used for samples characterization were: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction patterns (XRD), thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The synthesis of materials in self-organized colloidal system has as main objective to increase the shape and size homogeneity of the particles. In the last years it has been intensified the search for more homogeneous materials. The microemulsion route is an alternative method for the synthesis of more homogeneous material because it allows for controlling the relationship of water to surfactante concentrations, (w), which controls the average size of the microemulsion drops. Pure perovskite BaMnO₃ phase obtained from microemulsion appears at smaller temperature than the precipitated one, and results in a better size distribution of the particles, around 0,1 mm in diameter compared to 0,5 mm obtained by coprecipitation.

Keywords: Microemulsion; coprecipitation; perovskite; BaMnO₃

Introdução

Os materiais de fase perovskita ABO₃ misturados com óxidos metálicos exibem propriedades físicas e químicas importantes. Dentre as propriedades físicas incluem a piezeletricidade¹⁵, piroeletricidade, ferroeletricidade e dieletricidade apresentando assim aplicações como moduladores de luz, detetores de infravermelho, capacitores e memória óptica. As propriedades químicas incluem alta atividade catalítica e mais recentemente fenômenos de transporte de oxigênio.

A síntese de materiais por rotas alternativas de obtenção tem como principal fator o aumento da homogeneidade de forma e tamanho das partículas, pois nos últimos anos tem se intensificado a procura de materiais mais homogêneos graças às propriedades físicas e químicas que advém dessas características de uniformidade⁵.

A rota de microemulsão é uma alternativa na busca de um material mais homogêneo quanto à forma e tamanho das partículas. Conhecendo-se a relação de concentrações de água e de surfactante (w) pode-se controlar o tamanho médio das gotículas de microemulsão, e, portanto pressupõe-se das partículas. Admitindo-se partículas esféricas, a partir de considerações geométricas, podemos chegar às equações que permitem calcular diretamente o raio da partícula, de acordo com o trabalho de P. Barnickel¹. A microemulsão é um nanoreator, na medida que restringe o volume da reação

dentro das gotículas, induzindo a forma da partícula da sólida de acordo com a forma da gotícula de microemulsão, e determinado à dimensão de partículas em escala nanométrica⁴.

Overbeek⁶ descreveu as microemulsões como gotículas pequenas (diâmetro 5-50 nm) de um líquido disperso em outro de natureza química diferente, ou seja, uma fase óleo dispersa em uma fase aquosa, caracterizando o sistema do tipo óleo/água (O/A) ou água/óleo (A/O). Porém, em muitos casos, a fase dispersa que consiste de monocamadas de gotículas pode ter raio de alcance de 10 até 100nm¹² e apresenta-se estável termodinamicamente, transparente e isotrópico. O nome microemulsão foi primeiramente usado por Schulman e colaboradores (1959)¹³ que propôs um mecanismo de organização a partir de observações em microscopia eletrônica.

Dentre as sínteses de materiais de fase perovskita podemos destacar algumas, tais como: reação do estado sólido entre o BaCO₃ e o MnO₂ em altas temperaturas (> 1200°C) para sintetizar o composto BaMnO₃. Esta alternativa de síntese interfere diretamente na homogeneidade de forma e tamanho das partículas alterando também a pureza do material preparado, pois entre outras variáveis a dependência do reagente inicial nas velocidades de nucleação e de crescimento de partículas é determinante do tamanho. Outras rotas de obtenção de materiais de fase perovskita são a coprecipitação¹⁴ o processo sol-gel, síntese hidrotérmica, e o método utilizando citratos¹⁷, que foi empregado na síntese de nanopartículas de óxido de ferro.

O material óxido de manganês e bário (BaMnO₃), apresenta estrutura perovskita, e sua estrutura cristalina foi primeiramente estudada por Hardy³, que obteve a fase em temperaturas acima de 400 °C pela térmolise do manganato de bário (BaMnO₄) pelo método descrito por Scholder em 1952⁹. Uma das aplicações do composto de bário não estequiométrico (BaMnO_{3-x}), é o seu papel na obtenção de compostos supercondutores de altas temperaturas como é o caso do YBaMn₂O_{6-x} realizado por T.P. Beales et al².

Muitos desenvolvimentos em microemulsão foram feitos com a finalidade de sintetizar partículas magnéticas de tamanho nanométrico que são utilizadas para gravação magneto-óptica conforme demonstrado nos trabalhos de Rivas J. et al para a síntese da ferrita de ítrio⁸ e na preparação de fluidos magnéticos⁷, nos trabalhos de D. O. Shah et al para a síntese da ferrita de bário¹⁰ e da ferrita de cobalto¹¹. Materiais cerâmicos da classe do zirconato de chumbo, como demonstrado nos trabalhos de Wang et al¹⁶, foram sintetizados utilizando a técnica de microemulsão.

O objetivo deste trabalho é a preparação de partículas da perovskita BaMnO₃ através dos métodos de coprecipitação convencional e da rota de microemulsão como nanoreator e a comparação das fases formadas quanto ao tamanho e a forma de partícula da amostra.

Parte experimental

Preparação de BaMnO₃

O fluxograma da [figura 1](#) e a [tabela 1](#) resumem as etapas de preparação das amostras usando dois diferentes métodos: o primeiro, a coprecipitação convencional dos óxidos a partir da solução de nitratos dos metais precursores e o segundo, o processo conhecido por microreatores em microemulsão.

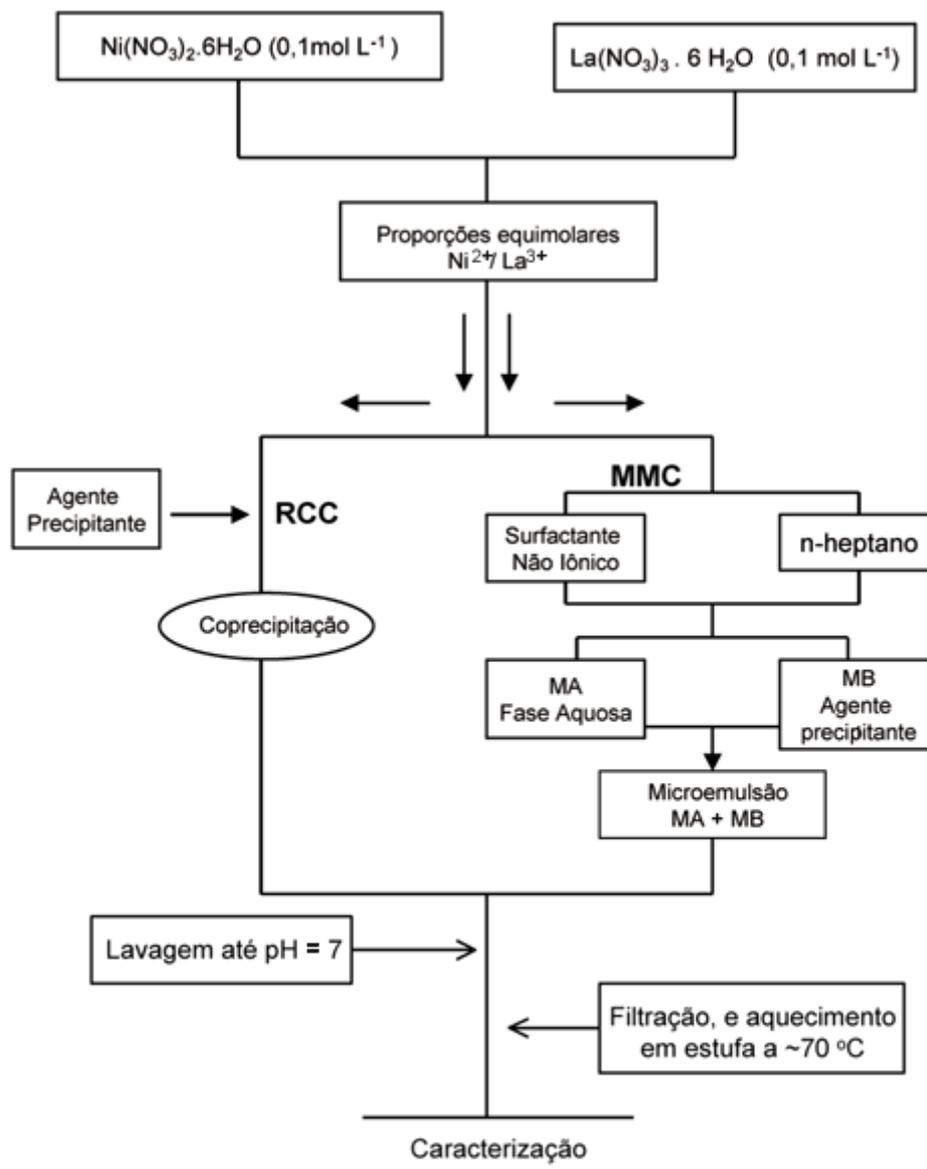


Figura 1—Fluxograma das amostras de BaMnO₃ obtida via Rota Convencional de Coprecipitação (RCC) e obtida pelo Método de Microemulsão Convencional (MMC).

Tabela 1 – Composição em massa da fase perovskita de BaMnO₃ preparada pela rota de microemulsão [% / (m/m)].

| Microemulsão | Surfactante IGEPAL CO-520 | Fase óleo n-heptano | Fase Aquosa Mn ²⁺ | Fase Aquosa Ba ²⁺ | Agente Precipitante |
|--------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| MA | 50,64 | 34,72 | 4,18 | 10,46 | ----- |
| MB | 56,13 | 38,48 | ---- | ----- | 5,39 |

Rota de Coprecipitação Convencional (RCC)

Os nitratos metálicos foram dissolvidos em água deionizada nas razões estequiométricas de 1:1. Os oxi-hidróxidos metálicos foram coprecipitados com excesso de solução de hidróxido de amônio 1 mol L⁻¹. Os precipitados de coloração marrom escuro, característico do manganês, foram lavados com água deionizada até atingirem pH igual a 7, filtrados em funil de Buchner e secos em estufa a aproximadamente 70 °C, em seguida tratados termicamente na faixa de temperatura de 600 a 800°C por 3 horas.

Método de Microemulsão Convencional (MMC)

Para preparar as microemulsões foi seguida a ordem de adição do n-heptano (Merck PA) como a fase oleosa e como surfactante não iônico o poli (oxietileno)₅ nonil fenol éter (Igepal CO-520, Aldrich PA). Duas microemulsões foram preparadas: a primeira (MA) contendo soluções 0,2 mol L⁻¹ dos nitratos metálicos, Ba(NO₃)₂ e Mn(NO₃)₂·4H₂O, dissolvidos em água deionizada e a segunda microemulsão formada pela fase precipitante (MB) contendo uma solução de hidróxido de amônio (Merck, PA) aproximadamente 1,0 mol L⁻¹. As quantidades apropriadas para o sistema de microemulsão foram usadas de acordo com a [tabela 1](#). O sistema é caracterizado pela transparência das microemulsões. Em seguida as duas microemulsões, MA e MB, foram misturadas e vigorosamente agitadas em agitador magnético por 8 horas viabilizando a coalescência das gotículas e a mistura das soluções precursoras com a conseqüente reação de coprecipitação dos respectivos oxi-hidróxidos metálicos.

Caracterização das amostras

As fases sólidas precipitadas foram lavadas com acetona para a retirada da fase orgânica, surfactante e n-heptano, em seguida o produto foi seco a 70°C por aproximadamente 4 horas, e finalmente foi calcinado ao ar nas temperaturas de 400 até 800°C por 3 horas de exposição em forno tipo mufla EDG modelo EDGCON 3P com uma taxa de aquecimento de 30°C min⁻¹, tanto para as amostras obtidas pelos dois métodos.

Difratometria de raios X (XRD)

As amostras de BaMnO₃ obtidas pelas técnicas de co-precipitação e de microemulsão foram analisadas por difratometria de raios X pelo método do pó (DRX). Os difratogramas de raios X foram obtidos com o equipamento marca Siemens modelo D 5000, com radiação de Cu K_{α1} (λ = 1,5406 Å) utilizando a velocidade de coleta de dados de 0,05 graus a cada 1s. Os dados de 2θ foram

coletados entre 10 e 70°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias eletrônicas foram obtidas com equipamento JEOL modelo JMS-T330, e aceleração com tensão de 20 KV. As amostras foram previamente tratadas termicamente na faixa de 300 até 800°C. O pó foi disperso em acetona e colocado em suporte recoberto com filme de ouro para o contato elétrico na superfície. As amostras foram visualizadas ao microscópio eletrônico de varredura para a análise da forma e do tamanho das partículas.

Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Para a caracterização do pó de BaMnO₃ a partir dos eventos térmicos, a amostra foi seca em estufa à temperatura de aproximadamente 70°C por 12 horas. As curvas termogravimétricas e de calorimetria exploratória diferencial foram obtidas com o equipamento SDT 2960, da TA Instruments. As curvas de TG e DTA foram obtidas em atmosfera de ar sintético, com aproximadamente 6,8 mg de amostra, taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ e fluxo de 100 mL min⁻¹.

Resultados e discussão

As fases sólidas coprecipitadas foram obtidas tanto com em solução convencional com nas misturas das microemulsões MA e MB. A reação de hidrólise pelos cátions Ba²⁺ e Mn²⁺ resulta na formação dos oxi-hidróxidos metálicos respectivos, precursores da fase BaMnO₃.

O difratograma de raios X da fase peroviskita BaMnO₃ está na [figura 2](#). A evolução das fases cristalinas em função da temperatura de calcinação foi acompanhada e o tempo de exposição fixado em 3 horas. A [figura 2](#) indica que a 300°C ocorre uma mistura das fases de carbonato de bário (BaCO₃ ficha 44-1467), de dióxido de manganês (MnO₂ ficha 44-0141), do óxido de manganês não estequiométrico (MnO_{1,88} ficha 5-0673) e indica também o início de formação da fase peroviskita (BaMnO₃ ficha 26-0168). As fases dos óxidos de manganês e carbonato de bário estão presentes em 400 °C, 500 °C e 600°C. Quando a amostra é aquecida a 700°C ocorre uma predominância da fase peroviskita sendo excluída quase que por completo a presença do óxido de manganês não estequiométrico e do carbonato de bário. Finalmente a 800°C podemos inferir a formação da fase peroviskita BaMnO₃ contando apenas com a presença do óxido de manganês estequiométrico (MnO₂). A presença deste óxido é devida à relação estequiométrica inicial entre os íons Ba²⁺ e Mn²⁺ de 1:1, mas com o decorrer da reação ocorreu a formação do carbonato e a relação estequiométrica altera-se em relação aos íons Ba²⁺ e Mn³⁺/Mn⁴⁺ ocorrendo uma mudança do número de oxidação do manganês de 2 para uma mistura de 3 e 4. Tal comportamento evidencia o mecanismo de formação da fase peroviskita.

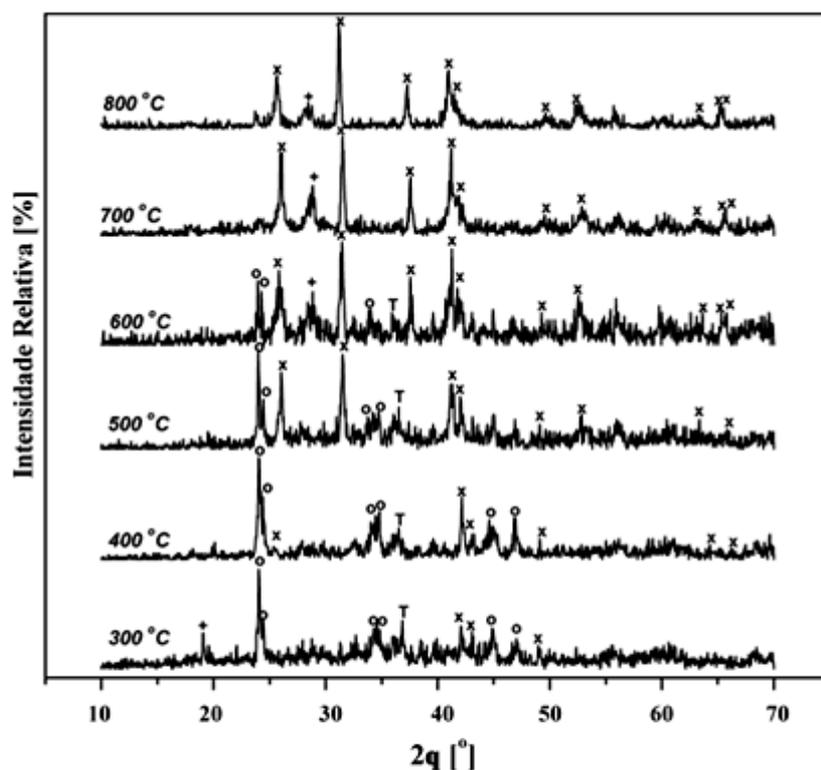


Figura 2-Difratograma de raio X das amostras de BaMnO₃, a) Evolução da fase cristalina conforme aumento da temperatura todas calcinadas por 3 horas, via rota de microemulsão, onde o = BaCO₃ ficha (44-1487), x = BaMnO₃ ficha (26-0168), + = MnO₂, ficha (44-0141) e T - MnO_{1,88} ficha (5-0673).

A [figura 3](#) é uma comparação das amostras obtidas via rota de microemulsão e coprecipitação, ambas calcinadas a 800°C por 3 horas de exposição. O padrão usado no difratograma de raios X foi BaMnO₃ (ficha 26-0168). Na [figura 3](#) constata-se que o método de microemulsão favorece a formação da fase perovskita indicado pela maioria dos picos e pela alta intensidade relativa se comparada à fase obtida via coprecipitação. Outra evidência é a pureza de fase do composto, pois na mesma temperatura de preparação o material BaMnO₃ encontra-se em uma mistura com outras fases tanto de óxido de manganês estequiométrico quanto de carbonato de bário.

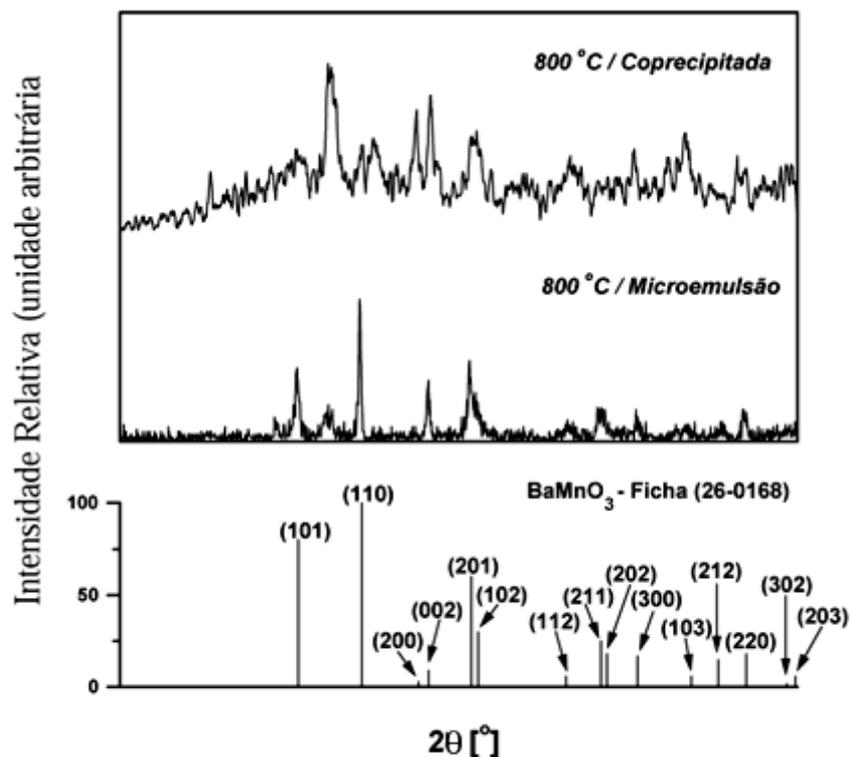


Figura 3 – Comparação entre os difratogramas da fase perovskita BaMnO₃ obtida pelos métodos de microemulsão e coprecipitação todos calcinados a 800 °C por 3 horas.

A [figura 4](#) e a [tabela 2](#) ilustram os resultados. Nesta figura comparou-se a curva obtida pela rota de síntese via microemulsão [fig. 4a](#) e a curva obtida pelo método de coprecipitação convencional [figura 4b](#), ambas obtidas em atmosfera de ar sintético.

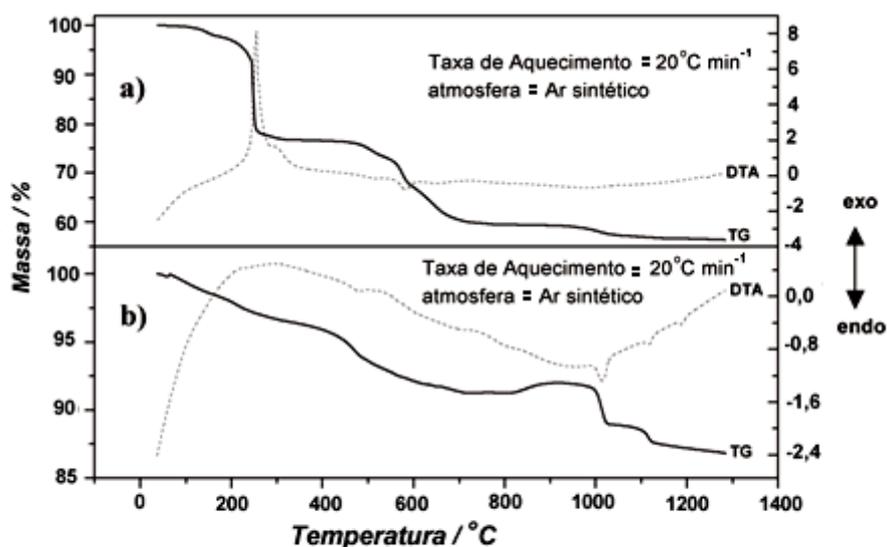


Figura 4 – Curvas de TG e ATD (% de massa residual em função da temperatura), a) BaMnO₃ obtido via rota de Microemulsão e b) BaMnO₃ obtido através da rota de coprecipitação convencional.

Tabela 2 - Intervalos de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição da fase perovskita de BaMnO₃, utilizando a rota de microemulsão e coprecipitação convencional.

| Rota de Síntese | Temperatura da transição / °C | | | |
|-----------------|-------------------------------|-----------|------------|-------------|
| | I | II | III | IV |
| Microemulsão | 126 - 316 | 473 - 706 | 934 - 1093 | ----- |
| Coprecipitação | 63 - 413 | 413 - 824 | 988 - 1041 | 1088 - 1166 |

Condições: massa da amostra = 7,0 mg; taxa de aquecimento = 20°C min⁻¹; fluxo do gás de arraste = 100 mL min⁻¹; atmosfera do forno = ar sintético.

A curva da [figura 4a](#) ilustra o efeito térmico da fase BaMnO₃ com patamares bem definidos, a atmosfera apresenta em sua composição grandes quantidades de oxigênio que decompõe a amostra conforme o pico exotérmico característico da decomposição de matéria orgânica seguramente advinda do surfactante [poli (oxietileno)₅ nonil fenol éter] que ficou adsorvido na superfície das partículas do material BaMnO₃. A [tabela 2](#) demonstra tais resultados apresentando uma faixa de temperatura da transição bem estreita para a amostra obtida via MMC a etapa I apresenta variação de temperatura de 190°C, enquanto que para a amostra obtida via RCC a variação na etapa I é de 350°C. Na etapa II tal comportamento é semelhante apresentando variação de 233°C para a amostra via MMC e 411°C para a rota RCC e na etapa III ocorre uma mudança desta variação para a amostra obtida via MMC a variação foi de 159°C enquanto que para a RCC foi de 53°C mas esta última apresentou uma etapa IV o resíduo não se decompõe por total até a etapa III.

A etapa I da figura 4a demonstra a queima da matéria orgânica caracterizada pelo pico exotérmico na curva DTA, na etapa II ocorre apenas um pico endotérmico que evidencia a passagem do carbonato de bário com o óxido de manganês a fase perovskita de BaMnO₃, não se pode afirmar que restou carbonato pois este aparece na curva DTA ao redor de 960-1015°C, como ocorreu na curva DTA da [figura 4b](#).

Influência dos gases da atmosfera do forno

Nestes experimentos utilizou-se amostras com aproximadamente 6,8 mg, taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e fluxo do gás de arraste de 100 mL min⁻¹. Os gases utilizados foram N₂, ar sintético e CO₂. A [figura 5](#) e a [tabela 3](#) ilustram os resultados obtidos.

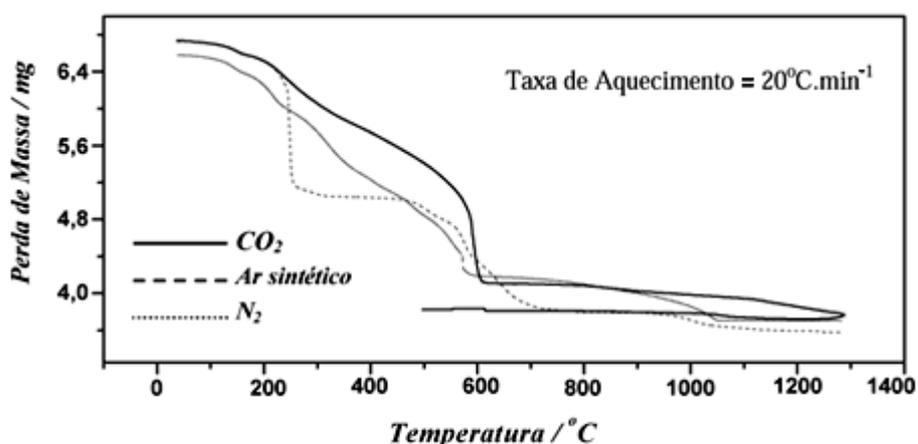


Figura 5– Curvas de TG (perda de massa residual /mg em função da temperatura), para o BaMnO₃ obtido via rota de microemulsão, com diferentes gases de arraste saturando a atmosfera do forno.

Tabela 3– Intervalos de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição da fase perovskita de BaMnO₃, utilizando a rota de microemulsão com as diferentes atmosferas do forno.

| Atmosfera | Temperatura da transição / °C | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|------------|
| | I | II | III |
| Gás Carbônico | 125 - 556 | 556 - 623 | ----- |
| Nitrogênio | 123 - 569 | 569 - 625 | 795 - 1071 |
| Ar Sintético | 136 - 334 | 476 - 770 | 934 - 1090 |

Condições: massa da amostra = 7,0 mg; taxa de aquecimento = 20oC.min⁻¹; fluxo do gás de arraste = 100 mL.min⁻¹; atmosfera do forno = ar sintético.

Nesta figura pode-se observar que o N₂ e o CO₂ apresentam similaridade na decomposição, porém o ar sintético apresenta um efeito marcante na decomposição do material.

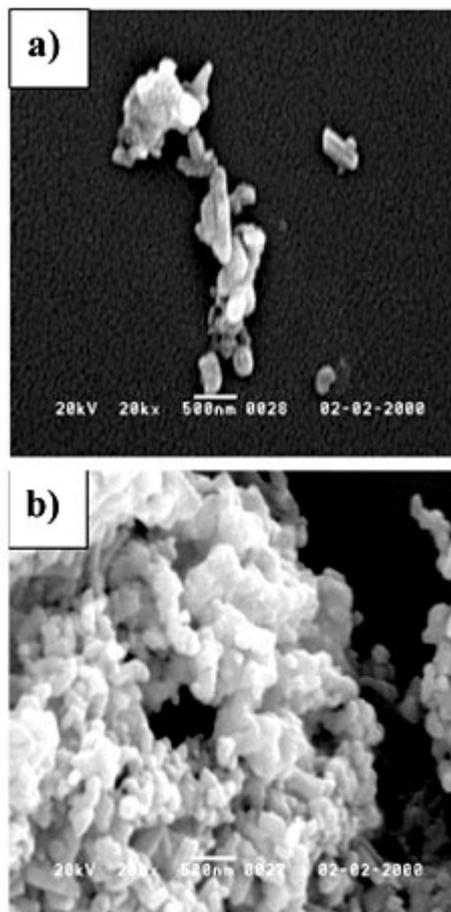
A influência maior ocorre nas atmosferas de CO₂ e N₂ enquanto que na atmosfera de ar sintético, as etapas de decomposição são melhores definidos o que pode ser verificado pela formação de patamares. Tal comportamento é devido à presença de matéria orgânica (surfactante) adsorvido na superfície da partícula. Quando é feita a exposição em gás N₂ e CO₂ o composto de BaMnO₃ obtido pela rota de Microemulsão se comportou inerte a oxidação da atmosfera de gás do forno até a segunda etapa da decomposição, porém ao atingir a temperatura da transição representado pela etapa III a mistura de óxidos de manganês estequiométrico e não estequiométrico com carbonato de bário ocorre rapidamente a formação da fase perovskita de BaMnO₃, de acordo com a equação química balanceada abaixo.



O composto de BaMnO₃ quando submetido à atmosfera de CO₂ atingiu uma temperatura da

transição para a fase peroviskita estável a 556°C valor este menor do que quando em atmosfera de ar sintético e N₂ que apresentaram temperatura da transição de 934 e 795°C respectivamente, também ocorreu uma terceira temperatura da transição para as atmosferas de N₂ e ar sintético de 795°C e 934°C respectivamente. Tal comportamento é devido a rápida formação de carbonato de bário muito estável até a temperatura de 1200°C, favorecendo a reação com o Mn₃O₄ e formando a peroviskita estável BaMnO₃. Pela curva termogravimétrica na [figura 4a](#) pode-se inferir a não presença de carbonato de bário, pois tal composto ao se decompor absorve calor sendo representado pela curva DTA como um pico endotérmico, este sim encontrado na [figura 4b](#) que evidencia a decomposição do carbonato a 988°C menor do que para o BaCO₃ puro. A pequena perda de massa encontrada na [figura 4a](#) é devido à decomposição do Mn₃O₄ a MnO₂ ficha 44-0141 encontrado a 800°C pela difratometria de raios x. Tal passagem é justificada pela estequiometria de 1:1 entre o carbonato e o óxido de manganês.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar o tamanho e a forma das partículas obtidas tanto pelo método de microemulsão quanto pelo método de coprecipitação convencional e compará-las para evidenciar a eficácia da técnica de microemulsão. A [figura 6](#) ilustra os resultados obtidos.



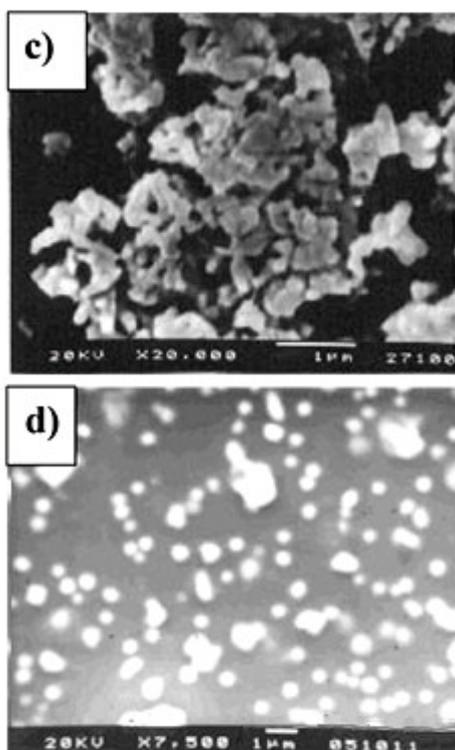


Figura 6–MEV das amostras de BaMnO₃, a, c) calcinada a 800 °C por 3 horas obtida via rota de co-precipitação, b, d) calcinadas a 800 °C por 3 horas obtidas via rota de microemulsão.

Tais resultados podem inferir a melhor relação de forma e tamanho das partículas obtidas pelo método de microemulsão [figura 6b](#). Para as amostras obtidas pelo método de coprecipitação ocorre a formação de aglomerados sem controle de forma com tamanho de aproximadamente 0,5 mm enquanto que para a microemulsão a homogeneidade é muito maior com partículas ao redor de 0,15 mm.

Conclusão

As informações obtidas pelas técnicas de difratometria de raios x, TG e DTA e microscopia Eletrônica de Varredura indicaram que a fase peroviskita de BaMnO₃ foi induzida inicialmente entre 300°C e 500°C e bem cristalizada a 800°C, sendo caracterizada em uma mistura de fases de Mn³⁺ e Mn⁴⁺.

O material BaMnO₃ calcinado a 800°C foi analisado pela Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram relativa uniformidade, com formação de aglomerados com diâmetro médio entre 0,15 a 0,3 mm e algumas com forma alongada e tamanho aproximado de 0,3 até 0,5 mm.

A melhor homogeneidade em forma e tamanho das partículas quanto a melhor formação do composto estável é indicada pela rota de microemulsão, evidenciando, portanto a utilidade do método para as reações de precipitação controladas.

Referências bibliográficas

- 1 BARNICKEL P. et al. Sized tailoring of silver colloids by reduction in W/O microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, v.148, p.80-90, 1992. [[Links](#)]
- 2 BEALES, T.P. et al. The role of BaMnO_{3-x} in the formation of $\text{YBaMn}_2\text{O}_{6-x}$. *J. of Mater. Sci.Lett.*, v.16, p. 663-664, 1997. [[Links](#)]
- 3 HARDY, W.B. Structures cristallines de deux variétés allotropiques de manganite de baryum. nouvelle structure ABO_3 . *Acta Crystallogr.*, v. 15, p.179-182, 1962. [[Links](#)]
- 4 LÓPEZ-QUINTELA M. A. et al. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. *J. Phys. Chem. B.*, v. 101, n. 41, 1997. [[Links](#)]
- 5 LÓPEZ-QUINTELA M. A. et al. Chemical reactions in microemulsions: a powerful method to obtain ultrafine particles. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 158, p. 446-451, 1993. [[Links](#)]
- 6 OVERBEEK, J.Th.G. Microemulsions, a field at the border between lyophobic and lyophilic colloids. *Faraday Discuss.*, v. 65, p. 7-19, 1978. [[Links](#)]
- 7 RIVAS, J. et al. Preparation of magnetic fluids with particles obtained in microemulsions. *IEEETrans. Magn.*, v. 33, n. 5, 1997. [[Links](#)]
- 8 RIVAS, J. et al. Synthesis of yttrium iron garnet nanoparticles via coprecipitation in microemulsion. *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 3, p. 501-504, 1997. [[Links](#)]
- 9 SCHOLDER, R. Uber verbindungen mit 4wertigem eisen. *Z. Elektrochem.*, v. 56, p. 879-882, 1952. [[Links](#)]
- 10 SHAH, D. O. et al. Structure and magnetic properties of nanoparticles of barium ferrite synthesized using microemulsion processing. *Colloid Surfaces A*, v. 80, p. 69-75, 1993. [[Links](#)]
- 11 SHAH, D. O. et al. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *J. Magn. Mater.*, v. 163, p.243-248, 1996. [[Links](#)]
- 12 SHARMA, M.K.; SHAH, D. O., In SHAH, D. O. (Ed.). *Macro- and microemulsions*. Washington DC: American Chemical Society, 1985. p.1-15. [[Links](#)]
- 13 SHULMAN, J.H. et al. Mechanism of formation and structure of micro-emulsions by electron microscopy. *J. Phys. Chem.*, v.63, p. 1677-1680, 1959. [[Links](#)]
- 14 TAKARASHI, J. et al. Preparation of LaNiO_3 powder from coprecipitated lanthanum-nickel oxalates. *J. Mater. Sci.*, v. 25, p. 1557-1562, 1990. [[Links](#)]
- 15 THE ELECTRICAL engineering handbook. Boca Raton: CRC Press. 1993. [[Links](#)]
- 16 WANG, J. et al. Ultrafine barium titanate powders via microemulsion processing routes, *J. Amer. Ceram. Soc.*, v. 82, p. 873-881, 1999. [[Links](#)]
- 17 XU, X.L. et al. A novel technique by the citrate pyrolysis for preparation of iron oxide nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B.*, v. 77, p. 207-209, 2000. [[Links](#)]

Recebido em 08.03.2002

Aceito em 15.04.2002