



ANÁLISE DOS SÍTIOS OCUPADOS PELO FERRO DENTRO DA ESTRUTURA ESPINÉLIO DO CoFe_2O_4 POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Maria I. F. Macêdo^{1*}, Lucia M. S. S. Rangel¹, Pedro L.F. Sousa¹

1-Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Av. Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Campo Grande, Rio de Janeiro, CEP 23070-200, RJ. <maria.macedo@uerj.br>

RESUMO

O óxido duplo de ferro e cobalto (CoFe_2O_4) tem atraído interesse devido às várias características interessantes apresentadas por este composto. O CoFe_2O_4 apresenta elevada estabilidade química, térmica e coercividades elevadas e uma forte anisotropia magnetocristalina (derivada do íon $\text{Co}^{2+} 3d^7$), tornando excelente candidato para utilização em ímãs permanentes, meios de gravação e fluidos magnéticos dentre outras aplicações, sendo a mais promissora na área de medicina. Partículas dispersas de ferrita de cobalto fornecem geração de calor efetiva e controlada em tratamentos de hipertermia. Além disso, a alta relação entre taxas de relaxação nuclear T_1 e T_2 fizeram deste material um foco de pesquisas como possível contraste na área de ressonância magnética, possibilitando a observação de células cancerígenas metastáticas. O objetivo deste trabalho foi preparar o CoFe_2O_4 e estudar os sítios ocupados pelo ferro dentro da estrutura espinélio do CoFe_2O_4 por espectroscopia Mössbauer. A ferrita foi preparada a partir dos sais de nitratos numa proporção (1:2:3 de Co:Fe:ác.cítrico) sob agitação magnética e temperatura ambiente por 1h. Após este tempo, a solução foi colocada na estufa a 85°C até formar um gel e transferido para um forno mufla a 110°C por 12 horas. O material foi dividido em três partes iguais em cadinho e levados ao forno mufla para tratamento térmico de 750 , 800 e 850°C e caracterizado por espectroscopia Mössbauer. Resultados mostraram que a ferrita de cobalto apresenta uma estrutura cristalina relativamente complexa e geralmente não se cristaliza com espinélio normal, nem como invertido. Em vez destes, o CoFe_2O_4 tende a formar uma estrutura de espinélio misto, com os interstícios tetraédricos e octaédricos sendo ocupados randomicamente pelos cátions di e trivalente. Sua fórmula pode ser definida como $(\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{O}_4)$, com uma tendência predominantemente inversa ($x \rightarrow 1$). A CoFe_2O_4 é um material ferrimagnético, esta ocupação de posições intersticiais é de suma importância na determinação do momento magnético líquido apresentado pelo material. Em campo hiperfino de 51,8 Teslas, observa-se sexteto do ferro proveniente da hematita. As posições tet. e oct. do Fe na estrutura espinélio são encontradas em 46,5 e 49T, respectivamente. Uma pequena quantidade de dubleto de ferro superparamagnético (SP), com valores de campo muito acima dos anteriores foi observada em todas as amostras 750 , 800 e 850°C . As Porcentagens de ocupação das posições pelo ferro em diferentes ambientes nas diferentes temperaturas foram 750°C : Fe_{Oct} (62,02%), Fe_{tet} (15,25%), $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (19,24%) Fe_{SP} (3,48%); 800°C : Fe_{Oct} (58,34%), Fe_{tet} (16,40%), $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (22,73%), Fe_{SP} (2,53%); 850°C : Fe_{Oct} (63,37%), Fe_{tet} (9,09%), $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (25,51%) e Fe_{SP} (2,02). Os resultados mostram que o grau de inversão na estrutura de espinélio pode ser relacionado às propriedades magnéticas.

Palavras-chave: Nanopartículas, ferrita de cobalto, espectroscopia Mössbauer.

INTRODUÇÃO

Ferritas são materiais que possuem propriedades que dificilmente serão encontradas em materiais magnéticos metálicos⁽¹⁾. A maioria desses óxidos metálicos apresenta características ferrimagnéticas (classe de materiais magnéticos que possui características intermediárias entre ferromagnéticos e antiferromagnéticos). Foram muito utilizadas na produção de núcleos de transformadores, Betamax, super-8, fitas K7, fitas VHS e encontradas também em cabeçotes de gravação e execução dessas fitas. Elas são hoje encontradas em um amplo campo de aplicações e contribuem bastante para o desenvolvimento da eletrônica moderna. Têm sido muito utilizadas na área de telecomunicações, principalmente na área de telefonia celular na produção de antenas absorvedoras de radiação eletromagnética⁽²⁾. As ferritas possuem a estrutura do mineral espinélio, aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$).

Portanto, para uma ferrita composta de dois metais A e B a distribuição catiônica pode ser dada por: $(A_{1-x}B_x)_{Tet} [A_xB_{2-x}]_{Oct}O_4$, onde x é o chamado parâmetro de inversão⁽³⁾. A maior parte dos materiais apresenta algum grau de inversão; alguns, entretanto, exibem uma forte tendência a x=0 (espinélio normal) ou x=1 (espinélio misto).

A Figura 1 mostra os sítios tetraédrico e octaédrico em uma cela de estrutura espinélio.



Figura 1: Sítios tetraédricos (azul) e sítios octaédricos (vermelho) de uma estrutura espinélio. As esferas cinzas representam os átomos de oxigênio da estrutura.

As ferritas de cobalto apresentam estrutura espinélio invertida ou mista e pode ser representado pela fórmula⁽⁴⁾ $(Co_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})(Co_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+})O_4$. É um material magneticamente duro, e na sua forma bulk, se destaca por possuir alta anisotropia magnetocristalina ($K_u=20105$ ergs/cm³), alta coercividade ($H_c=750-980$ Oe), magnetização de saturação moderada ($M_s=80$ emu/g) e alta temperatura de Curie (520°C). Apresenta boa resistência mecânica e alta estabilidade química⁽⁴⁻⁹⁾. Nas últimas décadas, nanopartículas de ferrita de cobalto mostravam-se materiais promissores para serem usadas em diversas áreas. As pesquisas são direcionadas em áreas tecnológicas na aplicação em sensores de detecção^(4, 10,11) em dispositivos de absorção de microondas^(7,12,13) e em supercapacitores⁽¹⁴⁾; áreas biomédicas com a aplicações em hipertermia, vetorização de medicamentos, separação magnética e contraste de imagem para ressonância magnética⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ e em áreas químicas aplicadas em catálise^(18,19) fotocatálise⁽²⁰⁾, eletrocatalise⁽²¹⁾ e em tratamentos em águas residuais na absorção de corantes têxteis^(22,23). Em razão de várias aplicações da ferrita de cobalto mencionadas, é de interesse estudar e quantificar os sítios ocupados pelo ferro dentro da estrutura espinélio do $CoFe_2O_4$ por espectroscopia Mössbauer, para o entendimento em futuras aplicações tecnológicas deste material tão promissor nas mais diversas áreas do conhecimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

A ferrita foi preparada a partir dos sais de nitrato numa proporção (1:2:3 de Co:Fe:ac.cítrico) sob agitação magnética e temperatura ambiente por 1h. Após este tempo, a solução foi colocada na estufa a 85°C até formar um gel e transferido para um forno mufla a 110°C por 12 horas. O material foi dividido em três partes iguais em cadinho e levados ao forno

mufla para tratamento térmico de 750, 800 e 850°C e caracterizados por espectroscopia Mössbauer, que foram obtidos usando uma fonte radioativa de ^{57}Co , com atividade nominal de 50mCi, utilizada para a emissão de raios gama. A calibração foi feita com uma folha de ferro metálico de alta pureza. Os parâmetros hiperfinos foram obtidos através da análise dos espectros pelo método dos mínimos quadrados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A espectroscopia Mössbauer é a técnica capaz de apresentar os melhores resultados na determinação dos sítios ocupados pelo ferro dentro da estrutura espinélio do CoFe_2O_4 , bem como sua geometria espacial. As informações primárias mais importantes que podem ser obtidas dos espectros Mössbauer são das interações hiperfinas entre o núcleo Mössbauer e o seu ambiente eletrônico; o deslocamento isomérico (δ (mm/s)), o desdobramento quadrupolar (Δ (mm/s)) e o deslocamento de campo hiperfino magnético. A Figura 2 mostra as análises por espectroscopia Mössbauer onde se observa dos sítios ocupados pelo ferro dentro da estrutura espinélio do CoFe_2O_4 .

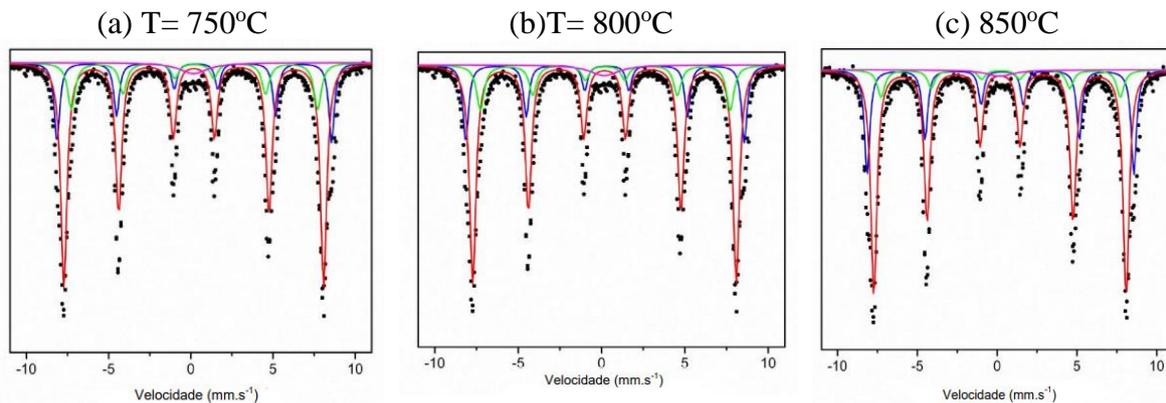


Figura 2: Espectros Mössbauer das amostras tratadas nas temperaturas (a) 750°C (pontos) com o resultado do ajuste para seus componentes (linhas), b) 800°C (pontos) com o resultado do ajuste para seus componentes (linhas) e (c) 850°C (pontos) com o resultado do ajuste para seus componentes (linhas).

Estas curvas foram ajustadas para quatro diferentes espécies de íons ferro. Em campo hiperfino de 51,8 Teslas. Observa-se sexteto do ferro proveniente da hematita. As posições tetraédrica e octaédrica do ferro na estrutura espinélio são encontradas em 46,5 e 49 T, respectivamente. Uma pequena quantidade de dubleto de ferro superparamagnético, com valores de campo muito acima dos anteriores, foi observada em todas as amostras. Tais valores de campo são condizentes com outros apresentados previamente em literatura⁽²⁴⁾ Os valores de parâmetros obtidos pelo ajuste encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros hiperfinos para diferentes posições do ferro, obtidos através do ajuste dos espectros Mössbauer (FeOct – posição octaédrica; FeTet – posição tetraédrica; Fe/Fe₂O₃ – ferro em hematita; Fe_{SP} – ferro superparamagnético).

Posição	Bhf (T)	EQ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)
Fe _{Oct}	49,06931	0,11	0,18
Fe _{Tet}	46,52792	0,11	0,22
Fe/Fe ₂ O ₃	51,87653	0,01	0,26
Fe _{SP}	0	0,05	0,16

A partir do ajuste matemático dos espectros Mössbauer foram obtidas as porcentagens relativas das posições ocupadas pelo Ferro (Tabela 2)

Tabela 2: Porcentagens de ocupação das posições pelo ferro em diferentes ambientes nas temperaturas de tratamento (750, 800 e 850°C).

Temperatura (°C)	% Fe _{Oct}	% Fe _{Tet}	% Fe/Fe ₂ O ₃	% Fe _{SP}	Fe _{Oct} /Fe _{tet}
750	62,02	15,25	19,24	3,48	4,06
800	58,34	16,40	22,73	2,53	3,56
850	63,37	9,09	25,51	2,02	6,97

A proporção de íons ferro em hematita (Fe/Fe₂O₃) é mais elevada do que o esperado, podendo estar associado a formação de ferrita não estequiométrica .

A diminuição na quantidade de íons ferro presentes em partículas superparamagnéticas pode ser analisada como uma consequência natural da elevação da temperatura de tratamento térmico. As partículas superparamagnéticas, de tamanhos da ordem de poucos nanômetros, tendem a desaparecer com o aumento da temperatura.

Excluindo-se a frações superparamagnética e de hematita, e considerando-se todo o cobalto inserido no espinélio, a estrutura não-estequiométrica obtida equivale aproximadamente à fórmula CoFe_{1,5}O₈. Recalculando-se os graus de inversão a partir desta estrutura, obtém-se os valores de 0,30, 0,33 e 0,19 para as amostras tratadas nas temperaturas de 750, 800 e 850°C, respectivamente. A Tabela 3 mostra as estruturas não estequiométricas.

Tabela 3: Estruturas não estequiométricas em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Estrutura não-estequiométrica
750	(Co _{0,7} Fe _{0,3})(Co _{0,3} Fe _{1,2})O ₈
800	(Co _{0,67} Fe _{0,33})(Co _{0,33} Fe _{1,27})O ₈
850	(Co _{0,81} Fe _{0,19})(Co _{0,19} Fe _{1,31})O ₈

CONCLUSÃO

A ferrita de cobalto apresenta uma estrutura cristalina relativamente complexa e geralmente não se cristaliza com espinélio normal, nem como invertido. Em vez destes, o CoFe₂O₄ tende a formar uma estrutura de espinélio misto, com os interstícios tetraédricos e octaédricos sendo ocupados randomicamente pelos cátions di e trivalente. Sua fórmula pode ser definida como (Co_{1-x}²⁺Fe_x³⁺)(Co_x²⁺Fe_{2-x}³⁺O₄), com uma tendência predominantemente inversa (x→1). A configuração inversa mais acentuada na amostra tratada à temperatura de 800°C e pode estar relacionada às propriedades magnéticas.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ pelo apoio financeiro dos projetos 010.002342/2019 e 010.002372/2019.

REFERÊNCIAS

- GOLDMAN, ALEX. Modern Ferrite Technology, 2nd ed. Pittsburgh, PA, USA (2006).
- MIGLIANO A. C. C. et al., Características de Absorção da Radiação Eletromagnética em Revestimentos Planos à Base de Ferritas de Mg-Mn. Revista Científica Periódica, vol. 5, n.2 (2002).

3. CHINNASAMY, C. N. et al. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄. *Physical Review B*, v. 63, n. 18, p. 184108, 2001.
4. JAUHAR, Sheenu et.al; Tuning the properties of cobalt ferrite: a Road towards diverse applications. *RSC Adv.*, 6, 97694 (2016).
5. CULLITY, B. D; *Introduction to Magnetic Materials*. 2 ed. New Jersey: WILEY, 2009.
6. VIRDEN, A. et al.; Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 768 (2007).
7. ZHANG, Xinai et al.; Optimized dendrimer-encapsulated gold nanoparticles and enhanced carbon nanotube nanoprobe for amplified electrochemical immunoassay of E. coli in dairy product based on enzymatically induced deposition of polyaniline. *Biosensors and Bioelectronics*, 80, 666(2016).
8. GUZIK, M. N. et al.; Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 721, 440 (2017).
9. MAAZ, K. et al.; Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 308, 289 (2007).
10. VASUKI, K. et al.; Amperometric hydrogen peroxide sensor based on the use of CoFe₂O₄ hollow nanostructures. *Microchim Acta*, 184, 2579 (2017).
11. BAGADE, A. A. et al.; Assessment of structural, morphological, magnetic and gas sensing properties of CoFe₂O₄ thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 181 (2017)
12. LI, L. et al.; Synthesis and significantly enhanced microwave absorption properties of cobalt ferrite hollow microspheres with protrusions/polythiophene composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 158 (2017).
13. ZHANG, K. et al.; Preparation and microwave absorption properties of asphalt carbon coated reduced graphene oxide/magnetic CoFe₂O₄ hollow particles modified multi-wall carbon nanotube composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 723, 912 (2017).
14. GAO, H. et al.; Hierarchically porous CoFe₂O₄ nanosheets supported on Ni foam with excellent electrochemical properties for asymmetric supercapacitors. *Applied Surface Science*, 413, 351 (2017).
15. SHARIFI, Ibrahim et al.; Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 903(2012).
16. DEY, C. et al.; Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 427, 168 (2017).
17. AMIRI, S. et al.; The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering, C* 33, 1 (2013).
18. ZENG, T. et al.; In situ synthesis of cobalt ferrites-embedded hollow N-doped carbon as an outstanding catalyst for elimination of organic pollutants. *Science of the Total Environment*, 593–594, 286 (2017).
19. SI, C. et al.; Mesoporous nanostructured spinel-type MFe₂O₄ (M = Co, Mn, Ni) oxides as efficient bi-functional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution. *Electrochimica Acta*, 245, 829 (2017).
20. SUNDARARAJAN, M. et al; Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 108, 61 (2017).
21. HUANG, Q. et al.; In situ generation of inverse spinel CoFe₂O₄ nanoparticles onto nitrogendoped activated carbon for an effective cathode electrocatalyst of microbial fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 325, 466 (2017)
22. NASSAR, M. Y. et al.; Hydrothermally Synthesized Co₃O₄, α-Fe₂O₃, and CoFe₂O₄ Nanostructures: Efficient Nano-adsorbents for the Removal of Orange G Textile Dye from Aqueous Media. *J Inorg Organomet Polym*, 27, 1526 (2017).

23. MEHRABI, F. et al.; Ultrasound assisted extraction of Maxilon Red GRL dye from water samples using cobalt ferrite nanoparticles loaded on activated carbon as sorbent: Optimization and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 672 (2017).
24. RUSANOV, V. et al. Detailed Mössbauer study of the cation distribution in CoFe_2O_4 ferrites. In: KUZMANN, E. e LÁZÁR, K. (Ed.). *ISIAME 2008: Springer Berlin Heidelberg*, 2009. cap. 52, p.397-404. ISBN 978-3-642- 01369-0

ANALYSIS OF SITE OCCUPIED BY IRON INSIDE THE SPINELIUM STRUCTURE OF CoFe_2O_4 BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

ABSTRACT

The double oxide of iron and cobalt (CoFe_2O_4) has attracted interest due to several interesting characteristics presented by this compound. CoFe_2O_4 has high chemical and thermal stability, high coercivities and strong magnetocrystalline anisotropy (derived from the $\text{Co}^{2+} 3d7$ ion), making it an excellent candidate for use in permanent magnets, recording media and magnetic fluids, among other applications, being the most promising in the field of medicine. Cobalt ferrite dispersed particles provide effective and controlled heat generation in hyperthermia treatments. In addition, the high relationship between T_1 and T_2 nuclear relaxation rates made this material a focus of research as a possible contrast in the field of magnetic resonance imaging, enabling the observation of metastatic cancer cells. The objective of this work was to prepare CoFe_2O_4 and study the sites occupied by iron within the spinel structure of CoFe_2O_4 by Mössbauer spectroscopy. Ferrite was prepared from nitrate salts in a ratio (1:2:3 of Co:Fe: citric acid) under magnetic stirring and at room temperature for 1h. After this time, the solution was placed in an oven at 85°C until it formed a gel and transferred to a muffle furnace at 110°C for 12 hours. The material was divided into three equal parts in a crucible and taken to a muffle furnace for heat treatment at 750, 800 and 850°C and characterized by Mössbauer spectroscopy. Results showed that cobalt ferrite has a relatively complex crystal structure and generally does not crystallize with normal spinel or as inverted. Instead, CoFe_2O_4 tends to form a mixed spinel structure, with the tetrahedral and octahedral interstices being randomly occupied by the di and trivalent cations. Its formula can be defined as $(\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{O}_4)$, with a predominantly inverse trend ($x \rightarrow 1$). CoFe_2O_4 is a ferrimagnetic material, this occupation of interstitial positions is of paramount importance in determining the net magnetic moment presented by the material. In a hyperfine field of 51.8 Tesla, an iron sextet from hematite is observed. The tet and oct. positions of Fe in the spinel structure are found at 46.5 and 49T, respectively. A small amount of superparamagnetic iron doublet (SP), with field values much higher than the previous ones, was observed in all samples 750, 800 and 850°C . The percentages of positions occupied by iron in different environments at different temperatures were 750°C : Fe_{Oct} (62.02%), Fe_{Tet} (15.25%), $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (19.24%) Fe_{SP} (3.48%); 800°C : Fe_{Oct} (58.34%), Fe_{Tet} (16.40%), $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (22.73%), Fe_{SP} (2.53%); 850°C : Fe_{Oct} (63.37%), Fe_{Tet} (9.09%), $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (25.51%) and Fe_{SP} (2.02). The results show that the degree of inversion in the spinel structure can be related to the magnetic properties.

Keywords: Nanoparticles, cobalt ferrite, Mössbauer spectroscopy.