

Método *bottom-up* para síntese de nanopartículas de wustita com alta estabilidade química.

Watson Beck Jr.¹ (PG), Daniel A. Moraes¹ (PG), Laudemir C. Varanda^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química de São Carlos – USP, Grupo de Materiais Coloidais, São Carlos – SP, Brasil

Palavras Chave: wustita, nanopartículas, decomposição térmica, antiferromagnetismo.

Introdução

O interesse por nanopartículas (NP) magnéticas de óxido de ferro não é atual e tem se intensificado devido à sua extensa aplicabilidade tecnológica. Mesmo não sendo a mais estudada, a fase wustita ($Fe_{1-x}O$) apresenta deficiência de ferro em sua estrutura, o que a torna um atrativo quanto às suas propriedades eletrônicas e magnéticas. A wustita estequiométrica não existe como uma fase estável, mas tal deficiência leva à formação de vacâncias parcialmente localizadas como defeitos de Frenkel em sítios intersticiais tetraédricos.¹ Tais defeitos conferem certa estabilidade à wustita não-estequiométrica e permitem que a mesma seja sintetizada como uma fase metaestável, normalmente em condições relativamente drásticas de temperatura e pressão. Este trabalho apresenta uma rota sintética simples para o preparo de NP monodispersas de wustita com estabilidade química à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

NP de wustita foram obtidas via decomposição térmica de acetilacetato de ferro(III) (2 mmol) em meio de ácido oleico (5 mmol) e octadeceno (25 mmol). Em sistema de refluxo, os reagentes foram aquecidos até 320 °C por 1 hora (aquecimento de 10 °C/min). Após resfriamento, a dispersão foi lavada com isopropanol e armazenada em hexano.

Utilizando um aquecimento direto até 320 °C, NP esféricas com dimensões ao redor de 24 nm são obtidas (Fig.1, amostra A1). Embora picos de baixa intensidade (característicos da magnetita) são observados, o DRX da amostra A1 mostra a presença predominante da fase wustita: picos centrados em 36, 42 e 61° em 2θ , respectivos aos planos [111], [200] e [220]. Comparados ao padrão JCPDS da fase $Fe_{1-x}O$, pequenos deslocamentos dos picos são observados, o que explica-se pela falta de estequiometria da fase obtida. A inserção de um patamar intermediário (200 °C por 1h) permite um melhor controle morfológico: NP esféricas com diâmetro médio de 14 nm e grau de polidispersividade de 6% (amostra A2) foram sintetizadas sem prejuízos à fase wustita almejada. Este patamar permite que todo o Fe^{3+} seja complexado na forma de oleato de ferro(III) antes da formação das NP e este complexo passa então a atuar como precursor metálico.³ Ressalta-se que a

fase wustita mostrou-se estável por mais de 1 ano.

Uma curiosidade do método é a obtenção da fase wustita (composta prioritariamente por Fe^{2+}) mesmo na ausência de um redutor. Uma explicação é a formação de monóxido de carbono (CO) durante a decomposição do íon acetilacetato e a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} via processo de *spillover* de CO.²

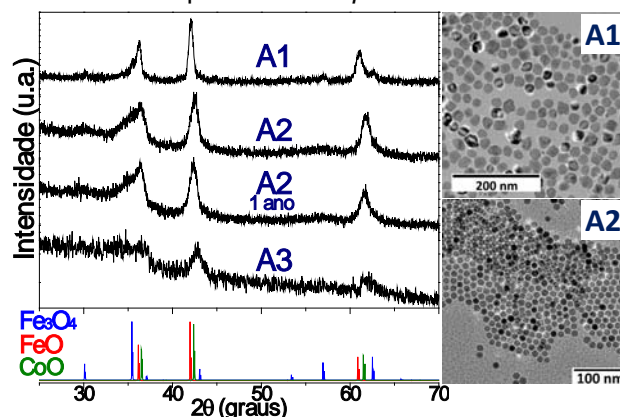


Fig.1 - DRX das amostras A1, A2 e A3. À direita, TEM das amostras A1 e A2.

Embora a wustita seja antiferromagnética quando estequiométrica, foram observados valores não nulos de magnetização e coercividade. De fato, autores relatam comportamento quase-ferrimagnético à wustita não-estequiométrica e atribuem tal comportamento à presença de *clusters* defeituosos do tipo espinélio em sua estrutura.¹

Ressalta-se que esta rota foi também aplicada à NP de wustita mista de cobalto ($(CoFe)_{1-x}O$, A3).

Conclusões

Trata-se de uma rota eficiente para o preparo de NP de wustita com elevado controle morfológico e alta estabilidade química. A rota não requer condições drásticas de temperatura e pressão. O uso de patamar intermediário em 200 °C é crucial para o controle morfológico. O preparo de NP de $(CoFe)_{1-x}O$ indica a potencialidade da rota para o preparo de NP de wustita mista com outros metais, tais como Ni, Mn e Cu.

Agradecimentos

À FAPESP.

¹ Gheisari, M. *et al. J. Supercond. Nov. Magn.* **2013**, 26, 237.

² Beck Jr, W. *et al. J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10475.

³ Yu, W.W. *et al. Chem. Commun.* **2004**, 2306.