



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

VIVIANE MARIA BARBANA

**CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS EM  
SEMENTES POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA**

VIVIANE MARIA BARBANA

**CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS EM  
SEMENTES POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de  
Física da Universidade Estadual de Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina  
2012

Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina

### Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B228c Barbana, Viviane Maria.  
Caracterização de espécies paramagnéticas em sementes por  
ressonância paramagnética eletrônica / Viviane Maria Barbana. –  
Londrina, 2012.  
91 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina,  
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2012.  
Inclui bibliografia.

1. Sementes – Efeito da radiação – Teses. 2. Minérios de ferro – Teses. 3.  
Reações de radicais livres – Teses. 4. Ressonância paramagnética eletrônica  
– Teses. 5. Solos – Teor de ferro – Teses. I. Di Mauro, Eduardo. II.  
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de  
Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 537.635

VIVIANE MARIA BARBANA

**CARACTERIZAÇÃO DE ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS EM  
SEMENTES POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de  
Física da Universidade Estadual de Londrina.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior  
UEM – Maringá – PR

Londrina, 01 de março de 2012.

**A Deus, a meus familiares,  
ao Lucas e a todos  
que me ajudaram  
a chegar aqui...**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Dr. Eduardo Di Mauro, por ter me orientado neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cássio E. C. Prete, por fornecer as amostras de sementes.

À Profa. Dra. Carmen L. B. Guedes, pelas ideias em caracterizar sementes por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Às estudantes Bruna F. Gazzoni e Talita P. Quessada pelo apoio e pela ajuda para a preparação de amostras no LAFLURPE (Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica).

Aos estudantes Ana P. C. Luiz, Maria F. F. de L. Mauro e Khalil de O. Portugal pelas medidas e caracterização preliminares das sementes por RPE.

Aos professores e amigos, principalmente à Cristine E. A. Carneiro e ao Daniel F. Valezi que me ajudaram na pesquisa e no desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro em forma de bolsa de mestrado.

**O homem erudito é um descobridor de fatos que já existem - mas o homem sábio é um criador de valores que não existem e que ele faz existir.**

**Albert Einstein**

BARBANA, Viviane M. **Caracterização de espécies paramagnéticas em sementes por ressonância paramagnética eletrônica**. 2012. 91f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## RESUMO

Foram caracterizadas as espécies paramagnéticas presentes nas sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada por RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica). Algumas espécies paramagnéticas presentes no solo também foram investigadas, como a goethita, hematita, magnetita e ferrihidrita. Os experimentos de RPE foram realizados em frequência de micro-ondas da banda-X (9,5 GHz) no espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) à temperatura ambiente e a 77 K, usando, no ultimo caso, um recipiente térmico (JES-UCD-2X) contendo nitrogênio líquido. Outros experimentos foram realizados no intervalo de temperatura de 132 a 385 K usando um controlador de temperatura variável (JES-VT-3A) acoplado no espectrômetro de RPE e fluxo de nitrogênio líquido. O marcador de campo magnético MgO:Mn<sup>2+</sup> ( $g = 1,981$  na quarta linha) foi mantido na cavidade do espectrômetro de RPE, de forma que os dados foram obtidos simultaneamente com os espectros das amostras, as quais foram introduzidas em tubos de quartzo de 4 mm. Nos espectros de RPE, detectamos o mesmo complexo de Fe<sup>3+</sup> presente na goethita em  $g = 2,0$  e nas sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada. Foram detectados radicais livres com  $g = 2,004$ , em todas as sementes, e com  $g = 2,013$ , apenas no sorgo, à temperatura ambiente, a semente de girassol mostrou a maior intensidade do sinal correspondente a radical livre orgânico com  $g = 2,004$ . Ao variar a temperatura das amostras de 132 a 273 K, os espectros de RPE pouco se modificaram. Já quando as sementes e a goethita foram submetidas à temperatura de 77 K, seus espectros se alteraram drasticamente, mas de forma similar, aparecendo linhas em  $g = 6,0$  e  $g = 3,7$ , que são devidas à simetria rômica e mais simétrica que a rômica (mas não axial), respectivamente. Assim, estes resultados confirmam que as sementes analisadas apresentam estruturas de Fe<sup>3+</sup> similares a da goethita.

**Palavras-chaves:** Radical livre. Goethita. Hematita. Magnetita. Ferrihidrita.

BARBANA, Viviane M. **The characterization of paramagnetic species in seeds by electron paramagnetic resonance**. 2012. 91f. Dissertation (Master's in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

## ABSTRACT

Paramagnetic species were characterized in the seeds of radish wild, rice, mustard, wheat, oats, sorghum, sunflower, soybean, cotton, beans, maize and barley by EPR (Electron Paramagnetic Resonance). Some paramagnetic species present in the soil were also investigated, such as goethite, hematite, magnetite, and ferrihydrite. EPR experiments were performed at X-band microwave frequency (9.5 GHz) on the JEOL spectrometer (JES-PE-3X) at room temperature and 77K, using, in the last case, a thermal container (JES -UCD-2X) containing liquid nitrogen. Others experiments were made in temperature range of 132 to 385 K using a variable temperature controller (JES-VT-3A) coupled in the EPR spectrometer and flow of liquid nitrogen. The  $g$  marker  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  ( $g = 1.981$  in the fourth line) was maintained in the cavity of the EPR spectrometer, so that the data were obtained simultaneously with the samples spectra, which were introduced in quartz tubes of 4 mm. In EPR spectra, we detected the same complex of  $\text{Fe}^{3+}$  present in the goethite in  $g = 2.0$  and in the seeds of radish wild, rice, mustard, wheat, oats, sorghum, sunflower, soybean, cotton, beans, maize and barley. Free radicals were detected with  $g = 2.004$ , in all the seeds, and  $g = 2.013$ , only on sorghum, at room temperature, the sunflower seeds showed the highest signal intensity of organic free radical with  $g = 2.004$ . By varying the temperature of samples from 132 to 273 K, the EPR spectra change just a little. But when the seeds and goethite were submitted at 77 K, their spectra changed dramatically, but similarly, appearing in lines  $g = 6.0$  and  $g = 3.7$ , which are due to rhombic symmetry and higher symmetry than rhombic symmetry (but not in axial symmetry), respectively. Thus, these results confirm that the seeds have analyzed structures of  $\text{Fe}^{3+}$  similar to goethite.

**Keywords:** Free radical. Goethite. Hematite. Magnetite. Ferrihydrite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Esquema de níveis de energia para um sistema simplificado. ....	18
<b>Figura 2</b> – a) $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ e $\boldsymbol{\mu} = \mu_L + \mu_S$ (b) $\mu_J$ precessionando em da direção de $\mu_H$ . ....	19
<b>Figura 3</b> – Curvas de absorção e da primeira derivada das formas de linhas gaussianas e lorentzianas. ....	25
<b>Figura 4</b> – Foto do espectrômetro de RPE. ....	27
<b>Figura 5</b> – Esquema de um espectrômetro de RPE. ....	28
<b>Figura 6</b> – Cavidade do espectrômetro de RPE. ....	29
<b>Figura 7</b> – Esquema do dewar JES-UCD-2X contendo nitrogênio líquido e o tubo de amostra. ....	31
<b>Figura 8</b> – Esquema do controlador de temperatura JES-VT-3A. ....	32
<b>Figura 9</b> – Dois processos através dos quais as raízes absorvem o ferro. ....	35
<b>Figura 10</b> – Radical semiquinona. ....	36
<b>Figura 11</b> – Radical peroxil. ....	37
<b>Figura 12</b> – Estrutura da goethita. ....	38
<b>Figura 13</b> – Estrutura magnética da goethita. ....	39
<b>Figura 14</b> – Estruturas da magnetita. ....	41
<b>Figura 15</b> – Estrutura da hematita. ....	43
<b>Figura 16</b> – Estrutura da Ferrihidrita. ....	44
<b>Figura 17</b> – Semente de nabo forrageiro. ....	47
<b>Figura 18</b> – Semente de arroz. ....	47
<b>Figura 19</b> – Semente de mostarda. ....	48
<b>Figura 20</b> – Semente de trigo. ....	48
<b>Figura 21</b> – Semente da aveia. ....	48
<b>Figura 22</b> – Semente de sorgo. ....	49
<b>Figura 23</b> – Semente de girassol. ....	49
<b>Figura 24</b> – Semente de soja. ....	49
<b>Figura 25</b> – Semente de algodão. ....	50
<b>Figura 26</b> – Semente de feijão. ....	50
<b>Figura 27</b> – Semente de milho. ....	50
<b>Figura 28</b> – Semente de cevada. ....	51
<b>Figura 29</b> – Amostra de magnetita. ....	51

<b>Figura 30</b> – Amostra de goethita. ....	51
<b>Figura 31</b> – Amostra de hematita. ....	52
<b>Figura 32</b> – Amostra de ferrihidrita. ....	52
<b>Figura 33</b> – Espectro de RPE da semente de nabo forrageiro. ....	56
<b>Figura 34</b> – Espectro de RPE da semente de arroz. ....	57
<b>Figura 35</b> – Espectro de RPE da semente de mostarda. ....	57
<b>Figura 36</b> – Espectro de RPE da semente de trigo. ....	58
<b>Figura 37</b> – Espectro de RPE da semente de aveia. ....	58
<b>Figura 38</b> – Espectro de RPE da semente de sorgo. ....	59
<b>Figura 39</b> – Espectro de RPE da semente de girassol. ....	59
<b>Figura 40</b> – Espectro de RPE da semente de soja. ....	60
<b>Figura 41</b> – Espectro de RPE da semente de algodão. ....	60
<b>Figura 42</b> – Espectro de RPE da semente de feijão. ....	61
<b>Figura 43</b> – Espectro de RPE da semente de milho. ....	61
<b>Figura 44</b> – Espectro de RPE da semente de cevada. ....	62
<b>Figura 45</b> – Sinal de radical livre orgânico nos espectros de RPE das sementes. ....	63
<b>Figura 46</b> – Espectros de RPE das sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada. ....	68
<b>Figura 47</b> – Espectro de RPE da semente de mostarda. ....	70
<b>Figura 48</b> – Espectro de RPE da amostra de goethita. ....	71
<b>Figura 49</b> – Espectro de RPE da amostra de magnetita, que apresentou sinais de $Fe^{3+}$ , à temperatura ambiente. ....	72
<b>Figura 50</b> – Espectro de RPE da amostra de hematita. ....	73
<b>Figura 51</b> – Espectro de RPE da amostra de ferrihidrita, que apresentou sinais de $Fe^{3+}$ , à temperatura ambiente. ....	74
<b>Figura 52</b> – Espectros da semente de milho e da goethita. ....	75
<b>Figura 53</b> – Espectros de RPE da amostra de sorgo. ....	76
<b>Figura 54</b> – Espectros de RPE da amostra de goethita. ....	76
<b>Figura 55</b> – Espectros de RPE das sementes de sorgo (linha em azul) e mostarda (linha em vermelho) e da goethita (linha preta). ....	77
<b>Figura 56</b> – Comparação dos espectros de RPE das sementes de sorgo com o da goethita, que apresentaram sinais de $Fe^{3+}$ , a 77 K. ....	78

<b>Figura 57</b> – Espectro e simulação do espectro de RPE da semente de sorgo a 77 K, e suas respectivas linhas. ....	79
<b>Figura 58</b> – Difratoograma da goethita e hematita .....	88
<b>Figura 59</b> – Espectro de RPE da hematita a 77 K. ....	89
<b>Figura 60</b> – Espectro de RPE da ferrihidrita a 77 K. ....	90
<b>Figura 61</b> – Espectro de RPE da magnetita a 77 K. ....	91

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Relação entre o tempo de relaxação spin-spin ( $T_2$ ) e as formas de linhas gaussianas e lorentzianas. ....	25
<b>Tabela 2</b> – Frequências habitualmente usadas em espectrômetros de RPE. ....	26
<b>Tabela 3</b> – Condições experimentais das medidas: temperatura (T), varredura do campo magnético (V), tempo de varredura ( $t_V$ ), potência (P), frequência ( $\nu$ ), modulação (M), amplitude (A) e tempo de resposta (R). ....	54
<b>Tabela 4</b> – Fator g dos Radicais Livres nas Sementes .....	64
<b>Tabela 5</b> – Faixa de valores do fator g para radicais livres .....	65
<b>Tabela 6</b> – Intensidade relativa do sinal de radical livre orgânico. ....	66
<b>Tabela 7</b> – Fator g e largura de linha pico a pico para os sinais de $Fe^{3+}$ nas sementes. ....	67
<b>Tabela 8</b> – Intensidade relativa do sinal de $Fe^{3+}$ nas sementes.....	69
<b>Tabela 9</b> – Resumo dos parâmetros de RPE das sementes. ....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica

RSE – Ressonância de Spin Eletrônico

$g$  – Fator Espectroscópico

$\beta$  – Magnéton de Bohr

**S** – Spin Eletrônico

**H** – Campo Magnético

**H** – Operador Hamiltoniano

$M_S$  – Momento Magnético Eletrônico

$E$  – Nível de Energia

$\nu$  – Frequência

$h$  – Constante de Planck

$\hbar$  – Constante de Planck ( $\hbar = h / 2\pi$ )

$H_0$  – Campo Ressonante.

**L** – Momento Angular Orbital Total

**J** – Momento Angular Total

$\mu_S$  – Momento Dipolo Magnético de Spin

$\mu_L$  – Momento Dipolo Magnético Orbital

$\mu$  – Momento Dipolo Magnético Total

$\mu_J$  – Componente de  $\mu$  na direção de **J**.

$\mu_H$  – Componente de  $\mu$  na direção de **H**.

$n$  – Número Quântico Principal

$s$  – Número Quântico de Spin

$l$  – Número Quântico Azimutal

$j$  – Número Quântico Total

$m_j$  – Número Quântico Magnético

$g_L$  – Fator  $g$  Orbital

$g_S$  – Fator  $g$  de Spin

$\Delta H_{1/2}$  – Largura à Meia Altura

$\Delta H_{pp}$  – Largura de Linha Pico a Pico

$T_2$  – Tempo de Relaxação Spin-spin

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1 PRINCÍPIOS DE RPE .....	15
1.1.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	15
1.1.2 Princípios Fundamentais de RPE .....	16
1.1.3 Principais Parâmetros do Espectro de RPE .....	22
1.1.3.1 Intensidade do sinal de RPE .....	22
1.1.3.2 Intensidade relativa de espécies .....	23
1.1.3.3 Largura de linha .....	23
1.1.3.4 O sinal de RPE .....	24
1.1.4 Sistema de Aquisição de Dados .....	27
1.1.4.1 A cavidade .....	28
1.1.4.2 O campo magnético .....	29
1.1.4.3 Detector .....	30
1.1.4.4 Dispositivos para variação de temperatura .....	30
1.2 SEMENTES .....	32
1.3 ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS .....	35
1.4 RADICAL LIVRE ORGÂNICO .....	35
1.5 COMPOSTOS DE FERRO .....	37
1.5.1 Goethita .....	37
1.5.2 Magnetita .....	41
1.5.3 Hematita .....	42
1.5.4 Ferrihidrita .....	44
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	46
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	47
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	56
4.1 RADICAL LIVRE ORGÂNICO .....	62
4.2 SINAL DE $Fe^{3+}$ .....	66
<b>CONCLUSÃO</b> .....	81

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	82
<b>ANEXOS</b> .....	86
ANEXO A Preparação dos Compostos de Ferro .....	87
ANEXO B Espectros em baixa temperatura .....	89

## 1 INTRODUÇÃO

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi utilizada no presente trabalho para caracterizar e comparar as espécies paramagnéticas presentes nas sementes. Até o momento existem poucas publicações de estudos com sementes por espectroscopia de RPE. Tal espectroscopia é uma técnica não destrutiva que consiste na absorção ressonante de micro-ondas por amostra paramagnética colocada em um campo magnético. (VUGMAN; HERBST, 2007). Esta técnica é relevante a sistemas paramagnéticos, fornecendo informações precisas e detalhadas, muitas vezes inacessíveis por outras técnicas (ORTON, 1968). A técnica de RPE detecta espécies paramagnéticas, podendo verificar se a espécie é um radical livre, se é uma molécula orgânica, ou quando possui metais de transição, em complexos inorgânicos ou metaloproteínas. As espécies paramagnéticas obtidas por espectroscopia de RPE neste trabalho foram: radical livre orgânico e  $\text{Fe}^{3+}$ .

Uma vez que a caracterização estrutural direta de alguns radicais é bastante difícil, a técnica de ressonância paramagnética eletrônica surge como a mais simples e, muitas vezes, como a mais útil ferramenta para detectar, identificar, monitorar e caracterizar as propriedades dos radicais livres em diferentes condições e ambientes (IMPROTA; BARONE, 2004).

Alguns compostos de ferro, como goethita, hematita, magnetita e ferrihidrita, também foram investigados, uma vez que se encontra em quantidades apreciáveis no solo, podem estar presentes também nas sementes. A caracterização de tais espécies é fundamental para compreender os espectros de RPE das sementes.

### 1.1 PRINCÍPIOS DE RPE

#### 1.1.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é um método utilizado para observar a absorção de ressonância de micro-ondas por elétrons de spins desemparelhados em um campo

magnético. Tal técnica foi desenvolvida por Zavoisky após a Segunda Guerra Mundial usando micro-ondas e estados sólidos eletrônicos (IKEYA, 1993).

A matéria, quando submetida a um campo magnético, reage apresentando uma magnetização temporária. A propriedade que se relaciona com a magnetização de uma amostra num campo magnético aplicado chama-se susceptibilidade magnética. Podem existir na natureza, de maneira geral, materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos. (KITTEL, 1978)

O diamagnetismo é uma propriedade da matéria em geral, já o paramagnetismo é propriedade de alguns materiais cujas moléculas apresentam elétrons com um momento magnético total diferente de zero (GERSON; HUBER, 2003). Uma simples explicação de sua origem é proveniente da teoria quântica de estrutura atômica. Um átomo ou uma molécula que contém elétrons desemparelhados tem um momento angular não nulo e possui um momento magnético correspondente. O exemplo mais conhecido é o de íons de grupos de transição em que elétrons desemparelhados estão em camadas parcialmente completas. Essas camadas incompletas ocorrem nos seguintes grupos: grupo do ferro (3d), grupo do paládio (4d), grupo da platina (5d), grupo das terras raras (4f) e grupo dos actínídeos (5f) (ORTON, 1968). Já o ferromagnetismo é uma propriedade de um material que apresenta magnetização espontânea, ou seja, há momento magnético mesmo que o campo aplicado seja nulo. Em materiais antiferromagnéticos, o ordenamento dos spins é antiparalelo, de forma que o momento magnético total seja nulo abaixo da temperatura de Néel (KITTEL, 1978).

### 1.1.2 Princípios Fundamentais de RPE

Um íon pode existir em um grande número de níveis de energia discretos. A energia total destes íons é representada como autovalores do operador Hamiltoniano. Com isso, o método da Hamiltoniana de Spin, consiste em um meio formal de descrever a energia em termos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitem que os resultados experimentais sejam expressos de forma simples e concisa (ORTON, 1968). A Hamiltoniana de spin de uma energia de interação de um átomo paramagnético em um campo magnético  $\mathbf{H}$  é dada por:

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

onde  $g$  é o fator espectroscópico,  $\beta$  é o magnéton de Bohr,  $\mathbf{S}$  é o spin eletrônico e  $\mathbf{H}$  é o campo magnético. (VUGMAN; HERBST, 2007).

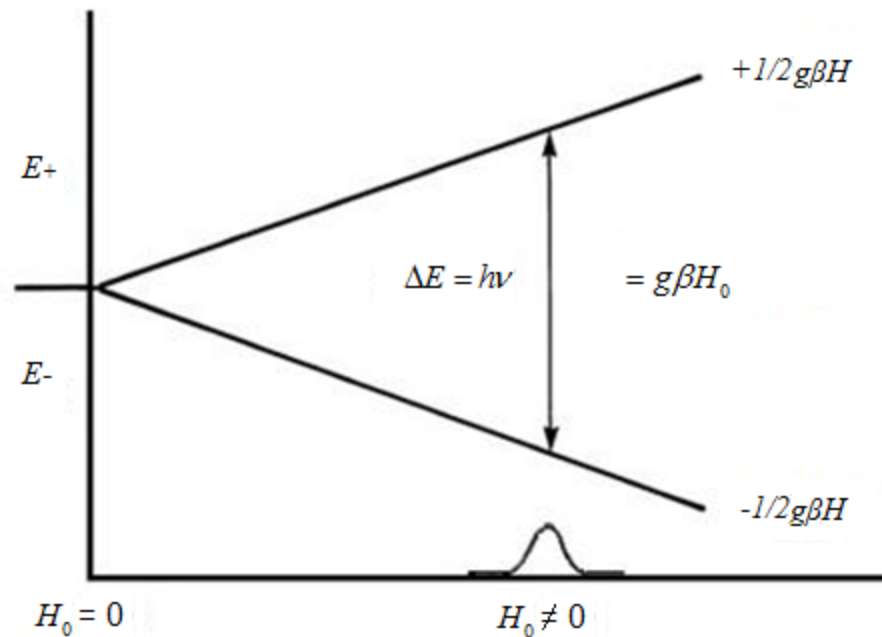
Para determinar a energia de um sistema, calculam-se os autovalores da hamiltoniana. No caso em que o campo magnético seja aplicado na direção  $z$ , as componentes do produto escalar referentes às direções  $x$  e  $y$  na equação (1) serão nulas, de forma que o único operador presente na expressão seja a componente  $z$  do operador de spin,  $S_z$ , cujos autovalores são  $M_s = \pm 1/2$ .

Um diagrama simplificado de níveis de energia ( $E = g\beta H M_s$ ) para uma partícula de spin  $S = 1/2$  num campo magnético é apresentado na figura 1. O spin é um momento angular orbital intrínseco do elétron, não clássico (GERSON; HUBER, 2003). Os níveis são rotulados com os símbolos  $E_+$  e  $E_-$ , quando o momento magnético eletrônico se alinha paralelamente ( $M_s = +1/2$ ) ou antiparalelamente ( $M_s = -1/2$ ) ao campo magnético externo aplicado ( $\mathbf{H}$ ), respectivamente. A degenerescência dos níveis de energia na presença de um campo magnético é chamada de efeito Zeeman (POOLE, 1967). A condição de ressonância ocorre quando a frequência,  $\nu$ , da fonte de radiação é ajustada para que a energia absorvida seja:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_0 \quad (2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $H_0$  é o campo ressonante.

**Figura 1** – Esquema de níveis de energia para um sistema simplificado.



Fonte: Gerson e Huber (2003, p. 5).

A intensidade da transição mostrada é a energia que deve ser absorvida pelo elétron, se movendo do nível inferior para o superior (WEIL; BOLTON, 2007). Pode-se obter a absorção de ressonância varrendo todo o campo magnético ( $\mathbf{H}$ ), enquanto mantêm-se a frequência ( $\nu$ ) constante ou mantendo-se o campo magnético constante e variando-se a frequência, porém, experimentalmente é mais utilizado o primeiro sistema.

Em sólidos, os fatores  $g$  de muitas espécies são ligeiramente diferentes do  $g$  do elétron livre ( $g_e = 2,0023$ ) devido à contribuição do momento angular orbital via interação magnética spin-orbita (IKEYA, 1993). No caso do elétron livre, não há o momento angular orbital, apenas o spin.

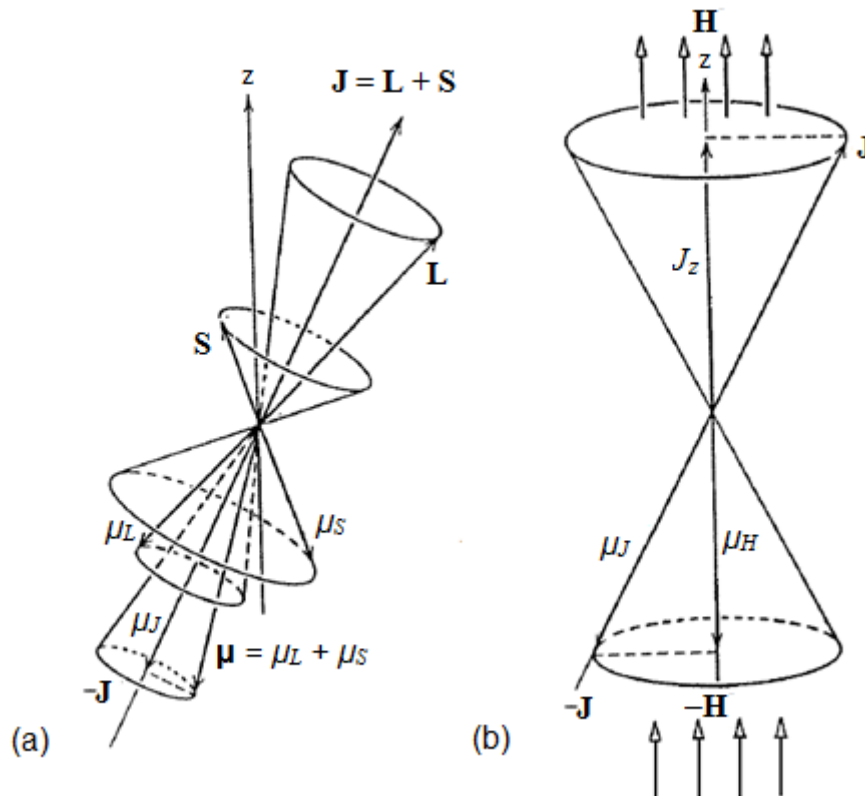
Considerando um sistema em que um elétron tenha um momento angular orbital total  $\mathbf{L}$  e um spin total  $\mathbf{S}$  acoplado-se para formar o momento angular  $\mathbf{J}$  de um átomo típico, o qual é obtido pelo vetor soma:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (3)$$

onde  $\mathbf{J}$  tem tais intensidades possíveis:  $|\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ ,  $|\mathbf{L} - \mathbf{S} + 1|, \dots, |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$ . O momento dipolo magnético orbital total  $\mu_J$  acopla-se da mesma forma formando o momento

dipolo magnético total  $\boldsymbol{\mu}$ . Como a constante de proporcionalidade entre  $\mathbf{L}$  e  $\mu_L$  é a metade da constante de proporcionalidade entre  $\mathbf{S}$  e  $\mu_S$ , o momento dipolo total não será exatamente antiparalelo a  $\mathbf{J}$ . Como  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  precessionam rapidamente em torno de  $\mathbf{J}$ ,  $\mu_L$  e  $\mu_S$  também o farão, levando  $\boldsymbol{\mu}$  a precessionar em torno de  $-\mathbf{J}$  com a mesma velocidade. A componente de  $\boldsymbol{\mu}$  perpendicular a  $-\mathbf{J}$  terá então a média nula e a componente paralela a  $-\mathbf{J}$  será uma constante de valor  $\mu_J$ . Num campo magnético fraco aplicado  $\mathbf{H}$ , aparece um torque que faz com que a direção de  $-\mathbf{J}$ , sobre a qual  $\boldsymbol{\mu}$  tem a componente média constante  $\mu_J$ , precessione em torno da direção  $-\mathbf{H}$ . Assim o valor médio dessa componente na direção do campo tem valor  $\mu_H$ . Tal sistema está apresentado na figura 2.

**Figura 2** – a)  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  e  $\boldsymbol{\mu} = \mu_L + \mu_S$  (b)  $\mu_J$  precessionando em da direção de  $\mu_H$ .



Fonte: Eisberg e Resnick (1979, p. 465).

Sabendo-se que o momento magnético de um spin  $\mu_S$  e momento magnético associado ao momento orbital  $\mu_L$  são dados por:

$$\mu_S = g\beta\mathbf{S} \quad (4)$$

$$\mu_L = g\beta\mathbf{L} \quad (5)$$

onde  $g = 2$  para o momento de spin,  $g = 1$  para o momento orbital e o magnéton de Bohr definido por  $\beta = e\hbar/2m$ .

O momento magnético total é dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_L + \mu_S = g\beta\mathbf{L} + g\beta\mathbf{S} = \beta\mathbf{L} + 2\beta\mathbf{S} \quad (6)$$

A energia de interação entre o momento magnético e o campo magnético é dada por:

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \mu_H H \quad (7)$$

onde  $\mu_H$  é a componente de  $\boldsymbol{\mu}$  ao longo da direção  $\mathbf{H}$ . Como  $\boldsymbol{\mu}$  precessiona mais rapidamente em torno de  $\mathbf{J}$  que em torno de  $\mathbf{H}$ , podemos determinar  $\mu_H$  a partir de  $\mu_J$ , que é a componente média de  $\boldsymbol{\mu}$  na direção de  $\mathbf{J}$ . Esta se calcula multiplicando  $\boldsymbol{\mu}$  pelo cosseno do ângulo entre  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{J}$ . E, finalmente,  $\mu_H$  será dado pelo produto de  $\mu_J$ , pelo cosseno do ângulo entre  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{H}$ , ou seja:

$$\mu_J = \frac{\beta}{\hbar} \frac{(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S})}{J} \quad (8)$$

$$\mu_H = \mu_J \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}}{J} = \frac{\beta}{\hbar} \frac{(3J^2 + S^2 - L^2)}{2J^2} J_z \quad (9)$$

onde escolhemos o eixo dos  $z$  na direção de  $\mathbf{H}$ .

Substituindo a equação (9) na equação de energia (7):

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = \mu_H B = \frac{\beta H}{\hbar} \frac{(3J^2 + S^2 - L^2)}{2J^2} J_z \quad (10)$$

No estado especificado pelos números quântico  $s$ ,  $l$ ,  $j$  e  $m_j$ , as grandezas dinâmicas são dadas por:  $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ ,  $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ,  $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$  e  $J_z = m_j\hbar$ . A energia do desdobramento de Zeeman fica como:

$$\Delta E = \beta H g m_j \quad (11)$$

onde

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (12)$$

que é o fator  $g$  de Landé. Observe que  $g = 1 = g_L$  quando  $s = 0$  e  $j = l$ , já quando  $l = 0$  e  $j = s$ ,  $g = 2 = g_S$ . Esses são os valores esperados, pois se  $s=0$ , o momento angular é somente orbital e, se  $l = 0$ , o momento angular é puramente de spin. Então o fator  $g$  é variável, determinando a razão entre o momento magnético orbital e momento magnético de spin. (EISBERG; RESNICK, 1979)

Nos átomos, os momentos magnéticos são devidos aos spins dos elétrons,  $\mathbf{S}$ , e aos momentos angulares,  $\mathbf{L}$ . No entanto, em moléculas, em geral, e em moléculas orgânicas, particularmente, os momentos angulares orbitais são essencialmente ineficazes, embora possam alterar ligeiramente o fator  $g$  via acoplamento spin-órbita. O paramagnetismo de moléculas orgânicas, assim, surge quase que inteiramente dos spins eletrônicos. Quando se fala em ressonância paramagnética de moléculas, é comum usar o nome de Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) em vez de expressão mais geral: Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), pois as moléculas orgânicas contêm muitos elétrons, de forma que a função de spin total é devida à contribuição de todos os elétrons. Estas contribuições se cancelam para a maioria dos elétrons que ocupam orbitais emparelhados e têm spins opostos. Assim, os elétrons com spins desemparelhados ocupam orbitais isoladamente, que são relevantes para a função de spin total. (GERSON; HUBER, 2003)

O número quântico de spin  $\mathbf{S}$  torna-se então uma soma algébrica positiva dos números correspondentes,  $1/2$ , dos elétrons desemparelhados, e à

multiplicidade de spin,  $2S+1$  níveis, que é par (ou ímpar) para um número de elétrons ímpar (ou par), representa o momento magnético eletrônico,  $M_S = S, S-1, \dots, -S$ , associado com o spin  $S$ . Um único elétron desemparelhado, portanto, dá origem a um dubleto, porque  $2S+1 = 2$  para  $S = 1/2$  e  $M_S = 1/2$  ou  $-1/2$ . Dois elétrons desemparelhados têm  $S = (1/2) - (1/2) = 0$  ou  $S = 1(1/2) + (1/2) = 1$ , ou seja, eles levam a um singleto com  $2S+1 = 1$  e  $M_S = 0$  ou um tripleto com  $2S+1 = 3$  e  $M_S = 1, 0$  ou  $-1$ . Para um sistema de muitos elétrons teremos: dois elétrons,  $S=0$  (singleto) e  $S=1$  (tripleto); três elétrons,  $S=1/2$  (dubleto) e  $S=3/2$  (quarteto); quatro elétrons,  $S=0$  (singleto),  $S=1$  (tripleto) e  $S=2$  (quinteto); cinco elétrons,  $S=1/2$  (dubleto),  $S=3/2$  (quarteto),  $S=5/2$  (sexteto). (GERSON; HUBER, 2003)

### 1.1.3 Principais Parâmetros do Espectro de RPE

Quase todos os aspectos dos espectros de RPE devem ser interpretados de uma forma rígida e quantitativa em termos do tipo de interação dos elétrons desemparelhados com o ambiente, característica do orbital ocupado pelo elétron, ou a natureza do movimento molecular. Destes, os mais significativos são: forma da linha (gaussiana ou lorentziana); intensidade da linha, posição da linha (campo de ressonância) revelando os campos magnéticos internos representados pelo spin; largura da linha a meia altura ( $\Delta H_{1/2}$ ), largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ), intensidade e multiplicidade da linha (extensão espectroscópica); a assimetria, número de linhas e a separação das linhas de estrutura hiperfina. (PLONKA; ELAS, 2002).

#### 1.1.3.1 Intensidade do sinal de RPE

O resultado da área integrada de uma linha de absorção é proporcional ao número de spins (POOLE, 1967) em comparação com um marcador de campo magnético (PLONKA; ELAS, 2002). Espectros também podem revelar a estrutura das espécies paramagnéticas, micro ambiente e movimentos.

A intensidade da integral é na verdade, a diferença na população do nível de energia e, conseqüentemente, o valor da absorção na região micro-ondas é proporcional ao número de elétrons desemparelhados na amostra (HAIRE et al., 1997).

### 1.1.3.2 Intensidade relativa de espécies

A intensidade relativa (número de espécies paramagnéticas) é a razão entre a amplitude do sinal de RPE da amostra analisada comparada com a amplitude do sinal de RPE do marcador de campo magnético. Ela é diretamente proporcional à concentração de espécies obtidas pela integração do espectro.

### 1.1.3.3 Largura de linha

A largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) é definida como a distância entre o pico máximo e o pico mínimo da derivada da curva de absorção (IKEYA, 1993). Variações na largura de linha revelam o movimento do spin ou da vizinhança (KITTEL, 1978). Ela fornece um parâmetro suplementar caracterizando as condições de absorção e é determinada pela separação dos níveis de energia ocupados com os elétrons desemparelhados.

As formas de linha são determinadas pelos tipos de interação entre o sistema de spins e sua vizinhança enquanto a largura de linha depende da intensidade da interação e do tempo de relaxação (ALGER, 1968). São os dois principais tipos de interações que produzem aumento na largura de linha de ressonância:

**Interação Spin-Rede:** existe entre o spin do elétron desemparelhado e sua vizinhança (rede cristalina ou sistema molecular). Neste caso, a energia absorvida pelo spin é transmitida para a rede ou para todo o sistema molecular, que absorve energia de forma contínua. Sem este mecanismo os elétrons absorveriam energia de micro-ondas e passariam do nível inferior para o nível superior até que sua população se igualasse e a absorção deixasse de ocorrer. Quando a interação spin-rede é grande os elétrons podem ocupar o nível superior por um tempo muito curto. Uma interação forte deste tipo causa uma rápida relaxação spin rede, conduzindo assim ao alargamento da linha de absorção, pois pelo princípio da incerteza de Heisenberg, pode-se concluir que a largura de linha é inversamente proporcional ao tempo de relaxação ( $T_1$ ). (SAIFUTDINOV et al., 2001).

**Interação Spin-Spin:** envolve a energia de troca entre spins, ao invés de dar energia para a rede cristalina ou para o sistema molecular. Semelhante à interação spin-rede, isto não favorece o equilíbrio térmico. (SAIFUTDINOV et al.,

2001). A quantidade  $T_2$  é denominada tempo de relaxação que é, pelo menos, tão pequena quanto  $T_1$  (PAKE, 1962).

#### 1.1.3.4 O sinal de RPE

O espectro de RPE é registrado como a curva da derivada da absorção em função do campo, porque o arranjo experimental é construído de modo a manter fixa a frequência, variando o módulo do campo magnético; a amplitude do sinal detectado, que tem a mesma frequência da modulação, é aproximadamente proporcional à inclinação da tangente à linha de absorção no ponto central do intervalo de oscilação do campo (IKEYA, 1993).

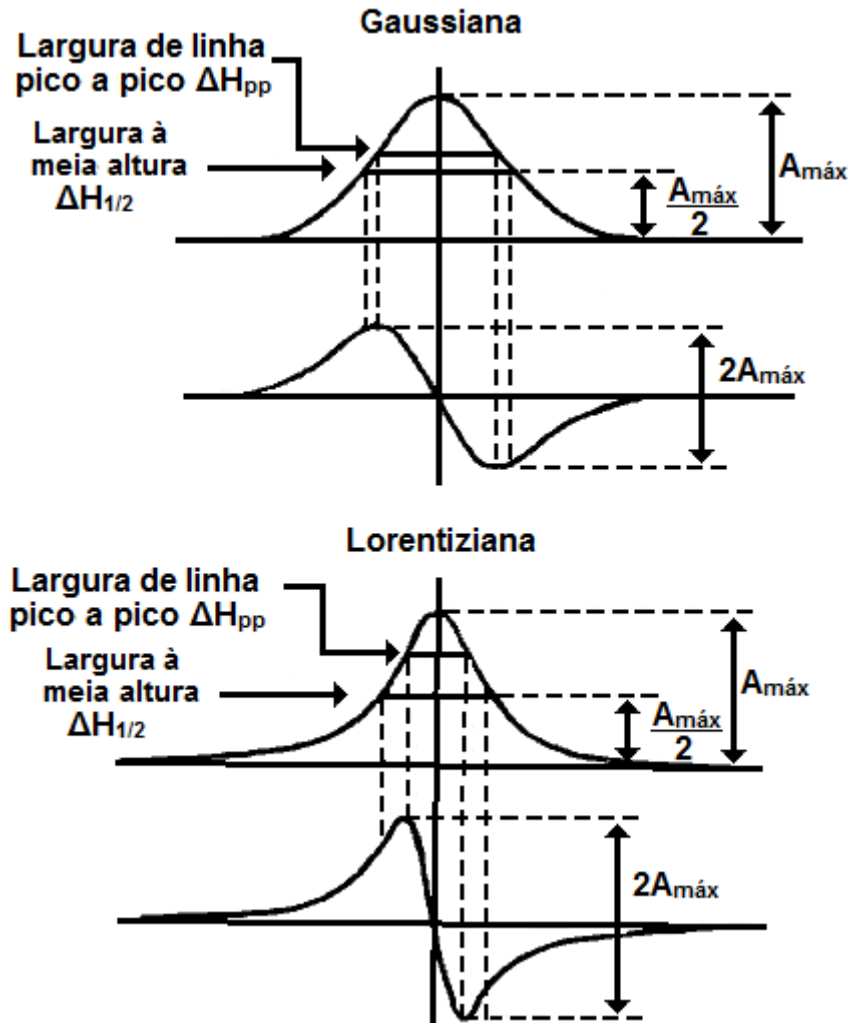
Os espectros de RPE representam a derivada primeira das linhas de absorção de micro-ondas em função linear do campo magnético aplicado. As linhas de absorção são linhas: gaussiana (mais localizadas), lorentziana (linhas com “caudas” mais alongadas) ou a composição das duas. A composição depende do problema específico: interações estáticas levam ao predomínio de gaussianas, interações dinâmicas favorecem as linhas lorentzianas (VUGMAN; HERBST, 2007).

Experimentalmente, a primeira derivada da linha de absorção é registrada na espectroscopia de RPE, e um dos parâmetros obtidos é a largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) que pode ser relacionada com a largura à meia altura ( $\Delta H_{1/2}$ ) através da razão:

$$R = \frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} \quad (13)$$

A forma típica da linha de absorção e sua primeira derivada (figura 3) mostram o significado dos parâmetros  $\Delta H_{1/2}$  e  $\Delta H_{pp}$  (CAMPOS, 2002). A relação entre o tempo de relaxação spin-spin e a forma de linha é mostrada na tabela 1.

**Figura 3** – Curvas de absorção e da primeira derivada das formas de linhas gaussianas e lorentzianas.



Fonte: Ikeya (1993, p.34)

**Tabela 1** – Relação entre o tempo de relaxação spin-spin ( $T_2$ ) e as formas de linhas gaussianas e lorentzianas.

Forma da Linha	$\Delta H_{1/2}$	$\Delta H_{pp}$	$\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}}$
Gaussiana	$\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{T_2}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi T_2}}$	1.177
Lorentziana	$\frac{1}{nT_2}$	$\frac{1}{\sqrt{3\pi T_2}}$	1.732

Fonte: Ikeya (1993, p. 34)

Geralmente, o campo magnético é modulado por um campo magnético senoidal adicional de 100 kHz de pequena amplitude. Portanto, a absorção de micro-ondas é modulada por uma grande frequência de 100 kHz e simultaneamente amplificada eletronicamente (usando um amplificador dentro do sistema). A largura de modulação de um campo magnético pode ser menor que a largura à meia altura do sinal. A modulação espectroscópica permite a detecção de pequenos níveis de absorção de micro-ondas. Se a largura de campo magnético do RPE é 10 Gauss, pode-se detectar um número mínimo de  $10^9 \sim 10^{10}$  spins numa amostra. A sensibilidade do espectrômetro é muito grande, pois o número de átomos por  $\text{cm}^3$  nos sólidos é da ordem de  $10^{22} \sim 10^{23}$ . (IKEYA, 1993)

As frequências habitualmente utilizadas em espectrômetros de RPE são apresentadas na tabela 2, além dos respectivos nomes das bandas de micro-ondas.

**Tabela 2** – Frequências habitualmente usadas em espectrômetros de RPE.

<b>Banda de micro-ondas</b>	<b>Frequência (GHz)</b>	<b>B (Gauss)</b>
<b>L</b>	1,1	392
<b>S</b>	3,0	1070
<b>X</b>	9,75	3480
<b>K</b>	24,0	8600
<b>Q</b>	34,0	12000
<b>W</b>	94,0	34000
<b>–</b>	360,0	128000

Fonte: Reiger (2007, p. 4)

Por uma questão prática para RPE, os guias de onda não podem ser muito grande ou muito pequeno (1 cm é pequeno e 10 cm, grande), a escolha mais comum é o espectrômetro de banda-X, que tem comprimento de onda na faixa de 3,0-3,3 cm ( $\nu \approx 9-10$  GHz). (REIGER, 2007)

#### 1.1.4 Sistema de Aquisição de Dados

O espectrômetro é o dispositivo utilizado para a caracterização das amostras pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (vide figura 4).

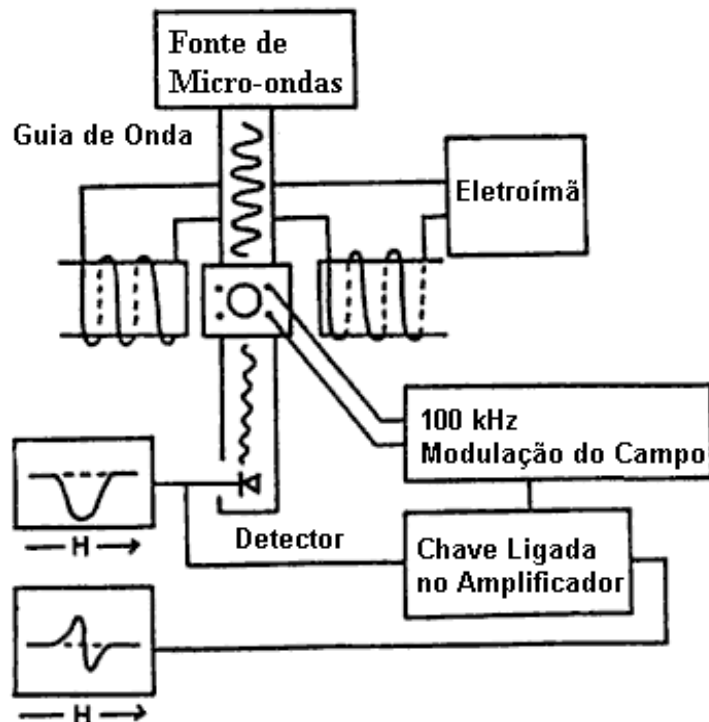
**Figura 4** – Foto do espectrômetro de RPE.



**Fonte:** Piccinato (2009, p. 29)

O espectrômetro de RPE é composto basicamente por uma fonte de radiação eletromagnética, uma cavidade, eletroímãs e um detector (vide figura 5).

**Figura 5** – Esquema de um espectrômetro de RPE.



Fonte: Ikeya (1993, p. 31)

A fonte de radiação eletromagnética emite ondas eletromagnéticas que percorrem o guia de onda e chegam à cavidade onde são colocadas as amostras, as quais são cercadas por eletroímãs. A radiação emitida da fonte é atenuada pela amostra e este campo atenuado que é captado pelo detector.

#### 1.1.4.1 A cavidade

O tamanho da cavidade não é ajustável, mas ela deve conter exatamente um comprimento de onda. Então, o espectrômetro deverá ser ajustado de tal forma que a frequência do Klystron seja igual à frequência da cavidade ressonante. Veja a cavidade do espectrômetro na figura 6.

**Figura 6** – Caverna do espectrômetro de RPE.



**Fonte:** Piccinato (2009, p. 30)

O procedimento de ajustar a sintonia é feito observando a energia do Klystron. Ou seja, a frequência é varrida através de uma escala que inclui a caverna de ressonância varrendo a voltagem do refletor do Klystron e a corrente do diodo detector é plotado em um osciloscópio. Quando a frequência do Klystron está próxima da ressonância da caverna, as micro-ondas são absorvidas pela caverna e a potência refletida da caverna para o diodo é minimizada, resultando numa queda na energia, que é mostrada em um osciloscópio e deve ser centrada usando o ajuste grosso de frequência, enquanto a tensão do refletor é usada para se ter o ajuste fino da frequência (RIEGER, 2007).

#### 1.1.4.2 O campo magnético

Em experimentos de RPE, o campo magnético estático  $H$  geralmente é controlável e estável. As variações deste campo são traduzidas em variações correspondentes em energia de separação  $\Delta E$ . A intensidade de  $H$  pode ser medida e controlada por um detector de efeito Hall. Uma vez que cada linha de absorção tem uma largura diferente de zero, é conveniente usar uma unidade de varredura para percorrer a região do campo  $H$  abrangendo a linha. A menos que  $H$  seja uniforme sobre o volume de amostra, as linhas espectrais observadas são alargadas. (WEIL; BOLTON, 2007)

#### 1.1.4.3 Detector

Há vários tipos de diodos de estado sólido que são sensíveis à energia de micro-ondas. As linhas de absorção podem ser observadas no espectro de RPE, quando a separação dos dois níveis de energia é igual a um quantum de energia,  $h\nu$ , de um fóton de micro-ondas incidente. A absorção de fótons pela amostra é indicada por uma mudança na corrente do detector. (WEIL; BOLTON, 2007)

A detecção do sinal de absorção intenso só é possível para as amostras que contém uma concentração elevada de elétrons desemparelhados. Caso a amostra apresente baixa concentração de elétrons desemparelhados, aparecem ruídos com o sinal, tornando difícil a detecção do sinal. Em um típico espectrômetro de ressonância paramagnética de frequência fixa, um modulador de campo impõe uma componente alternada sobre o campo magnético estático  $\mathbf{H}$  para que se diminua o ruído do sinal. Isso resulta em um sinal alternado no detector de micro-ondas que pode ser amplificado em um amplificador de banda estreita. Normalmente, o sinal resultante é retificado e assume uma dependência em  $\mathbf{H}$  que se assemelha à primeira derivada de uma linha de absorção. (WEIL; BOLTON, 2007)

#### 1.1.4.4 Dispositivos para variação de temperatura

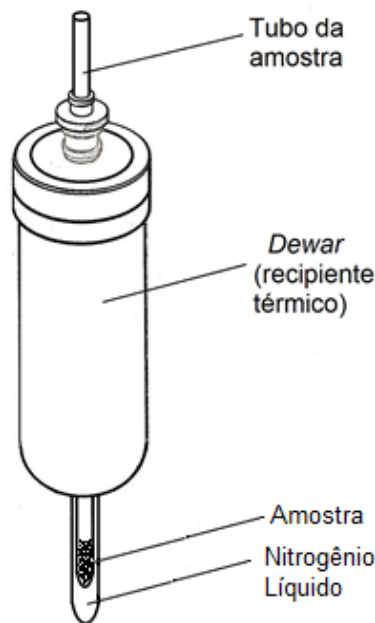
Os experimentos de RPE detectam a absorção líquida, ou seja, a diferença entre o número de fótons emitidos e absorvidos. Sendo que a absorção é proporcional ao número de spins no nível inferior e a emissão é proporcional ao número de spins no nível superior. A sensibilidade do RPE (absorção líquida) aumenta com o número total de spins e com a diminuição da temperatura (RIEGER, 2007). O do tempo de relaxação (tempo em que os spins eletrônicos excitados pela absorção de quanta de micro-onda retorna ao nível inferior) tende a aumentar drasticamente com a diminuição da temperatura (WEIL; BOLTON, 2007).

Medidas em baixas temperaturas apresentam largura de linha estreita, aumenta a população de spins no estado inferior devido ao fator de Boltzmann ( $e^{-g\beta H/k_B T}$ ) e aumenta a intensidade do sinal em relação ao ruído (com um fator de aumento em torno de quatro, quando à temperatura de 77 K). O

congelamento da água em uma amostra também reduz a perda de energia de micro-onda, o que aumenta a intensidade do sinal.

Um esquema do *dewar* (recipiente térmico) JES-UCD-2X está apresentado na figura 7, no qual é inserido nitrogênio líquido (à temperatura de 77 K) e, posteriormente, o tubo da amostra.

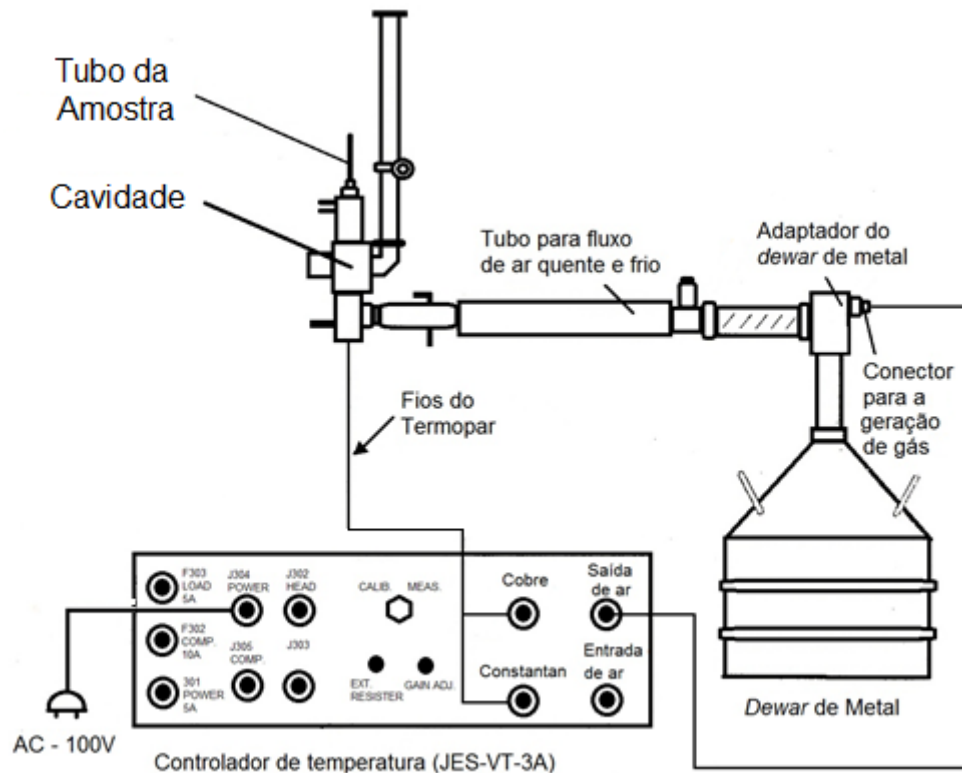
**Figura 7** – Esquema do *dewar* JES-UCD-2X contendo nitrogênio líquido e o tubo de amostra.



**Fonte:** Jeol [1975?]

Além dessa técnica, a variação térmica também é uma ferramenta utilizada para observar o comportamento dos parâmetros dos sinais de RPE, tais como a largura de linha, a intensidade do sinal e o fator  $g$ . A figura 8 apresenta um esquema do controlador de temperatura JES-VT-3A da JEOL, que acoplado no espectrômetro de RPE, permite experimentos em uma faixa de temperaturas desde 100 até 570 K, utilizando fluxo de nitrogênio ( $N_2$ ).

**Figura 8** – Esquema do controlador de temperatura JES-VT-3A.



Fonte: Jeol [1975?]

## 1.2 SEMENTES

As sementes são constituídas de substâncias estruturais, como os oligo e polissacarídeos das paredes celulares, e de substâncias de reserva, como proteínas, lipídios e carboidratos (BEGNAMI, 1998, apud EICHELBERGER et. al, 2002<sup>1</sup>). As proteínas de reserva cuja função principal é o suprimento de aminoácidos para a formação de novas proteínas durante a germinação (PERNOLLET; MOSSÉ, 1983, apud EICHELBERGER et. al, 2002<sup>2</sup>), podem, no entanto, ter a fração carbonada dos aminoácidos utilizada para consumo respiratório. As enzimas constituem um grupo de proteínas que exerce função importante na catalisação de reações químicas de oxidação das substâncias de reserva no suprimento energético

<sup>1</sup> (BEGNAMI, 1998, apud EICHELBERGER; MAIA, M; PESKE; MORAES). Composição química de semente de azevém em resposta ao retardamento da secagem e ao armazenamento. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 692-701, 2002.

<sup>2</sup> (PERNOLLET; MOSSÉ, 1983, apud EICHELBERGER; MAIA; PESKE; MORAES). Composição química de semente de azevém em resposta ao retardamento da secagem e ao armazenamento. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 692-701, 2002.

e na síntese de novos compostos (CLIFFORD, 1985; BEWLWY, BLACK. 1994, apud EICHELBERGER et. al, 2002<sup>3</sup>).

Entre todos os nutrientes, o ferro é o mais requerido pelas plantas, o qual pode ser classificado com o férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ou ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ). A importância do ferro é devida a duas funções da planta. Uma dessas funções refere-se à síntese de clorofila, em que enzimas redoxes têm componentes heme-citocromos e não heme ferro-sulfúreo proteínas envolvendo a fotossíntese, fixação de nitrogênio e respiração. Durante o percurso, há a transferência de elétron do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ . O ferro também é um constituinte de varias enzimas oxidase, tal como catalase e peroxidase. O ferro não constitui a molécula de clorofila, mas sua função na síntese da clorofila ainda é um mistério.

As deficiências de ferro nas plantas são comuns por causa da propensão do  $\text{Fe}^{3+}$  estar na forma de um hidróxido insolúvel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) no pH biológico. Este problema é particularmente severo nos solos neutros ou alcalinos. Já nos solos ácidos, o ferro é bastante solúvel, mas pode causar a toxicidade devida ao excesso de absorção de ferro. O problema da deficiência de ferro pode ser resolvido com a aplicação de ferro quelato diretamente no solo ou nas folhas. O quelato (do grego, *chele* ou “garra”) é um complexo estável formado entre um íon metálico e uma molécula orgânica, chamado de ligante ou agente quelante. O ligante e o íon metálico compartilham pares de elétrons, formando ligações covalentes (FREIFELDER, 1985, apud HOPKINS, 1999<sup>4</sup>). Como agentes quelantes tem muita afinidade com muitos metais, a formação do complexo reduz a possibilidade de formação de precipitados insolúveis. Ao mesmo tempo, o metal pode facilmente ser retirado do quelato por absorção da planta. Um dos agentes quelantes mais comuns é o sal de sódio da etilenodiamino tetra-acético, ou EDTA (HOPINKS, 1999).

A deficiência de ferro induz a várias mudanças morfológicas e bioquímicas nas raízes das dicotiledôneas e monocotiledôneas (não gramíneas). Estas incluem a formação da transferência especializada de células na epiderme da raiz, aumentando a produção de próton no solo ao redor das raízes e liberando fortes ligantes, tal como ácido cafeico, pelas raízes (Figura 9-a). Simultaneamente,

<sup>3</sup> (CLIFFORD, 1985; BEWLWY, BLACK. 1994, apud EICHELBERGER; MAIA; PESKE; MORAES). Composição química de semente de azevém em resposta ao retardamento da secagem e ao armazenamento. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 692-701, 2002.

<sup>4</sup> (FREIFELDER, 1985, apud HOPKINS). **Introduction to Plant Physiology**. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1999, 512 p.

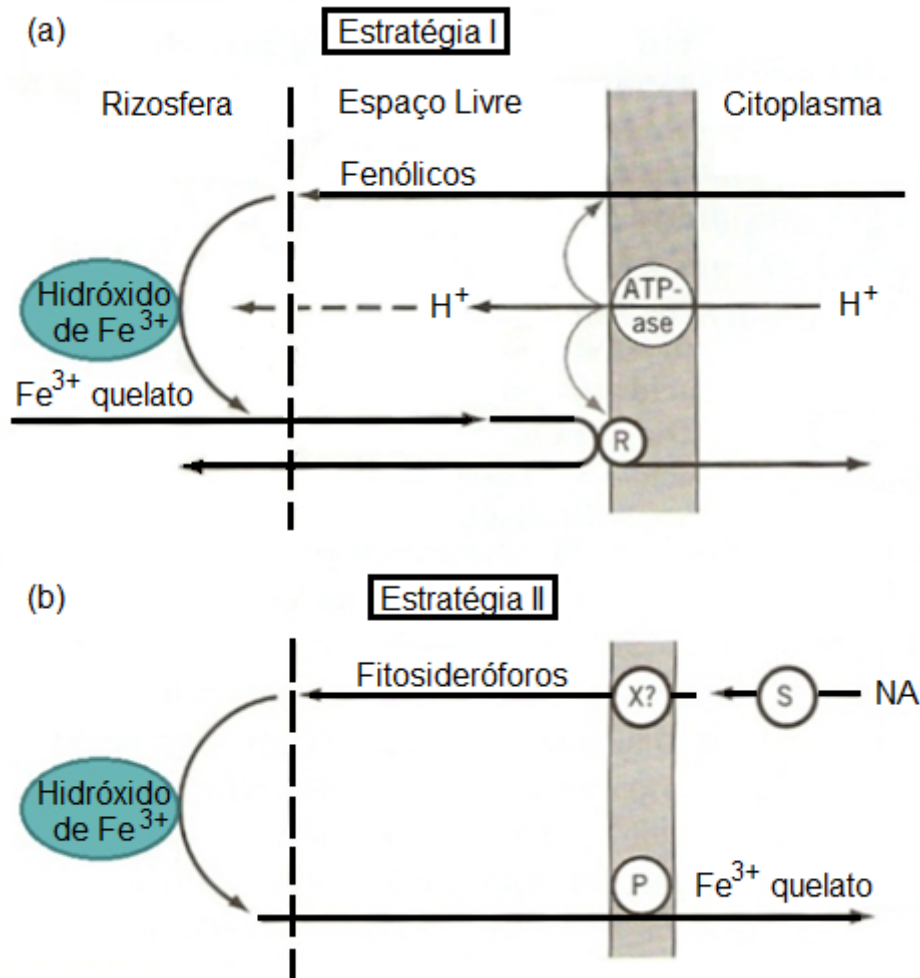
há a indução da redução das enzimas na membrana plasmática das células da epiderme das raízes. A acidificação da rizosfera estimula a quelatação do  $\text{Fe}^{3+}$  com o ácido cafeico, que então se move para a superfície onde o ferro é reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  na membrana plasmática. A redução para  $\text{Fe}^{2+}$  causa o ligante para liberar o ferro, que é imediatamente absorvido pela planta antes do ferro ter a oportunidade de formar precipitados insolúveis (HOPKINS, 1999).

A segunda estratégia para a absorção de ferro pelos organismos envolve a síntese e a liberação pelo organismo de baixo peso molecular, ligação com ligantes de ferro chamados sideróforos (Figura 9-b). Os fitosideróforos são uma ligação com ligantes de ferro específica tem então sido encontrada nos membros da família Gramínea, incluído os grãos dos cereais (RÖMHELD, MARSCHNER, 1986, apud HOPKINS, 1999<sup>5</sup>). Fitosideróforos são sintetizados e liberados pelas plantas apenas sob condições de estresse de ferro, tem uma grande afinidade por  $\text{Fe}^{3+}$  e muito efetivamente expulsar o ferro da rizosfera. A principal característica do fitosideróforo é desconhecida (HOPKINS, 1999).

---

<sup>5</sup> (RÖMHELD, MARSCHNER, 1986, apud HOPKINS). **Introduction to Plant Physiology**. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1999, 512 p.

**Figura 9** – Dois processos através dos quais as raízes absorvem o ferro.



Fonte: Hopinks (1999).

### 1.3 ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS

Espécies paramagnéticas são espécies químicas que apresentam elétrons desemparelhados, portanto são detectáveis pela técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica. As espécies paramagnéticas obtidas por espectroscopia de RPE neste trabalho foram: radical livre orgânico e  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 1.4 RADICAL LIVRE ORGÂNICO

Radical livre é toda molécula que possui um elétron ímpar em sua órbita externa, fora de seu nível orbital, gravitando em sentido oposto aos outros elétrons. Este elétron livre favorece a recepção de outras moléculas, o que torna os

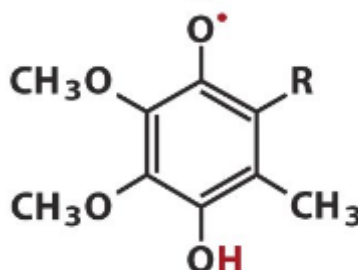
radicais livres extremamente reativos, inclusive com moléculas orgânicas, e altamente instáveis, capazes de grandes alterações químicas em tempo muito curto, possuindo vida média de milésimos de segundo, podendo tornar-se estáveis após reações (TURKEVICH, 1965).

Muitos tipos de radicais são suficientemente estáveis para serem isolados, manuseados e armazenados sem precauções especiais. Estes constituem a classe dos radicais estáveis, na qual podem ser encontradas espécies químicas com elétrons desemparelhados que possuem tempo de vida suficientemente longo para serem observados por métodos espectroscópicos convencionais (HICHS, 2007 apud PICCINATO, 2009<sup>6</sup>).

Uma vez que a caracterização estrutural direta de alguns radicais é bastante difícil, a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) surge como a mais simples e, muitas vezes, como a mais útil ferramenta para detectar, identificar, monitorar e caracterizar as propriedades dos radicais livres em diferentes condições e ambientes (IMPROTA; BARONE, 2004).

A semiquinona é um radical livre resultante da remoção de um átomo de hidrogênio durante o processo de desidrogenação de uma hidroquinona para quinona ou a adição de um átomo de hidrogênio a uma quinona (IUPAC, 2011). A figura 10 esquematiza a estrutura química da semiquinona.

**Figura 10** – Radical semiquinona.



Fonte: Lehninger, Nelson e Cox (1992).

Radicais peroxil ( $\text{ROO}^\bullet$ ) são formados em sistemas biológicos, a atmosfera e os resíduos aquosos e são intermediários importantes na discriminação tanto de moléculas orgânicas e várias espécies inorgânicas. As implicações de sua

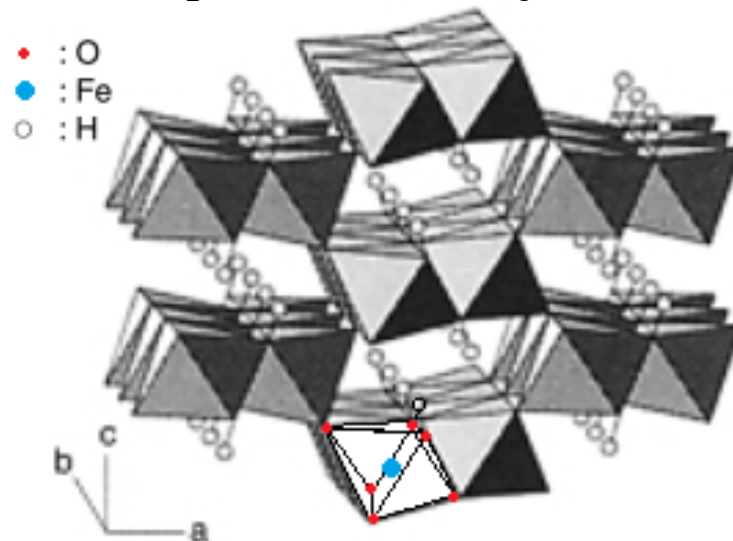
<sup>6</sup> (HICHS, 2007 apud PICCINATO). **RPE Aplicado à Caracterização de Radicais Livres Orgânicos em Diesel Marítimo**. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009



alemão, que também era um cientista e, como tal, ocupou o cargo de ministro para as minas do Duque de Weimar. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A goethita consiste num arranjo de ânions com estrutura hexagonal compacta (HPC - *Hexagonal Close Packed*) ( $O^{2-}$  e  $OH^-$ ) com íons de  $Fe^{3+}$  ocupando metade dos interstícios octaédricos dentro de uma camada. Os íons de ferro são distribuídos em duas fileiras separados por duas fileiras de sítios vazios. Cada íon de ferro está circundado por três  $O^{2-}$  e três  $OH^-$  que resulta em  $FeO_3OH_3$ , uma estrutura octaédrica. Esta distribuição apresenta uma simetria ortorrômbica, veja a figura 12.

**Figura 12** – Estrutura da goethita.



**Fonte:** Cornell e Schwertmann (2003, p. 17).

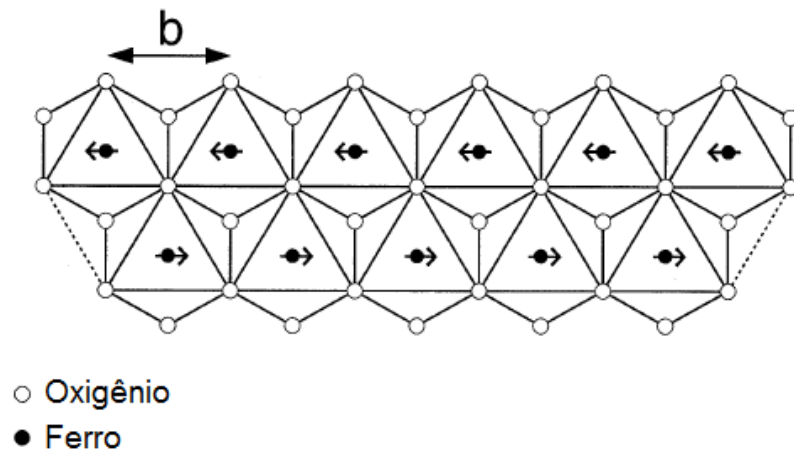
A magnetização da goethita é resistente a ações externas, o que faz de sua investigação importante para a compreensão dos processos de geomagnetismo e paleomagnetismo (estudo das propriedades magnéticas das rochas). A goethita é antiferromagnética (BESAVIAH, 2011).

Embora a goethita seja considerada antiferromagnética à temperatura de Néel,  $T_N \approx 400K$ , ela também é caracterizada pelo ferromagnetismo fraco. Acima da temperatura de Néel, o efeito antiferromagnético do material desaparece, passando a comportar-se como material paramagnético (KOKSHAROV; DOLZHENKO; AGAZADE, 2010).

Para tentar explicar essa propriedade magnética, Coey et al. (1995) mostram que na estrutura cristalina romboédrica da goethita, os íons de ferro trivalente no centro de octaedros de oxigênio formam correntes ao longo do eixo b

(vide figura 13). Os momentos magnéticos na estrutura antiferromagnética são dirigidos ao longo do mesmo eixo e ligeiramente inclinados, de tal forma que surge um fraco momento ferromagnético perpendicular ao eixo b. Eles propuseram que o fraco momento magnético da goethita se deve a um “modo superparamagnético” que pode ser originado nos magnetos antiferromagnéticos não colineares quando dois modos de ordenamento de spins transversais são efetivamente degenerados.

**Figura 13** – Estrutura magnética da goethita.



**Fonte:** Coey (1988 apud CORNELL; SCHWERTMANN, 2003, p.124)<sup>7</sup>

Para Boquet e Hill (1995), a goethita apresenta propriedades paramagnéticas à temperatura ambiente, pois vários fatores, como o pequeno tamanho das partículas, baixo grau de cristalinidade e vacâncias, diminuem a temperatura de Néel.

Já Barrero, Vandenberghe e De Grave (1999) explicam que as propriedades magnéticas de goethita são devidas aos efeitos estáticos e dinâmicos.

Para Betancur et al. (2004), o grau de cristalinidade é geralmente quantificado pelo comprimento de coerência médio em certa direção cristalográfica que é determinada a partir do alargamento da linha de reflexão na difração de raios-X. No entanto, este termo é muito complexo por incluir contribuições do tamanho da partícula e da não-estequiometria, essencialmente devido à presença de H<sub>2</sub>O e/ou OH<sup>-</sup> ligado nas estruturas. A água da superfície e o excesso de hidroxila têm alguma influência sobre os parâmetros de rede e sobre a grandeza do campo hiperfino.

<sup>7</sup> (COEY, 1988 apud CORNELL; SCHWERTMANN). **The Iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.** 2<sup>nd</sup> Edition, Darmstadt: Wiley-VCH, p.124.

Vários modelos teóricos, como efeitos de superfície, superparamagnetismo, excitações magnéticas e ordenação magnética de aglomerados, entre outros, têm sido propostos para explicar as propriedades magnéticas, mas alguns deles ainda são controversos. (BETANCUR et al., 2004)

Uma discussão mais atual sobre as propriedades magnéticas da goethita foi apresentada por Barrero et al. (2006). Em seu artigo, mostram que o tempo de secagem, após a reação química, não afeta de modo significativo as propriedades magnéticas dos produtos preparados a partir de  $\text{Fe}^{2+}$ . Já a agitação durante a mistura das soluções nas goethitas de precursor de  $\text{Fe}^{3+}$  proporciona efeitos significativos sobre as propriedades dos produtos. As goethitas sintetizadas com o precursor de  $\text{Fe}^{2+}$  resultam em menor cristalinidade e maior quantidade de água em sua estrutura do que aquelas preparadas com  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, as goethitas de precursor ferroso apresentam efeitos de relaxamento superparamagnéticos, enquanto as goethitas de precursor férrico exibem ordenação magnética dos “clusters”. Verifica-se que o processo de agitação durante a síntese pode afetar o teor total de água e o comportamento magnético das goethitas. Um novo diagrama esquemático de fase magnética é proposto.

A goethita ideal ( $\Delta\text{OH}/\text{S}$  valores acima de  $0,50\%/m^2 \text{ g}^{-1}$ ), que nunca foi relatada, com a pequena superfície  $\text{S}$  (ou goethita de partículas grandes) e estequiométrica abaixo e acima de  $T_N$  é AFM e PM, respectivamente. Como  $\Delta\text{OH}/\text{S}$  diminui e abaixa  $T_N$ , a goethita apresenta propriedades AFM, FF e magnética ordenação dos “clusters” (OMC). Acima de  $T_N$ , a goethita é PM. É interessante mencionar que os certos valores de  $\Delta\text{OH}$  (quantidade de hidroxilas na estrutura e de água adsorvida) e abaixo de certa temperatura (por exemplo, 30 K), a goethita pode apresentar um conjunto de ordenação como vidro (OCV). Quando  $\Delta\text{OH}/\text{S}$  diminui ainda mais, existem certos valores críticos, que dependem fortemente do tamanho da partícula (área de superfície), para o qual se torna goethita SPM. Acima de certos valores de  $\text{S}$ , as propriedades magnéticas estão relacionadas com propriedades de superfície da área. (BARRERO et al., 2006)

Barrero et al. (2006) explica ainda que o aumento da magnetização da amostra, que teoricamente seria antiferromagnética, se deve a vacâncias, defeitos estruturais e elevada área de superfície. Num material antiferromagnético, um íon de ferro teria um ferro como vizinho com spin antiparalelo de mesma intensidade, de forma que a resultante da magnetização seja nula. Já com os fatores

supracitados, o íon de ferro não mais teria outro vizinho ferro, assim, a resultante da magnetização não mais seria nula.

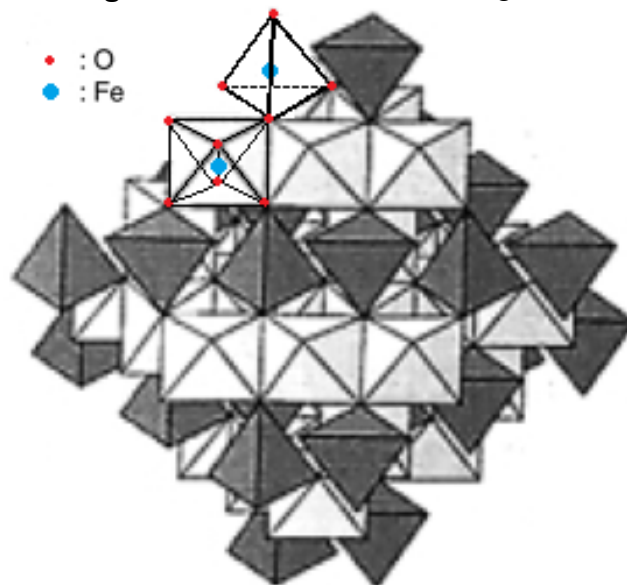
### 1.5.2 Magnetita

A magnetita (óxido de ferro (II, III) ou óxido férrico ferroso–  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) é um mineral de coloração preta que é responsável pela propriedade magnética de rochas. A magnetita é um material ferromagnético natural, ou seja, seus spins são orientados numa determinada direção (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita difere da maioria dos outros óxidos de ferro na medida em que contém tanto ferro divalente quanto trivalente. A magnetita é frequentemente não estequiométrica, caso em que tem um cátion deficiente  $\text{Fe}^{3+}$  na sub-rede, já nos casos em que a magnetita é estequiométrica,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$ . O ferro divalente também pode ser parcial ou totalmente substituído por outros íons bivalentes (por exemplo,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ). A substituição de cátions é acompanhada por mudanças no comprimento da aresta da célula unitária. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A magnetita tem célula unitária cúbica de face centrada. Sua estrutura apresenta camadas que se alternam em simetrias tetraédricas e octaédricas, veja a figura 14.

**Figura 14** – Estruturas da magnetita



**Fonte:** Cornell e Schwertmann (2003, p. 33)

Segundo Fisher, Luster e Gehring (2007), diversos tratamentos químicos não alteraram significativamente as propriedades magnéticas dos grãos de magnetita e a eliminação da oxidação da superfície aumenta a anisotropia magneto-cristalina da magnetita à temperatura ambiente, indicando a dependência angular de  $g_{\text{eff}}$  e  $\Delta H$ . A magnetita é ferromagnética. (BESAVIAIAH, 2011)

Em tais sistemas, fortes interações dipolo-dipolo ou acoplamento magnético pode levar a sinais de RPE intensos e largos à temperatura ambiente, que não pode ser atribuído sem ambiguidade a uma fase magnética específica (GRISCOM, 1980; GEHRING, KARTHEIN, 1990 apud FISHER; LUSTER; GEHRING, 2007)<sup>8</sup>.

Segundo Dulong e Özdemir (1997), a magnetita apresenta uma transição quando submetida a baixas temperaturas. Abaixo de 120 K há um ordenamento dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na sub-rede octaédrica e a célula unitária é ligeiramente distorcida da simetria cúbica para monoclinica. Acima de 120 K o ordenamento se quebra, havendo uma transferência contínua de um elétron de um  $\text{Fe}^{2+}$  para o seu vizinho  $\text{Fe}^{3+}$ , convertendo o  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e vice-versa. Todas as direções são, portanto, equivalentes e a rede é perfeitamente cúbica. Esta transição é denominada de Transição de Verwey ( $T_V$ ). Acima da  $T_V$  quebra-se a ordenação da rede, de modo que podemos associá-la a uma população  $\text{Fe}^{2.5+}$ , isto é, cada sítio é ocupado metade do tempo por  $\text{Fe}^{2+}$  e outra metade do tempo, por  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 1.5.3 Hematita

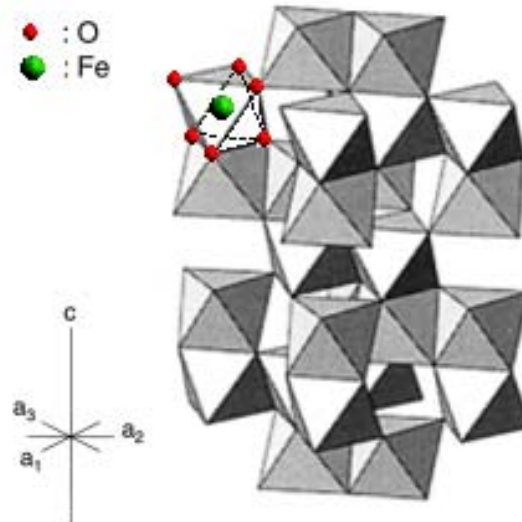
A hematita (óxido férrico –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é o mineral de óxido de ferro conhecido há mais tempo e é muito abundante em rochas e solos. Sua cor é vermelho-sangue (do grego *haima* = sangue), se em pó, é preta ou cinza cintilante, se cristalina. A hematita é um importante pigmento e é o maior constituinte das formações de liga de ferro. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003)

A hematita possui estrutura hexagonal de oxigênios com distribuição de íons de ferro em interstícios octaédricos, veja a figura 15. O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de  $\text{Fe}(\text{O})_6$ . Cada octaedro compartilha vértices com três

<sup>8</sup> (GRISCOM, 1980; GEHRING, KARTHEIN, 1990 apud FISHER; LUSTER; GEHRING, EPR) Evidence for Maghemitization of Magnetite in a Tropical Soil. **Geophysical Journal International**, v. 169, n. 3, p. 909–916, 2007.

octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro num plano adjacente. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003)

**Figura 15** – Estrutura da hematita.



**Fonte:** Cornell e Schwertmann (2003, p. 30)

As propriedades magnéticas dos materiais são decorrentes da forma como seus dipolos magnéticos se orientam. Os spins da hematita se orientam antiparalelamente, ou seja, a hematita é antiferromagnética. (BESAVIAH, 2011),

Segundo Cornell e Schwertmann (2003), a hematita é fracamente ferromagnética à temperatura ambiente, paramagnética acima de 956 K (Temperatura de Curie) e antiferromagnética abaixo de 260 K (Temperatura de Morin).

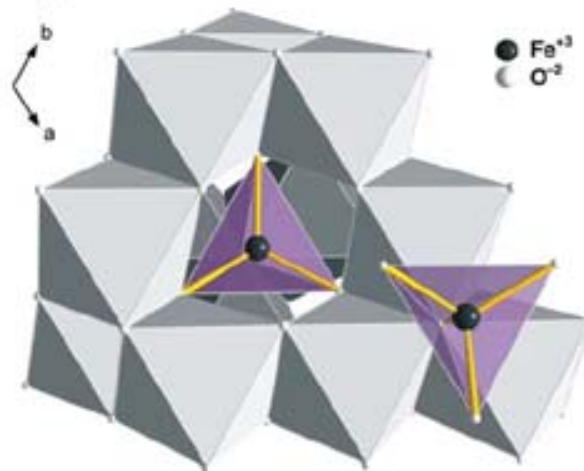
Raming et al. (2002) explica que as propriedades magnéticas da hematita são devidas aos momentos magnéticos das sub-redes, os quais não se anulam totalmente. Ao diminuir o tamanho de partículas magnéticas, elas mudam de vários domínios para um único domínio, de forma que o momento magnético no domínio varia de direção devido à agitação térmica, o que resulta no superparamagnetismo. A força coercitiva oposta a este efeito é influenciada por muitos fatores, como tamanho, a forma, a densidade de empacotamento, e defeitos na estrutura cristalina. Normalmente, a força coercitiva diminui com o tamanho dos cristais.

#### 1.5.4 Ferrihidrita

A ferrihidrita (hidróxido de ferro tetrahidratado –  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) é um óxido de  $\text{Fe}^{3+}$  natural que ocorre nas nascentes de ocre precipitadas e em solos hidromórficos (desenvolvidos em condições de excesso d'água, ou seja, sob influência de lençol freático) de clima temperado e úmido. A identificação de ferrihidrita em solos é complicada por sua associação com a goethita, quartzo e silicatos de camada. (SCHWERTMANN; SCHULZE; MURAD, 1982).

A ferrihidrita apresenta célula unitária hexagonal. Os pesquisadores determinaram que, em sua forma ideal, a ferrihidrita tem a fórmula  $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$  e é composta por 20%  $\text{FeO}_4$  tetraedros (mostrado em azul na figura 16) e 80%  $\text{FeO}_6$  octaedros (mostrado em cinza na figura 16). Os tetraedros  $\text{FeO}_4$  centrais são cercados por 14 octaedros  $\text{FeO}_6$ . (MICHEL et al., 2007)

**Figura 16** – Estrutura da Ferrihidrita.



Fonte: Michel et al. (2007, p. 302)

A ferrihidrita é paramagnética (BESAVIAH, 2011), mas para Cornell e Schwertmann (2003), a ferrihidrita é superparamagnética à temperatura ambiente. Já para Gossuin (2009), a ferrihidrita é antiferromagnética e possui duas sub-redes de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  cujos momentos magnéticos são orientados em direções opostas uns aos outros. O campo magnético resultante deve ser nulo desde que as duas sub-redes compensem uma a outra. Entretanto, o efeito de superfície e a presença de vacâncias catiônicas na ferrihidrita resultam em um pequeno momento

magnético. Tal momento é orientado para direções específicas, determinadas pela anisotropia do cristal.

## 2 OBJETIVOS

Caracterizar e comparar as espécies paramagnéticas presentes nas sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada por RPE.

Caracterizar espécies paramagnéticas presentes na goethita, hematita, magnetita e ferrihidrita para compreender os espectros de RPE das sementes.

### 3 EXPERIMENTAL

As amostras usadas neste estudo foram sementes de nabo forrageiro, *Raphanus sativus*, L (figura 17); arroz, *Oryza sativa*, L. (figura 18); mostarda, *Brassica juncea* (figura 19); trigo, *Triticum aestivum*, L. (figura 20); aveia, *Avena strigosa* (figura 21); sorgo, *Sorghum bicolor* L. Moench (figura 22); girassol, *Helianthus annuus* (figura 23); soja, *Glycine max* (figura 24); algodão, *Gossypium hirsutum*, L. (figura 25); feijão, *Phaseolus vulgaris* (figura 26); milho, *Zea mays* (figura 27) e cevada, *Hordeum vulgare* (figura 28), que foram doadas pelo IAPAR (Instituto Agrônômico do Paraná) de Londrina.

**Figura 17** – Semente de nabo forrageiro.



Fonte: da autora.

**Figura 18** – Semente de arroz.



Fonte: da autora.

**Figura 19** – Semente de mostarda



Fonte: da autora.

**Figura 20** – Semente de trigo.



Fonte: da autora.

**Figura 21** – Semente da aveia.



Fonte: da autora.

**Figura 22 – Semente de sorgo.**



Fonte: da autora.

**Figura 23 – Semente de girassol.**



Fonte: da autora.

**Figura 24 – Semente de soja.**



Fonte: da autora.

**Figura 25 – Semente de algodão.**



Fonte: da autora.

**Figura 26 – Semente de feijão.**



Fonte: da autora.

**Figura 27 – Semente de milho.**



Fonte: da autora.

**Figura 28** – Semente de cevada.



Fonte: da autora.

Alguns minerais de ferro também foram investigados: a goethita, a hematita, a magnetita e a ferrihidrita (figuras 29, 30, 31 e 32, respectivamente). A magnetita é natural (doadada pela MINEROPAR – Minerais do Paraná S. A.), já a goethita, ferrihidrita e hematita foram preparadas segundo Schwertmann e Cornell (1991), veja o Anexo A.

**Figura 29** – Amostra de magnetita.



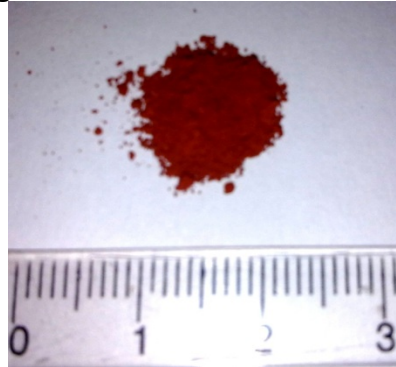
Fonte: da autora.

**Figura 30** – Amostra de goethita.



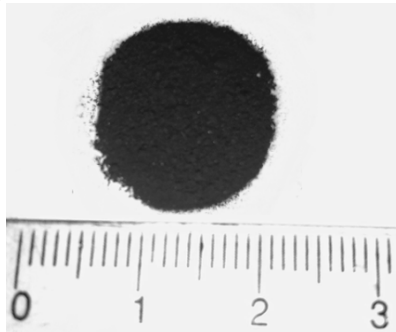
Fonte: da autora.

**Figura 31** – Amostra de hematita.



Fonte: da autora.

**Figura 32** – Amostra de ferrihidrita.



Fonte: da autora.

A análise espectroscópica por RPE em banda X (~9,5 GHz) foi realizada no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, por meio de um espectrômetro de RPE da marca JEOL (JES-PE-3X).

Os experimentos realizados à temperatura ambiente ( $T \sim 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ ) com as sementes inteiras. Como algumas sementes eram grandes o suficiente para serem inseridas num tubo de 4 mm, foi utilizado filme plástico PVC envolvendo as sementes e as mesmas fixadas em um bastão de quartzo. Já para medidas realizadas em baixa temperatura ( $T = 77\text{K} = -196^\circ\text{C}$ ) as amostras de sementes foram maceradas e inseridas em um tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro e este foi inserido em um *dewar* (recipiente térmico) contendo nitrogênio líquido.

Outros experimentos foram realizados no intervalo de temperaturas de 132 até 273 K (-141 até  $0^\circ\text{C}$ ), usando o controlador de temperatura variável (JES-VT-3A), que acoplado no espectrômetro de RPE, permite experimentos em uma faixa de temperaturas desde 100 até 570 K, utilizando fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). As

amostras de sementes nesse experimento foram maceradas e inseridas em um tubo de quartzo de 4 mm de diâmetro.

Para todas as temperaturas supracitadas, as amostras de goethita, hematita e ferrihidrita, como são em pó, apenas foram colocadas no tubo de quartzo, já a amostra de magnetita foi necessário fragmentá-la para inseri-la no tubo.

O marcador de campo magnético de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  foi mantido na cavidade do RPE e os dados foram obtidos simultaneamente com os das amostras, para que possíveis deslocamentos do campo magnético pudessem ser corrigidos. O  $\text{MgO:Mn}^{2+}$ , fornecido pela JEOL, apresenta um espectro de RPE composto por seis linhas de ressonância, cujo valor de  $g$  igual a 1,981, corresponde ao valor de  $g$  para a quarta linha do espectro.

Após inserir o tubo com a amostra na cavidade do espectrômetro, foi ajustada a varredura do campo magnético ( $V$ ), o tempo de varredura ( $t_V$ ), a potência ( $P$ ), a frequência ( $\nu$ ), a modulação ( $M$ ), a amplitude ( $A$ ) e o tempo de resposta ( $R$ ), veja a tabela 3.

**Tabela 3** – Condições experimentais das medidas: temperatura (T), varredura do campo magnético (V), tempo de varredura ( $t_v$ ), potência (P), frequência ( $\nu$ ), modulação (M), amplitude (A) e tempo de resposta (R).

<b>Amostra</b>	<b>T (K)</b>	<b>V (Gauss)</b>	<b><math>t_v</math> (min)</b>	<b>P (mW)</b>	<b><math>\nu</math> (GHz)</b>	<b>M (Gauss)</b>	<b>A</b>	<b>R (s)</b>
Nabo forrageiro	298	915 – 5915	2	6	9,57	20	40	0,03
Arroz	298	915 – 5915	2	40	9,58	20	125	0,03
Mostarda	298	915 – 5915	2	6	9,57	20	200	0,03
	77	0 – 5000	2	10	9,11	20		
Trigo	298	915 – 5915	2	40	9,58	20	200	0,03
Aveia	298	915 – 5915	2	20	9,58	20	250	0,01
	298	915 – 5915	2	20	9,58	20	320	0,03
	272	0 – 5000	2	20	9,57	20	320	0,03
	204	0 – 5000	2	20	9,57	20	320	0,03
Sorgo	170	0 – 5000	2	20	9,57	20	320	0,03
	136	0 – 5000	2	20	9,57	20	320	0,03
	77	0 – 5000	2	4	9,20	20	250	1
	77	0 – 10000	2	4	9,20	20	200	1
Girassol	298	915 – 5915	2	10	9,57	20	250	0,03
Soja	298	915 – 5915	2	10	9,57	20	250	0,03
Algodão	298	915 – 5915	2	20	9,57	20	400	0,03
Feijão	298	915 – 5915	2	10	9,58	20	400	0,03
Milho	298	915 – 5915	2	10	9,57	20	280	0,03
Cevada	298	915 – 5915	2	40	9,58	20	125	0,03
Magnetita	298	0 – 10000	2	4	9,37	20	1,6	0,1
Hematita	298	0 – 5000	2	2	9,37	20	320	0,1
Ferrihidrita	298	0 – 5000	2	4	9,37	20	1,6	0,1
	298	915 – 5915	2	4	9,22	20	200	0,1
	272	0 – 5000	2	4	9,21	20	200	0,3
	204	0 – 5000	2	4	9,21	20	200	0,3
	170	0 – 5000	2	4	9,21	20	200	0,3
	132	0 – 5000	2	4	9,21	20	200	0,3
	77	0 – 10000		4	9,20	20	200	1

Fonte: da autora.

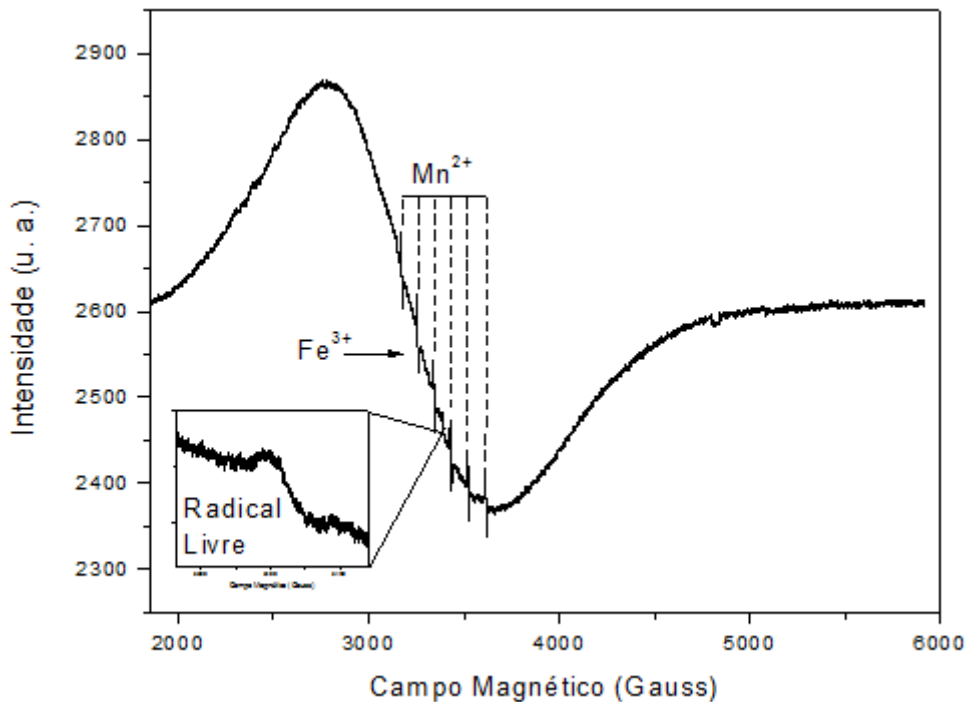
Para obter o espectro e calcular os parâmetros de RPE foi utilizado o *software* Origin 8.0724. O *software* usado para a simulação de espectros de RPE é o WIN-EPR SimFonia da Bruker, o qual se pode realizar manipulações matemáticas em espectros. Com esse *software* é possível optar por amostra em solução ou em pó, linhas gaussianas e lorentzianas, e escolher o valor do spin eletrônico e nuclear, a modulação e o campo magnético.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisadas as sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada e as amostras de na goethita, hematita, magnetita e ferrihidrita por RPE, foram calculados os seguintes parâmetros: fator espectroscópico (fator  $g$ ), largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ), de forma de linha das espécies paramagnéticas  $Fe^{3+}$  e radical livre orgânico.

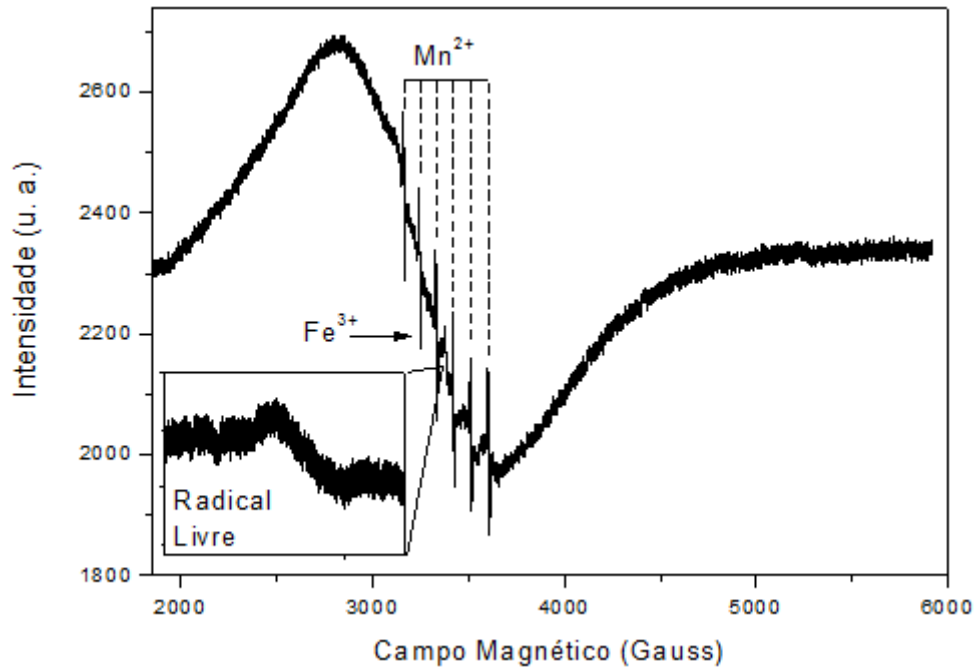
Nas figuras 33 a 44, estão apresentados os espectros de RPE obtidos a partir das sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada, que apresentaram sinais de  $Fe^{3+}$  e de radical livre orgânico (linha estreita, como se pode observar na figura 39), e do íon  $Mn^{2+}$  do marcador de campo magnético ( $MgO:Mn^{2+}$ ) à temperatura ambiente.

**Figura 33** – Espectro de RPE da semente de nabo forrageiro.



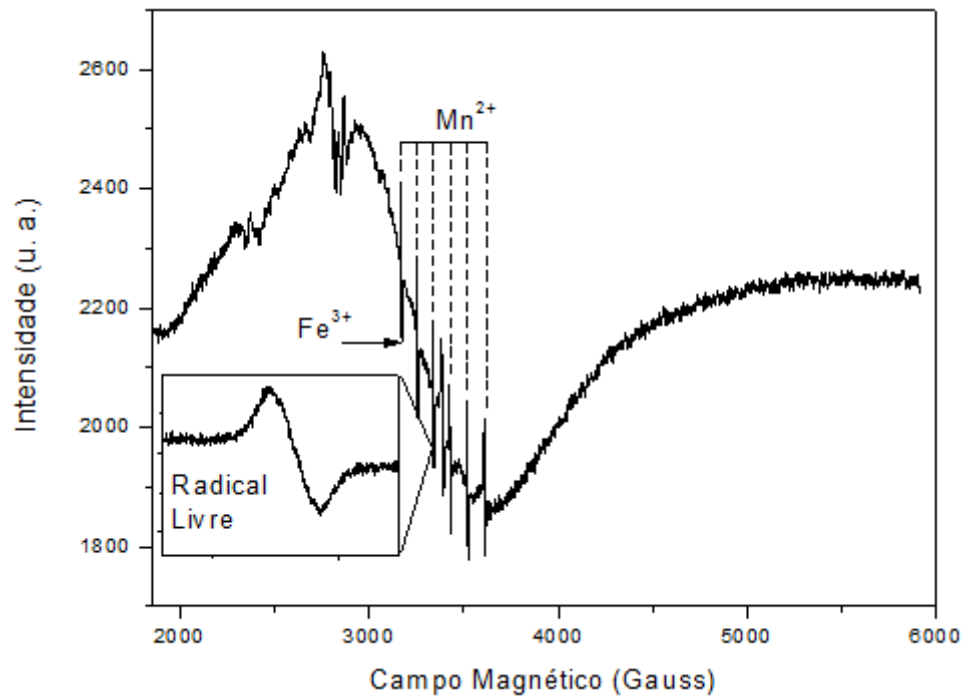
Fonte: da autora.

**Figura 34** – Espectro de RPE da semente de arroz.

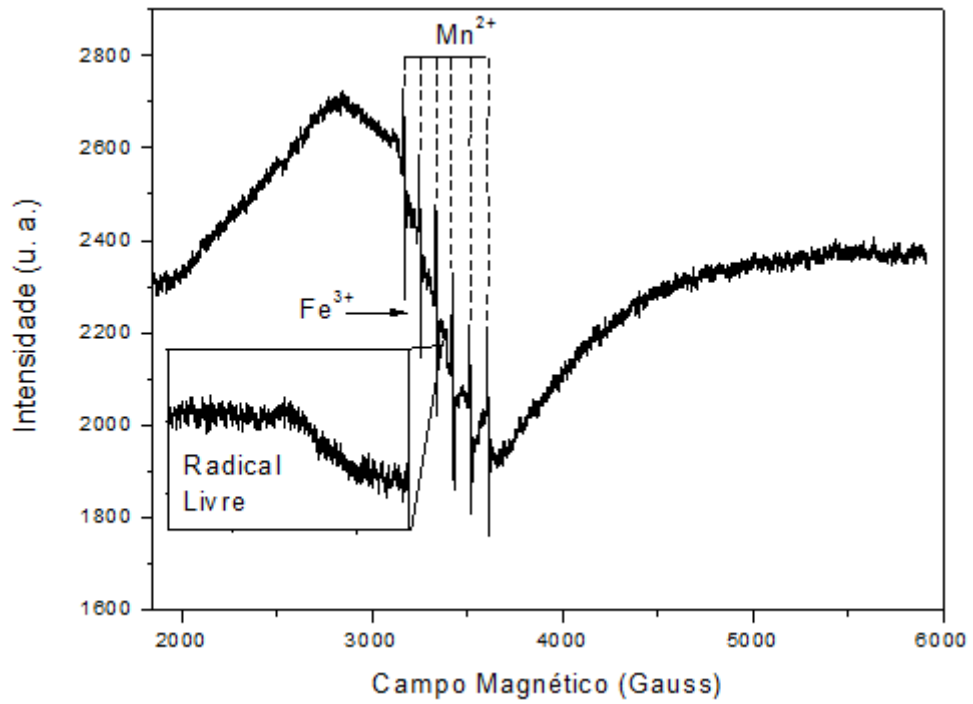


Fonte: da autora.

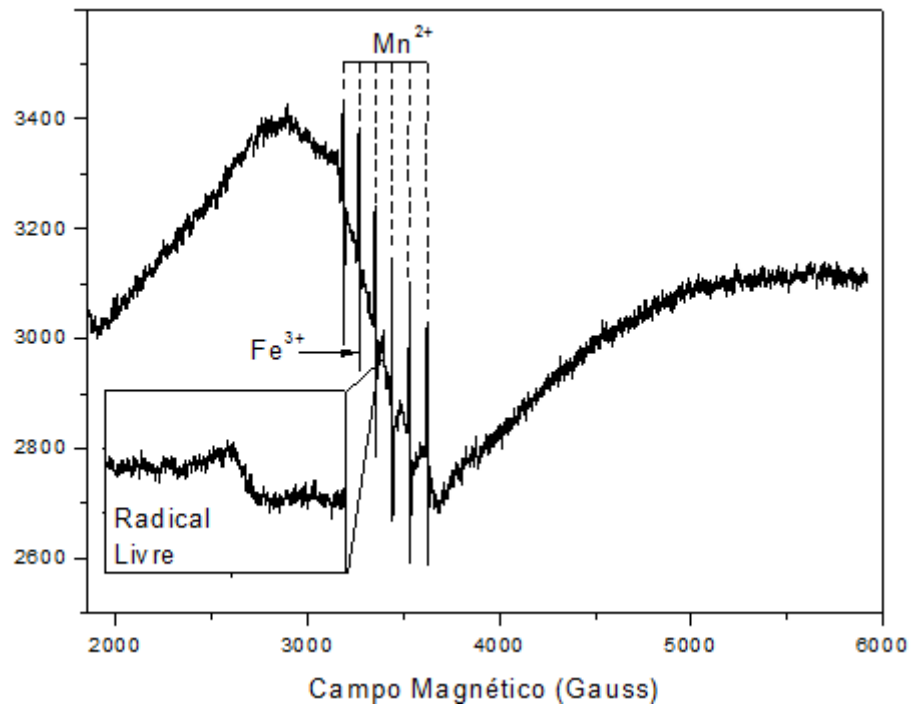
**Figura 35** – Espectro de RPE da semente de mostarda.



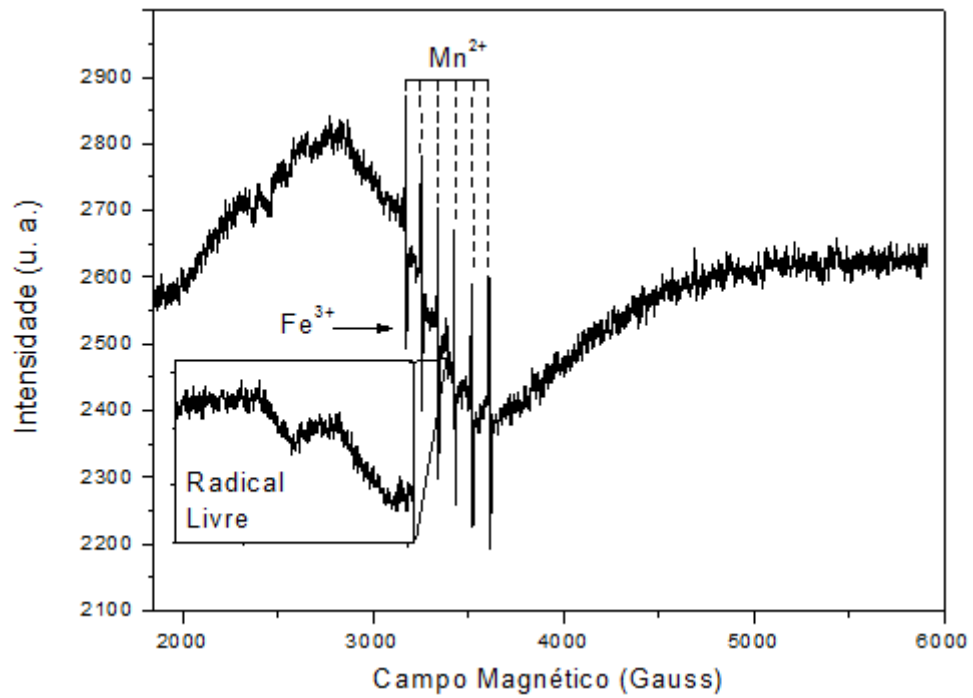
Fonte: da autora.

**Figura 36** – Espectro de RPE da semente de trigo.

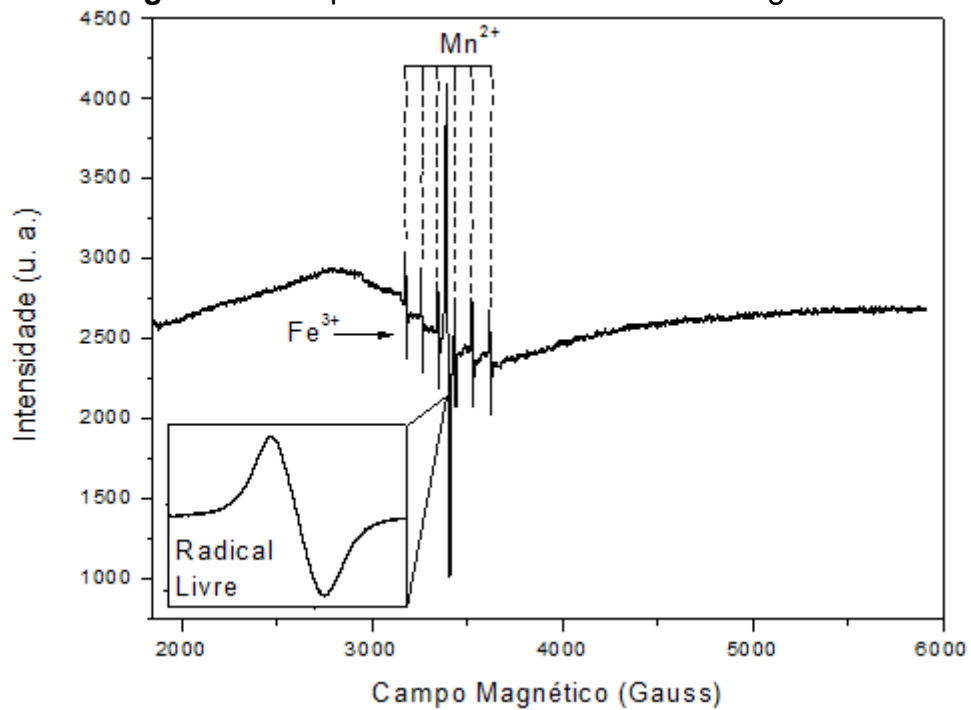
Fonte: da autora.

**Figura 37** – Espectro de RPE da semente de aveia.

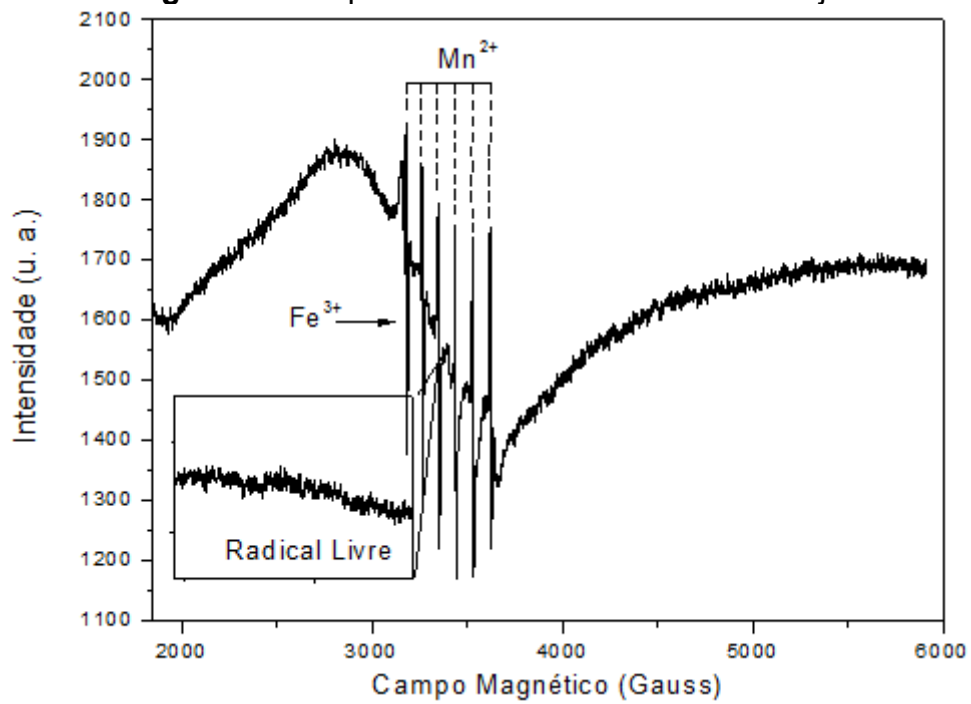
Fonte: da autora.

**Figura 38** – Espectro de RPE da semente de sorgo.

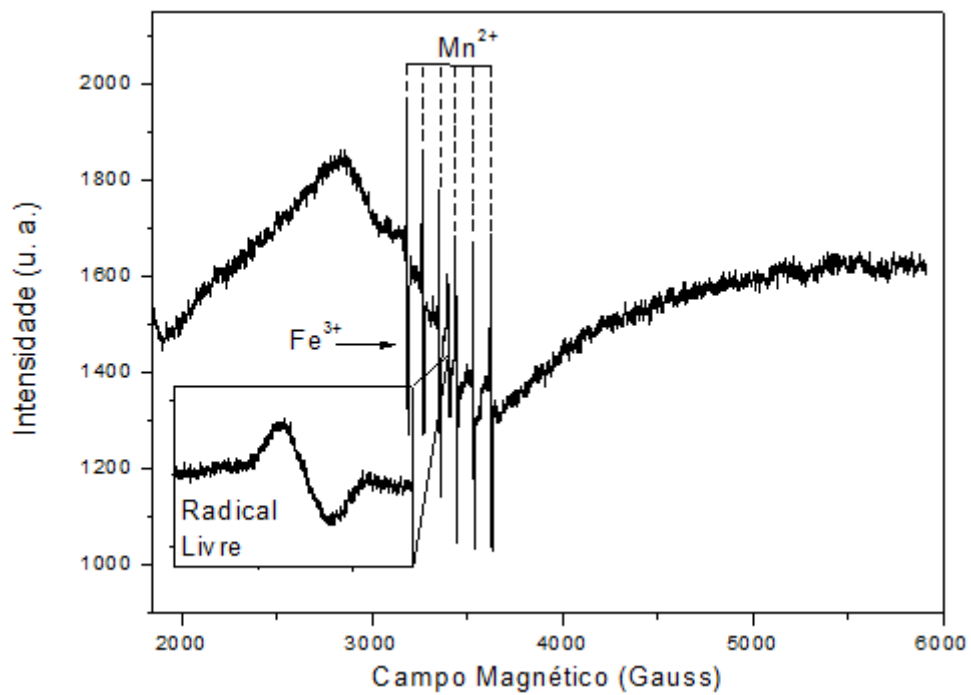
Fonte: da autora.

**Figura 39** – Espectro de RPE da semente de girassol.

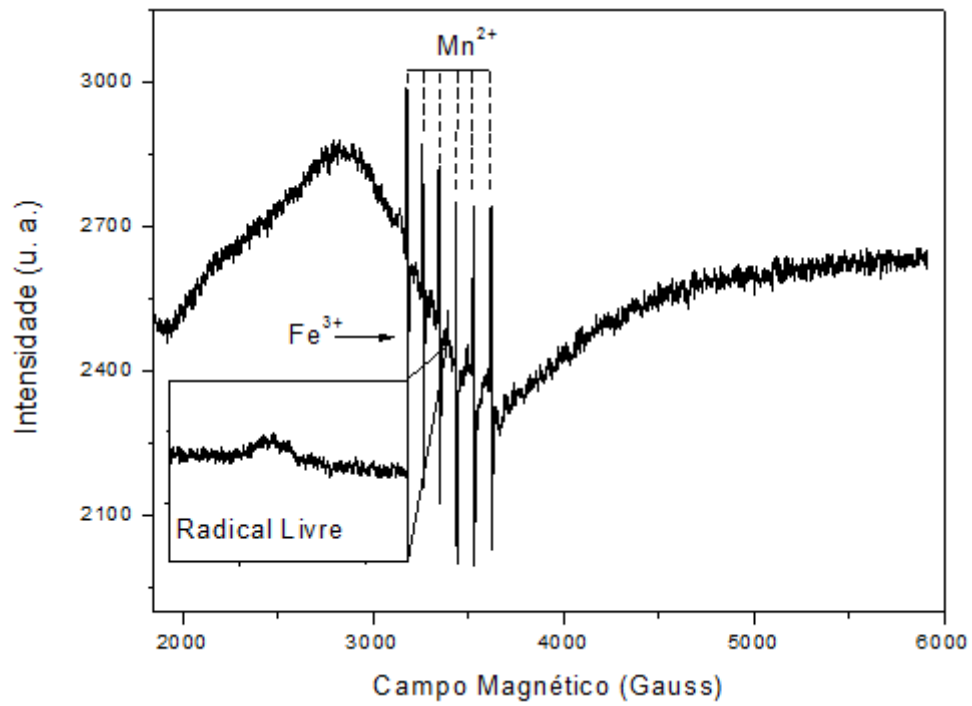
Fonte: da autora.

**Figura 40** – Espectro de RPE da semente de soja.

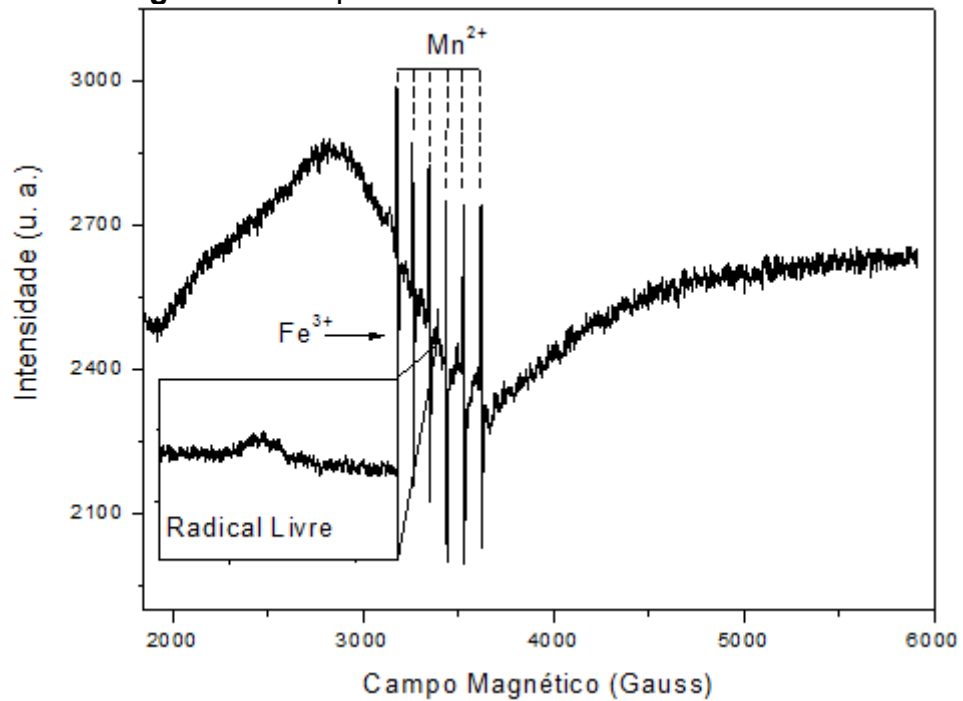
Fonte: da autora.

**Figura 41** – Espectro de RPE da semente de algodão.

Fonte: da autora.

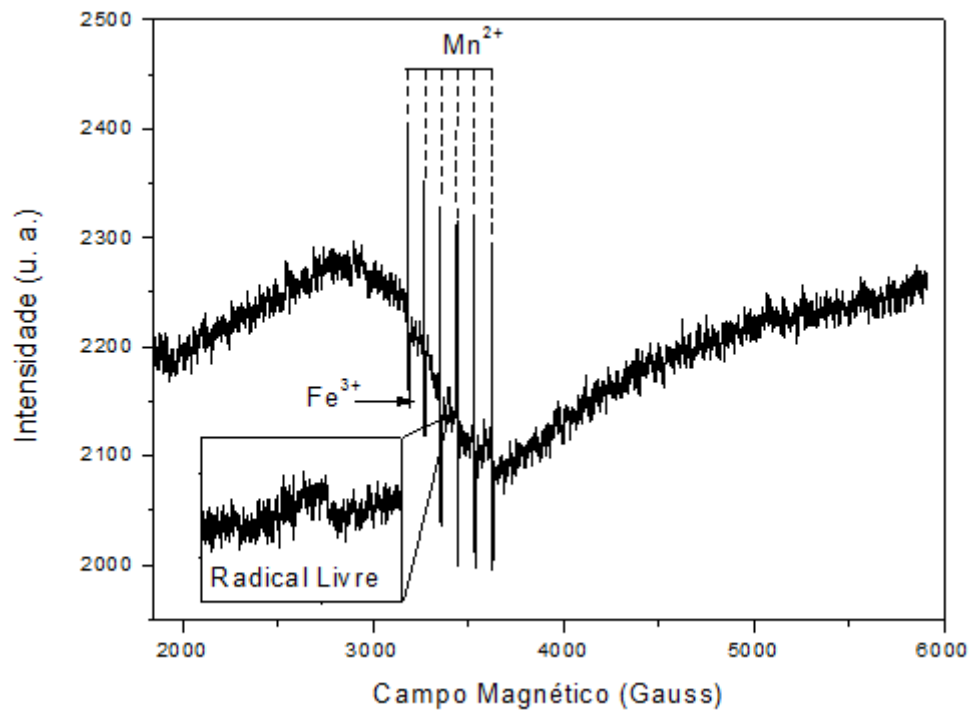
**Figura 42** – Espectro de RPE da semente de feijão.

Fonte: da autora.

**Figura 43** – Espectro de RPE da semente de milho.

Fonte: da autora.

**Figura 44** – Espectro de RPE da semente de cevada.

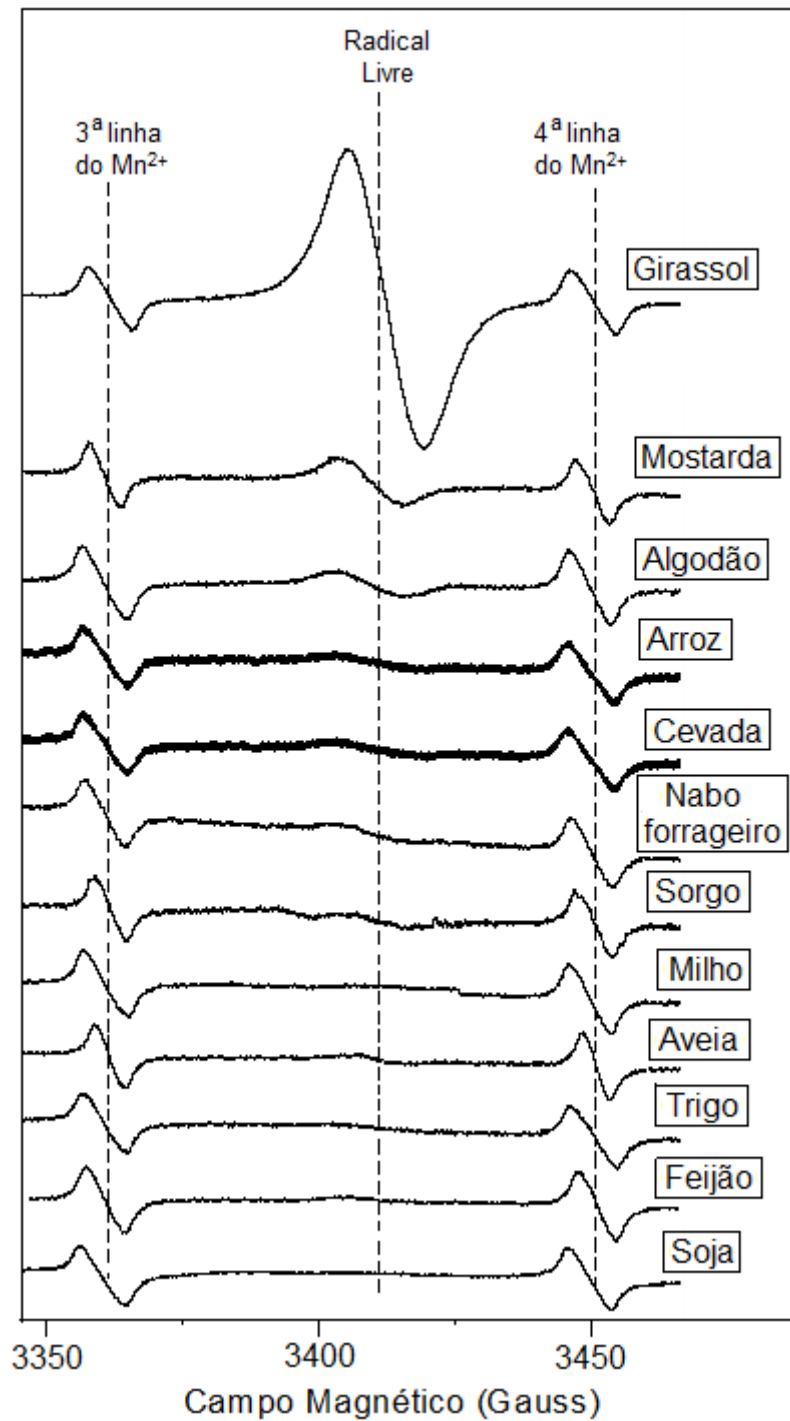


**Fonte:** da autora.

#### 4.1 RADICAL LIVRE ORGÂNICO

A figura 45 apresenta o sinal de radical livre orgânico presente em cada semente e sinais da terceira e da quarta linha do marcador de campo magnético ( $MgO:Mn^{2+}$ ).

**Figura 45** – Sinal de radical livre orgânico nos espectros de RPE das sementes.



Fonte: da própria.

Nas sementes estudadas, foram detectados sinais característicos de radical livre orgânico com fator  $g = 2,004 \pm 0,001$  e  $g = 2,013 \pm 0,001$  (tabela 4), que está dentro do erro experimental.

**Tabela 4** – Fator  $g$  dos Radicais Livres nas Sementes

Semente	Fator $g$	$\Delta H_{pp}$ (Gauss)
Girassol	$2,003 \pm 0,001$	39
Mostarda	$2,005 \pm 0,001$	40
Algodão	$2,004 \pm 0,001$	40
Arroz	$2,004 \pm 0,001$	39
Cevada	$2,005 \pm 0,001$	38
Nabo Forrageiro	$2,004 \pm 0,001$	40
Sorgo	$2,013 \pm 0,001$	55
	$2,004 \pm 0,001$	39
Milho	$2,003 \pm 0,001$	41
Aveia	$2,005 \pm 0,001$	39
Trigo	$2,005 \pm 0,001$	41
Feijão	$2,004 \pm 0,001$	39
Soja	–	–

Fonte: da autora.

Todas as sementes apresentaram fator  $g = 2,004 \pm 0,001$ , mas apenas a semente de sorgo apresentou os dois tipos de radicais livres com seus sinais sobrepostos. A soja apresentou sinal de radical livre de tão baixa intensidade que não pode ser calculado o fator  $g$ . O erro estimado para o parâmetro  $g$  corresponde ao valor estimado para o marcador de campo magnético de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$ . Se o valor de  $g$  para a quarta linha do sinal de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  diferir de 1,981, este estará indicando que houve algum deslocamento de campo magnético durante a aquisição de dados e que será necessário corrigir o campo magnético para o cálculo dos parâmetros.

Franco et al. (2004) atribuiu ao sinal de radical livre ( $g = 2,004$ ) encontrado na pimenta preta ao radical peroxila.

Saab e Martin-Neto atribuiu ao sinal de radical livre orgânico ( $g = 2,004$ ) encontrado na matéria orgânica de solos à semiquinona.

Saifutdinov et al. (2001) apresentam valores dos fatores  $g$  para vários radicais livres (tabela 5). De forma que, nas sementes, os radicais livres

orgânicos com  $g = 2,004$  são devidos aos elétrons desemparelhados interagindo com a semiquinona e, com  $g = 2,013$ , aos peróxidos.

**Tabela 5** – Faixa de valores do fator  $g$  para radicais livres

Faixa de valores do fator $g$	Radicais
2.0023	Elétron Livre
2.0030-2.0050	Semiquinonas
2.0050-2.0060	Nitróxidos
2.01-2.02	Peróxidos
2.02 -2.06	Tioalcoófls

**Fonte:** Saifutdinov et. al (2001, p.47).

Além do fator  $g$  e a largura de linha pico a pico, foi calculada a intensidade dos sinais de RPE através da medida da massa das sementes. Para isso, foi medida a massa de cada semente e foi feita a divisão dos dados do espectro pela sua massa, resultando em dados como se fossem obtidos de 1g de amostra. Depois foi comparada com a intensidade do sinal de  $Mn^{2+}$  (do marcador de campo magnético de  $MgO:Mn^{2+}$ ). Pode-se observar que a intensidade do sinal de RPE corresponde a radical livre orgânico varia em cada semente analisada, sendo que a semente de girassol é a que apresenta a linha mais intensa de radical livre orgânico (tabela 6).

**Tabela 6** – Intensidade relativa do sinal de radical livre orgânico.

<b>Semente</b>	<b>Intensidade Relativa</b>
Girassol	45,71
Mostarda	6,88
Algodão	3,29
Arroz	2,06
Cevada	2,01
Nabo Forrageiro	1,96
Sorgo	1,82
Milho	1,51
Aveia	1,24
Trigo	1,03
Feijão	1,00
Soja	–

**Fonte:** da autora.

#### 4.2 SINAL DE $Fe^{3+}$

Os espectros de RPE das amostras de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada, que apresentaram sinais de  $Fe^{3+}$  e de radical livre orgânico, e do íon  $Mn^{2+}$  do marcador de campo magnético ( $MgO:Mn^{2+}$ ), à temperatura ambiente estão apresentados na figura 46.

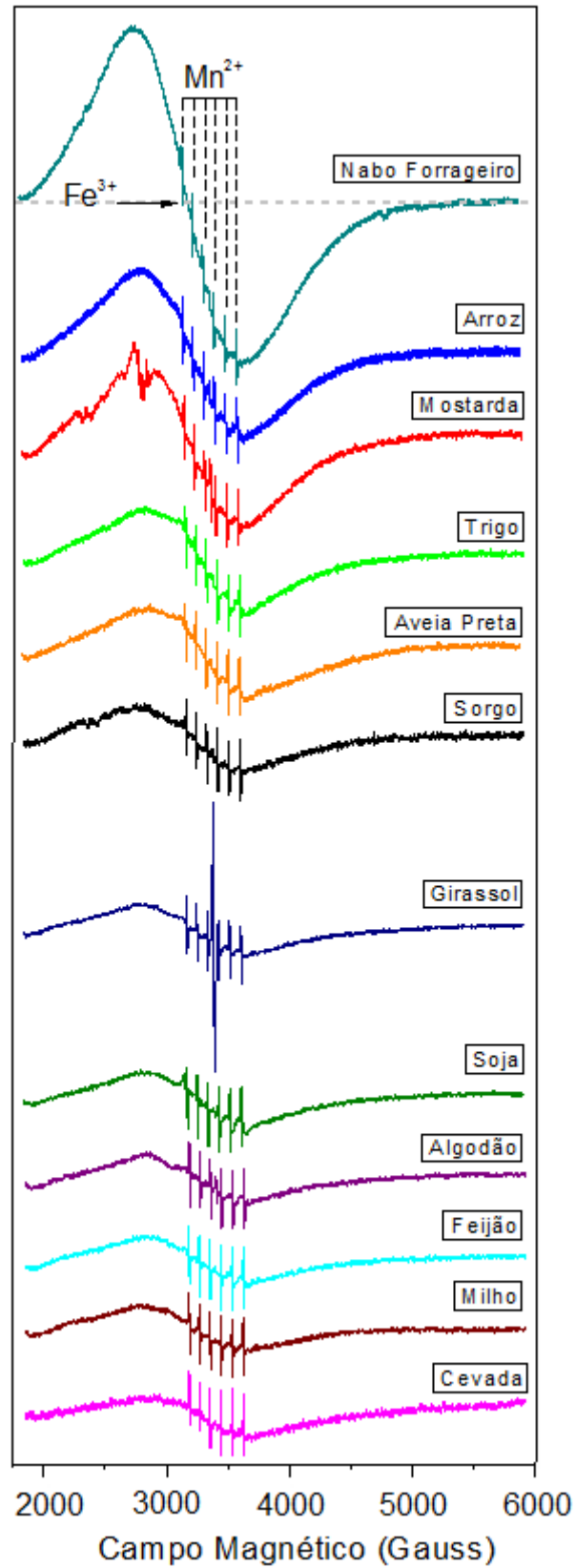
Pode-se analisar nos espectros da figura 46 a presença de um sinal gerado por compostos de  $Fe^{3+}$  com maior largura de linha pico a pico e um grupo de seis linhas devidas ao marcador de campo magnético de  $MgO:Mn^{2+}$  que utilizamos. Os sinais de  $Fe^{3+}$  detectado nas sementes apresentaram fator espectroscópico  $g = 2,0 \pm 0,1$ , (que está dentro do erro experimental) e largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) em torno de 816 Gauss (tabela 7).

**Tabela 7** – Fator  $g$  e largura de linha pico a pico para os sinais de  $\text{Fe}^{3+}$  nas sementes.

<b>Sementes</b>	<b>Fator <math>g</math></b>	<b><math>\Delta H_{pp}</math> (Gauss)</b>
Nabo forrageiro	$2,1 \pm 0,1$	899
Arroz	$2,1 \pm 0,1$	880
Mostarda	$2,1 \pm 0,1$	744
Trigo	$2,0 \pm 0,1$	789
Aveia	$2,0 \pm 0,1$	749
Sorgo	$2,1 \pm 0,1$	873
Girassol	$2,0 \pm 0,1$	812
Soja	$2,0 \pm 0,1$	778
Algodão	$2,1 \pm 0,1$	804
Feijão	$2,1 \pm 0,1$	792
Milho	$2,1 \pm 0,1$	852
Cevada	$2,0 \pm 0,1$	826

**Fonte:** da autora.

**Figura 46** – Espectros de RPE das sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada.



Fonte: da autora.

Além do fator  $g$  e a largura de linha pico a pico, foi calculada a intensidade dos sinais de RPE através da medida da massa das sementes. Para isso, foi medida a massa de cada semente e foi feita a divisão dos dados do espectro pela sua massa, resultando em dados como se fossem obtidos de 1g de amostra. Depois foi comparada com a intensidade do sinal de  $Mn^{2+}$  (do marcador de campo magnético de  $MgO:Mn^{2+}$ ). Na tabela 8, foi apresentada a intensidade do sinal de  $Fe^{3+}$  em cada amostra de semente. Pode-se observar que a semente que apresenta maior intensidade do sinal de  $Fe^{3+}$  é a de nabo forrageiro.

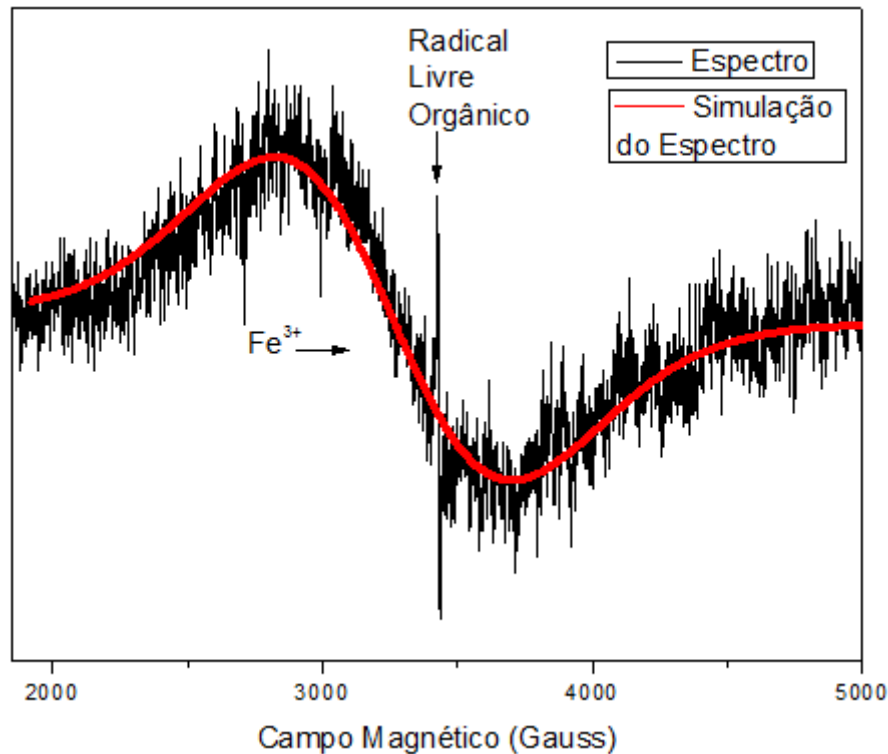
**Tabela 8** – Intensidade relativa do sinal de  $Fe^{3+}$  nas sementes.

<b>Amostra (1g)</b>	<b>Intensidade Relativa</b>
Nabo forrageiro	7,44
Arroz	3,50
Mostarda	3,33
Trigo	2,30
Aveia	2,05
Sorgo	1,37
Girassol	1,28
Soja	1,26
Algodão	1,14
Feijão	1,04
Milho	1,03
Cevada	1,00

**Fonte:** da autora.

A partir do *software* WINEPR SimFonia, foi possível simular o espectro de RPE da semente de mostarda com fator  $g = 2,1 \pm 0,1$ , spin eletrônico  $S = 5/2$ , largura de linha pico a pico de  $\Delta H_{pp} = 880$  Gauss e Lorentziana/Gaussiana = 0,2. A figura 47 apresenta o espectro de RPE da mostarda, que apresenta sinais de  $Fe^{3+}$  e de radical livre orgânico, e a simulação do espectro de RPE da semente de mostarda.

**Figura 47** – Espectro de RPE da semente de mostarda.



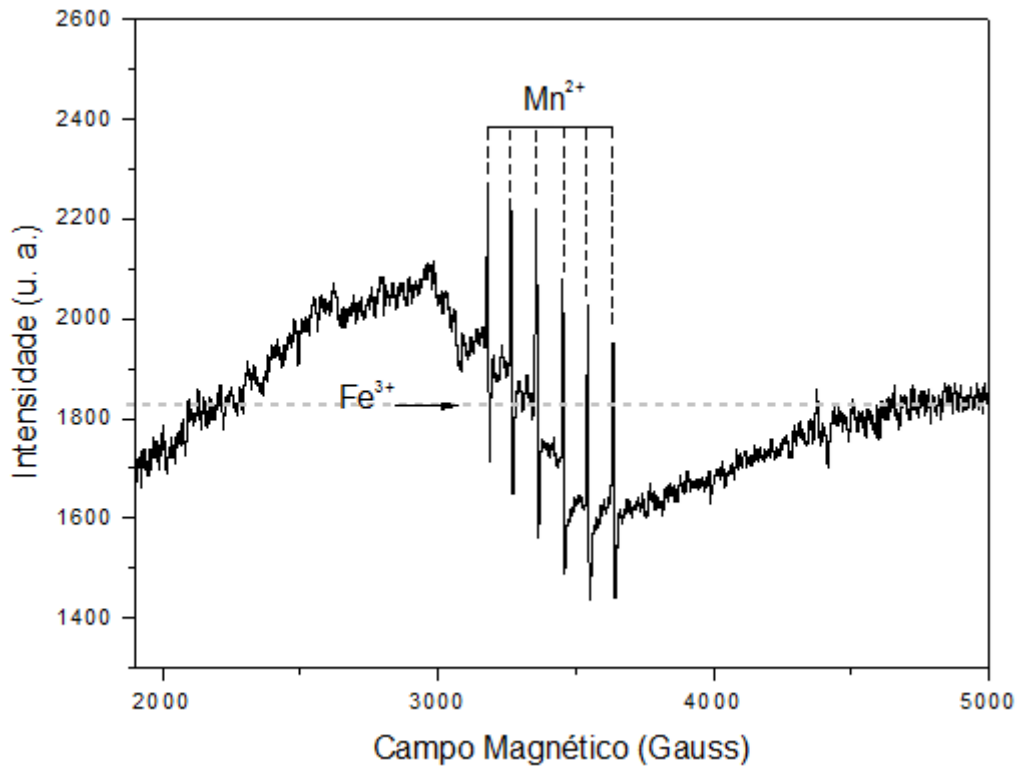
Fonte: da autora.

O espectro de RPE de uma amostra de goethita à temperatura ambiente (veja a figura 48) apresenta uma linha característica de  $Fe^{3+}$  em  $g = 2,0 \pm 0,1$ , com a largura de linha de  $\Delta H_{pp} = 750$  Gauss. Pode-se verificar um grupo de seis linhas sobrepostas ao sinal de  $Fe^{3+}$ , que são devidas ao marcador de campo magnético de  $MgO:Mn^{2+}$  que foi utilizado.

A goethita abaixo da temperatura de Néel ( $T_N = 400$  K) é antiferromagnética e acima desta temperatura, paramagnética. De forma que a goethita deveria ser antiferromagnética à temperatura ambiente e não deveria apresentar sinal de RPE, entretanto, como visto na figura 48, apresenta um sinal de baixa intensidade. Isso pode ser observado pela intensidade do ruído em relação ao sinal, quando o ruído é grande e pode-se ver o sinal do marcador de campo magnético ( $MgO:Mn^{2+}$ ), o sinal é de baixa intensidade.

Guskos et al. (2002) sugere que o sinal de RPE obtido provavelmente foi causado pela separação dos íons de  $Fe^{3+}$  da rede ou dos “clusters” (aglomerados) de ferro, separados magneticamente do estado Néel (todos os spins orientados antiparalelamente).

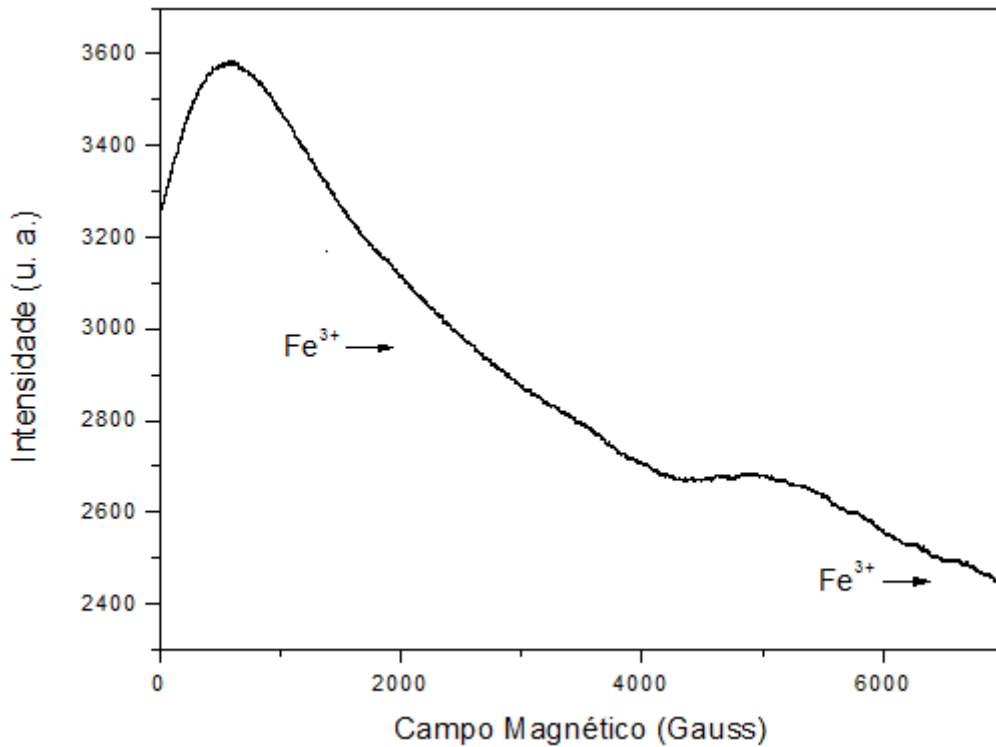
**Figura 48** – Espectro de RPE da amostra de goethita.



**Fonte:** da autora.

O espectro de RPE de  $\text{Fe}^{3+}$  da amostra de magnetita é bastante intenso comparado ao da goethita. Seu sinal é característico pela sobreposição de duas linhas com larguras extremamente grandes de forma que não se pode determinar o fator  $g$ . A figura 49 apresenta o espectro de RPE de uma amostra de magnetita à temperatura ambiente, que é similar ao espectro obtido por Guskos et al. (2002). Seu espectro é devido por ser ferrimagnética à temperatura ambiente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Isso pode ser confirmado pelo espectro de RPE, o sinal da magnetita é muito intenso, que pode ser analisado por apresentar um ruído muito pequeno. No espectro da figura 49 também foi utilizado o marcador de campo magnético  $\text{MgO:Mn}^{2+}$ , porém, a intensidade do sinal da magnetita é grande o suficiente para suprimir o sinal do marcador de campo magnético.

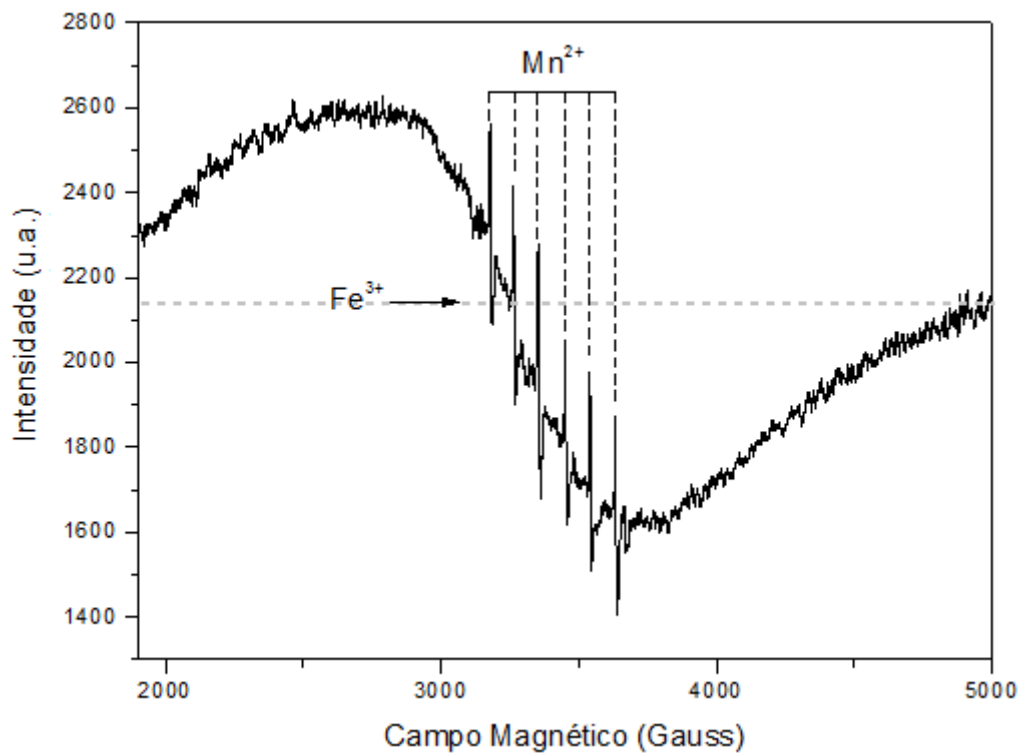
**Figura 49** – Espectro de RPE da amostra de magnetita, que apresentou sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , à temperatura ambiente.



Fonte: da autora.

A figura 50 apresenta o espectro de RPE de uma amostra de hematita à temperatura ambiente, que apresenta uma linha característica de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g = 2,0 \pm 0,1$ , com a largura de linha de  $\Delta H_{pp} = 1072$  Gauss, e de  $\text{Mn}^{2+}$  do marcador de campo magnético ( $\text{MgO:Mn}^{2+}$ ) à temperatura ambiente. O sinal pode ter sido causado por ser fracamente ferromagnética à temperatura ambiente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Esta propriedade está de acordo com o espectro de RPE obtido, pois o sinal é pouco intenso, de forma que o ruído é grande e pode-se ver o sinal do marcador de campo magnético ( $\text{MgO:Mn}^{2+}$ ).

**Figura 50** – Espectro de RPE da amostra de hematita.

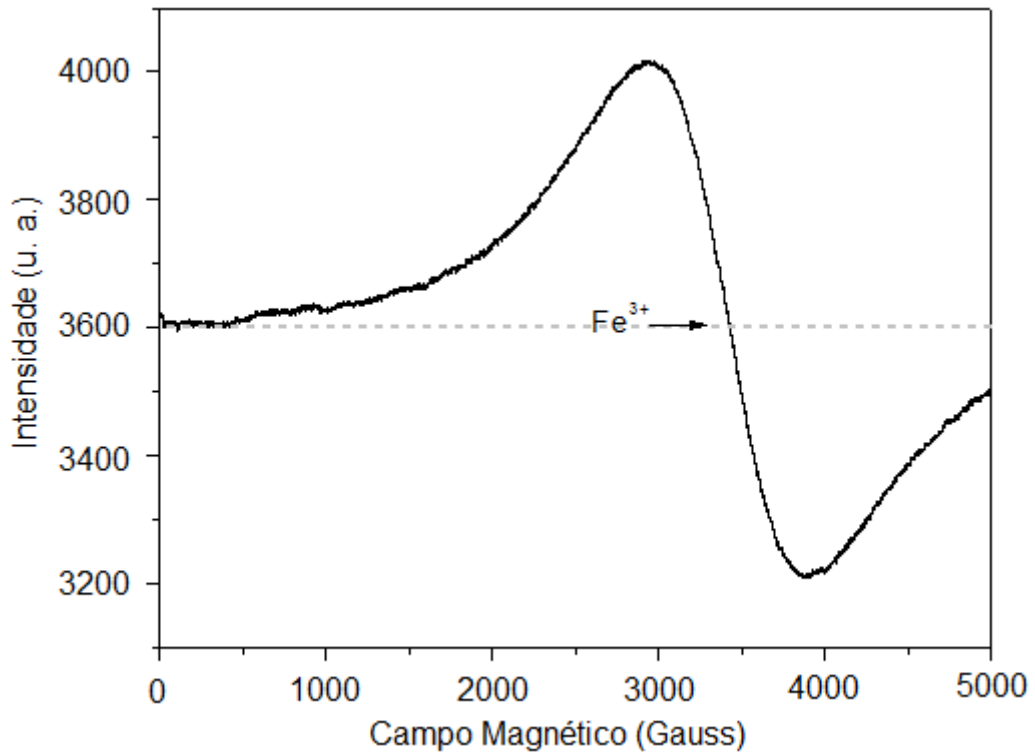


Fonte: da autora.

O espectro de RPE da ferrihidrita pode ser observado na figura 51, que apresenta uma linha característica de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g = 2,0 \pm 0,1$ , com a largura de linha pico a pico de  $\Delta H_{pp} = 895$  Gauss. Esta linha pode ser atribuída a óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (SIQUEIRA et al., 2011).

No espectro da figura 51 também foi utilizado o marcador de campo magnético  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ , porém, a intensidade do sinal da ferrihidrita é grande o suficiente para suprimir o sinal do marcador de campo magnético.

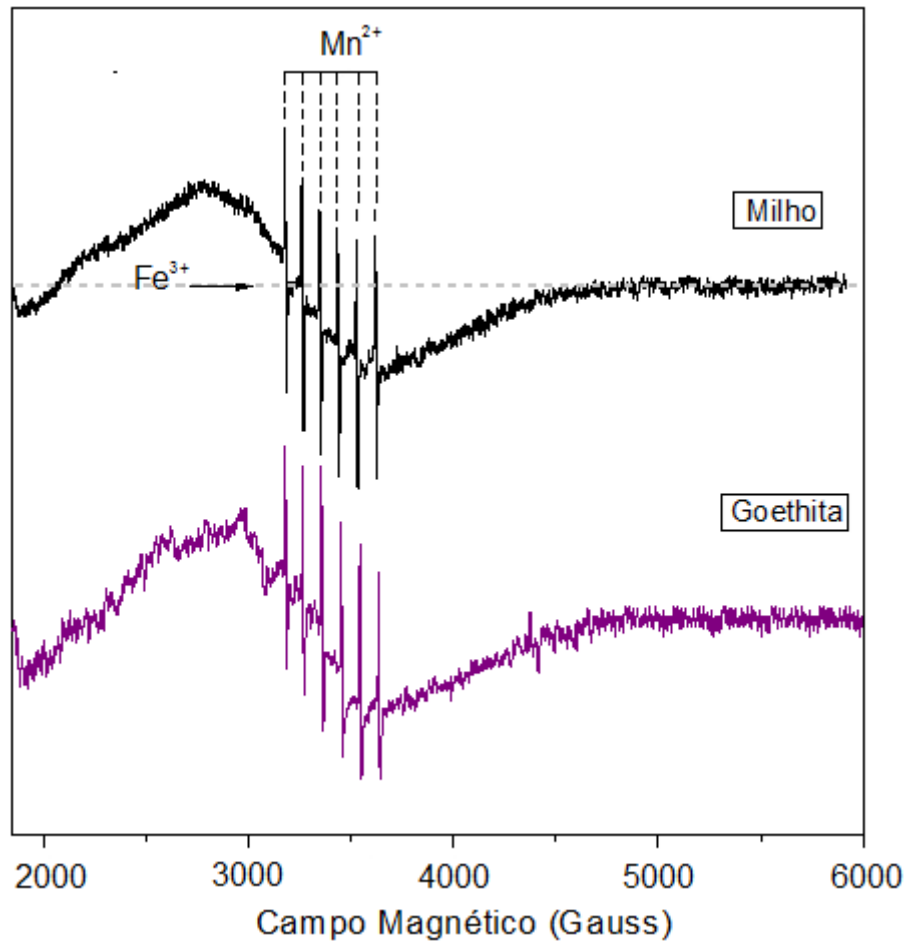
**Figura 51** – Espectro de RPE da amostra de ferrihidrita, que apresentou sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , à temperatura ambiente.



**Fonte:** Siqueira et al. (2011, p. 43).

A partir dos espectros de RPE das sementes e da goethita à temperatura ambiente, apresentados na figura 52, pode-se perceber que eles são similares. Ambos os espectros apresentaram sinais de  $\text{Fe}^{3+}$  e de  $\text{Mn}^{2+}$  do marcador de campo magnético ( $\text{MgO:Mn}^{2+}$ ) à temperatura ambiente.

**Figura 52** – Espectros da semente de milho e da goethita.

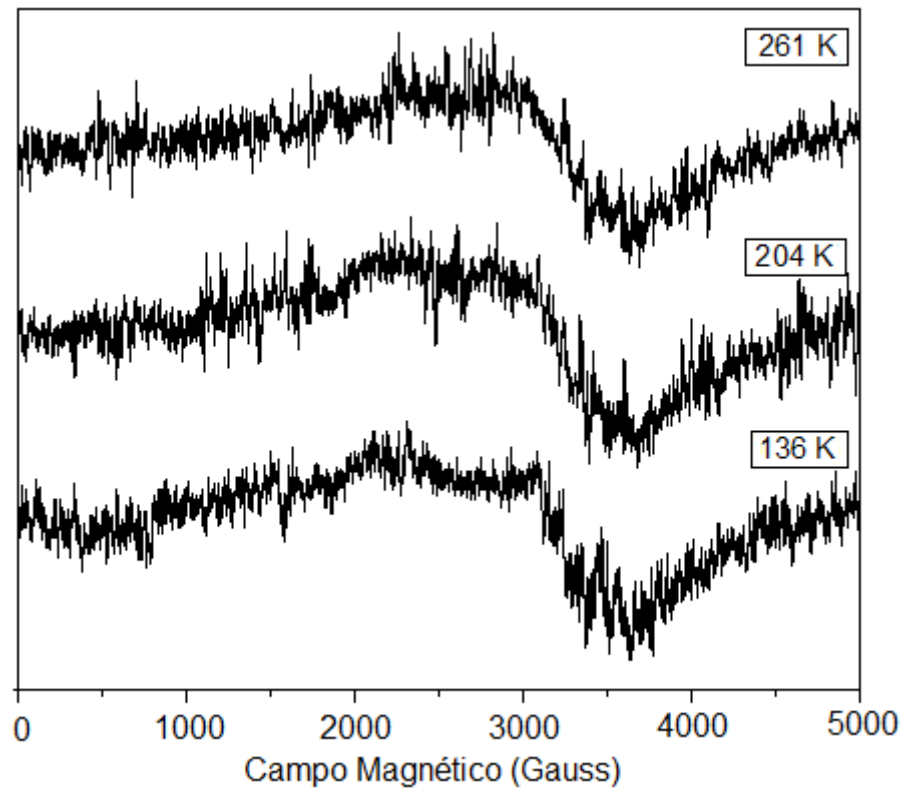


Fonte: da autora.

O que podemos verificar nesses espectros é a presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , com  $g = 2,0 \pm 0,1$ , o mesmo presente na amostra de goethita, além destes sinais, pode verificar um grupo de seis linhas sobrepostas ao sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  com maior largura de linha pico a pico, estas são devidas ao marcador de campo magnético de  $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$  que utilizamos.

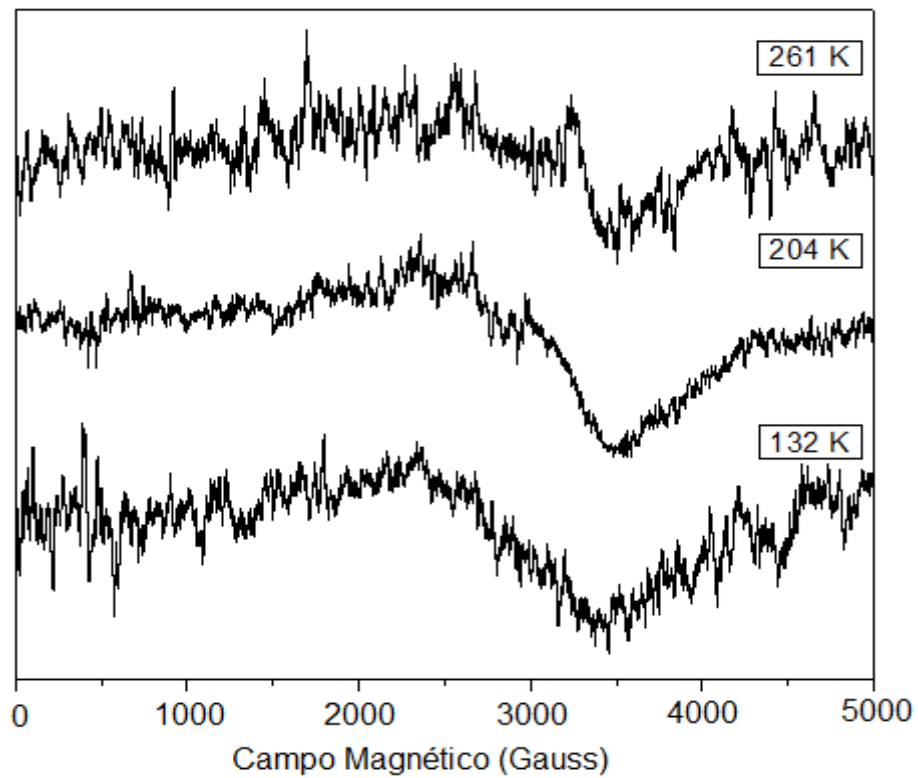
Para comprovar que as sementes apresentam espécies paramagnéticas com sinais de RPE similares ao sinal da goethita, foi realizada a variação térmica e obtido os espectros. A figura 53 apresenta espectros de RPE da amostra de sorgo, que apresentaram sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , variando-se a temperatura de 136 a 261 K. Já a figura 54 apresenta espectros de RPE da amostra de goethita, que apresentaram sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , variando-se a temperatura de 136 a 261 K.

**Figura 53** – Espectros de RPE da amostra de sorgo.



Fonte: da autora.

**Figura 54** – Espectros de RPE da amostra de goethita.

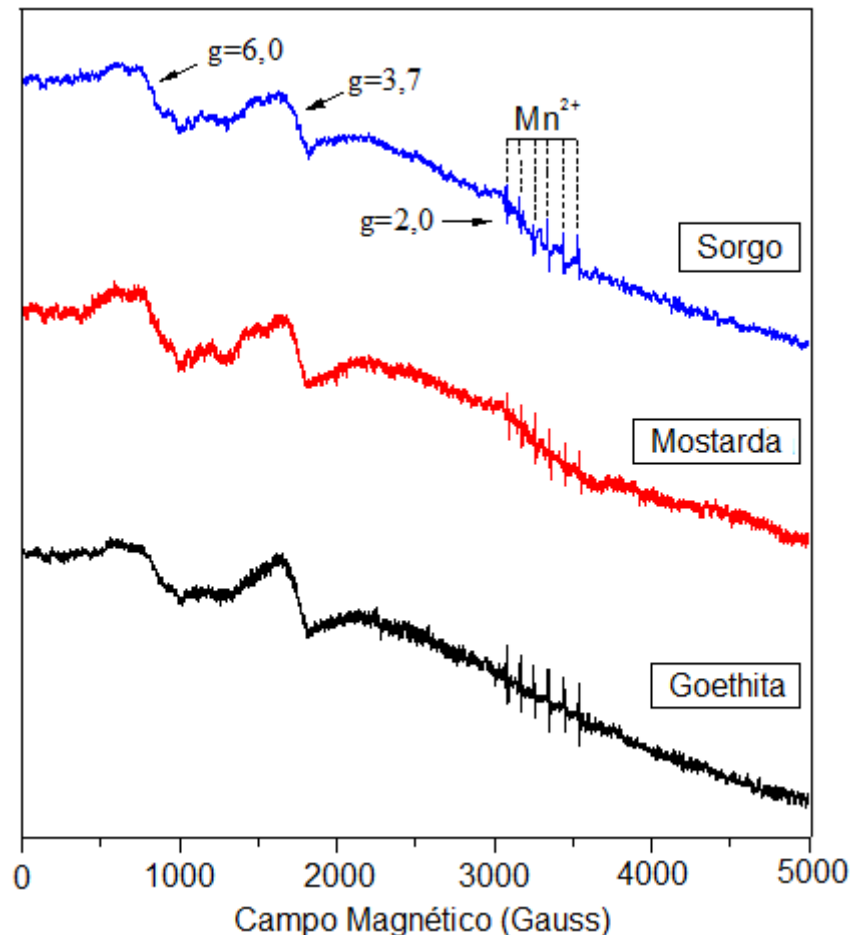


Fonte: da autora.

Os espectros das sementes e da goethita também são idênticos em baixa temperatura (77 K), ratificando que os sinais são similares e, provavelmente, os compostos de ferro nas sementes são equivalentes aos da goethita. A figura 55 apresenta os espectros de RPE da goethita e das sementes de sorgo e mostarda, que apresentaram sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , com fator  $g = 2,0 \pm 0,1$ ,  $g = 3,7 \pm 0,1$  e  $g = 6,0 \pm 0,1$ , e espectro de RPE de  $\text{Mn}^{2+}$  do marcador de campo magnético ( $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ ) a 77 K.

Os espectros de RPE da magnetita, hematita e ferrihidrita a 77 K estão apresentados no Anexo B.

**Figura 55** – Espectros de RPE das sementes de sorgo (linha em azul) e mostarda (linha em vermelho) e da goethita (linha preta).



Fonte: da autora.

Além disso, observando o espectro de goethita à baixa temperatura, varrendo o campo magnético de 0 a 10.000 Gauss (vide figura 56) e simulando seu espectro (vide figura 57), é possível perceber que este é composto de três linhas:

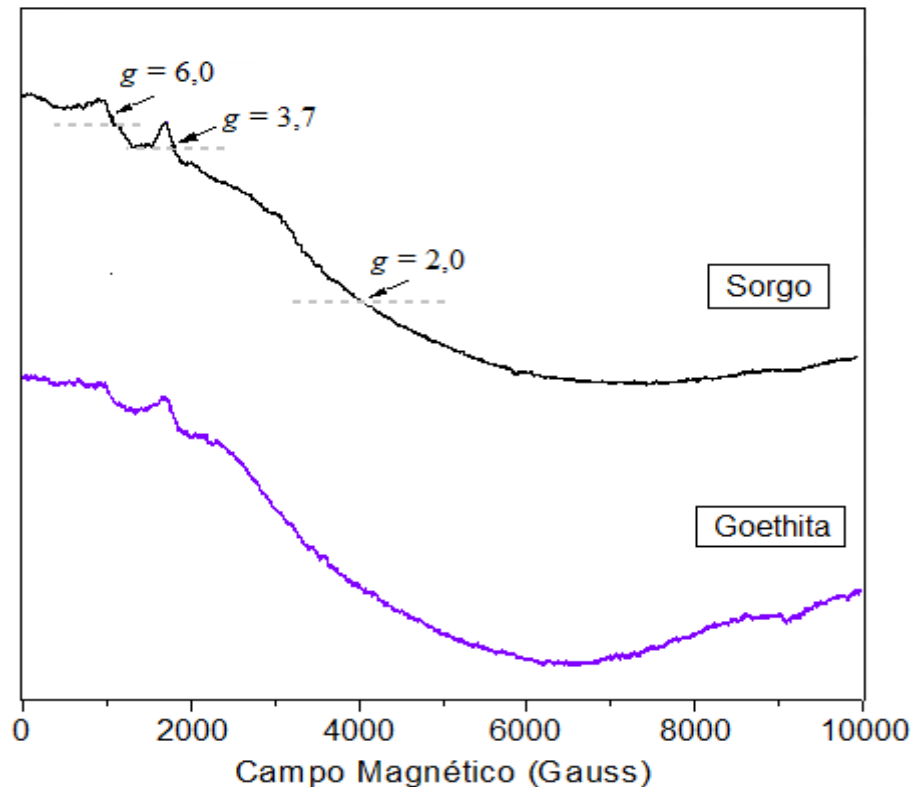
- $g = 2,0 \pm 0,1$ , spin eletrônico  $S = 5/2$ , largura de linha pico a pico de  $\Delta H_{pp} = 8000$  Gauss e *Lorentziana/Gaussiana* = 0;
- $g = 3,7 \pm 0,1$ , spin eletrônico  $S = 5/2$ , largura de linha pico a pico de  $\Delta H_{pp} = 200$  Gauss e *Lorentziana/Gaussiana* = 1,0;
- $g = 6,0 \pm 0,1$ , spin eletrônico  $S = 5/2$ , largura de linha pico a pico de  $\Delta H_{pp} = 450$  Gauss e *Lorentziana/Gaussiana* = 1,0.

A relação Lorentziana/Gaussiana indica a contribuição de lorentziana ou gaussiana na forma de linha. Essa relação é dada por:

$$(1-x)\text{Lorentziana} + (x)\text{Gaussiana} \quad (14)$$

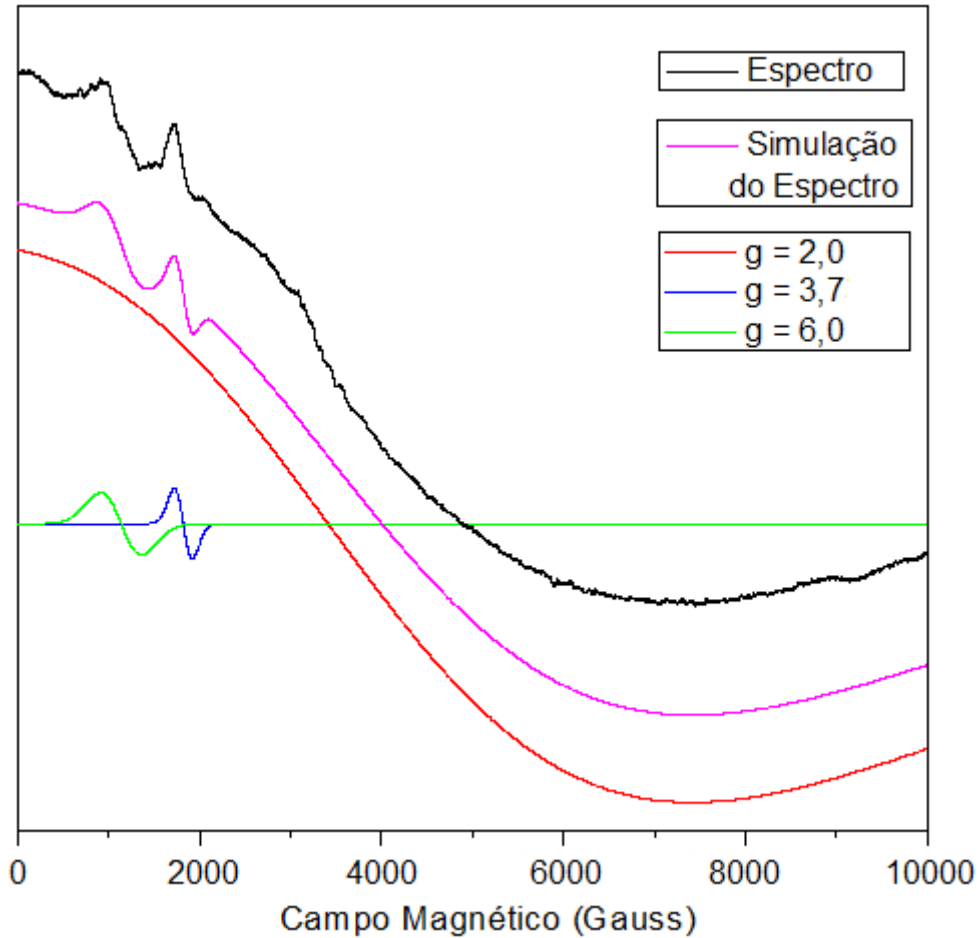
Se o resultado dessa expressão for igual a 1, a forma de linha é puramente Gaussiana, já se for 0, é puramente lorentziana, caso esteja entre 0 e 1 há uma mistura das formas de linhas Gaussiana e Lorentziana.

**Figura 56** – Comparação dos espectros de RPE das sementes de sorgo com o da goethita, que apresentaram sinais de  $\text{Fe}^{3+}$ , a 77 K.



Fonte: da autora.

**Figura 57** – Espectro e simulação do espectro de RPE da semente de sorgo a 77 K, e suas respectivas linhas.



Fonte: da autora.

Ao variar a temperatura das amostras de 297 K a 100 K, seus espectros de RPE pouco se alteraram. Já quando as sementes e a goethita foram submetidas à temperatura de 77 K, seus espectros se alteraram drasticamente, alargando a linha em  $g = 2,0 \pm 0,1$  (simetria cúbica) e aparecendo a simetria rômbrica ( $g = 6,0 \pm 0,1$ ) (IKEYA, 1993) e a mais simétrica que rômbrica, mas não axial ( $g = 3,7 \pm 0,1$ ) (SIQUEIRA et al., 2011, p. 47). Desta forma, podemos concluir que houve uma transição de fase nas amostras entre 100 e 77 K, alterando as estruturas dos íons de ferro trivalentes, ou no mínimo distorcendo as mesmas. Considerando esses resultados, tanto à temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas, os parâmetros calculados, com seus respectivos desvios, ratificam que o ordenamento de  $\text{Fe}^{3+}$  das sementes estudadas é equivalente ao da goethita.

Após todas as considerações, pôde-se fazer uma tabela-resumo dos resultados obtidos e calculados para os espectros de RPE das sementes à temperatura ambiente (tabela 9), onde foram apresentados: o fator  $g$ , a largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) e a intensidade relativa (IR).

**Tabela 9** – Resumo dos parâmetros de RPE das sementes.

<b>Semente</b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>			<b>Radical Livre Orgânico</b>		
	<b>Fator <math>g</math></b>	<b><math>\Delta H_{pp}</math> (Gauss)</b>	<b>IR</b>	<b>Fator <math>g</math></b>	<b><math>\Delta H_{pp}</math> (Gauss)</b>	<b>IR</b>
Nabo forrageiro	2,1 ± 0,1	899	7,44	2,004 ± 0,001	40	1,96
Arroz	2,1 ± 0,1	880	3,50	2,004 ± 0,001	39	2,06
Mostarda	2,1 ± 0,1	744	3,33	2,005 ± 0,001	40	6,88
Trigo	2,0 ± 0,1	789	2,30	2,005 ± 0,001	41	1,03
Aveia	2,0 ± 0,1	749	2,05	2,005 ± 0,001	39	1,24
Sorgo	2,1 ± 0,1	873	1,37	2,004 ± 0,001	39	1,82
Girassol	2,0 ± 0,1	812	1,28	2,003 ± 0,001	39	45,71
Soja	2,0 ± 0,1	778	1,26	–	–	–
Algodão	2,1 ± 0,1	804	1,14	2,004 ± 0,001	40	3,29
Feijão	2,1 ± 0,1	792	1,04	2,004 ± 0,001	39	1,00
Milho	2,1 ± 0,1	852	1,03	2,003 ± 0,001	41	1,51
Cevada	2,0 ± 0,1	826	1,00	2,005 ± 0,001	38	2,01

Fonte: da autora.

Esse trabalho poderá futuramente avançar no estudo das sementes de vegetais cultivados em outros solos para obter espectros de RPE e observar o comportamento do sinal, e se o mesmo produz sinais similares ou diferentes dos já estudados. Para que se possa analisar se há relação entre o tipo de solo e o sinal apresentado pelas espécies paramagnéticas presentes nas sementes.

## CONCLUSÃO

As sementes apresentam sinais de radicais livres e de  $\text{Fe}^{3+}$  quando submetidas à espectroscopia de RPE. O radical livre orgânico presente nas sementes de nabo forrageiro, arroz, mostarda, trigo, aveia, sorgo, girassol, soja, algodão, feijão, milho e cevada, com  $g = 2,004 \pm 0,001$ , é devido ao elétron desemparelhado interagindo com a semiquinona. A semente de sorgo apresentou, além deste, radical livre orgânico com fator  $g = 2,013 \pm 0,001$  que é devido ao radical peroxila.

De acordo com os espectros de RPE das sementes obtidos à temperatura ambiente, os sinais gerados são atribuídos aos compostos de  $\text{Fe}^{3+}$  com  $g = 2,0 \pm 0,1$ , indicando a simetria cúbica, que provavelmente são os mesmos presentes na amostra de goethita. Ao variar a temperatura das amostras de 297 K a 100 K, seus espectros de RPE pouco se alteram. Já quando as sementes e a goethita foram submetidas à temperatura de 77 K, seus espectros se alteraram drasticamente, aparecendo linhas em  $g = 6,0 \pm 0,1$  e  $g = 3,7 \pm 0,1$ , que são devidas às simetrias rômbrica e mais simétrica que rômbrica (mas que não seja axial), respectivamente. Desta forma, podemos concluir que houve uma transição de fase nas amostras entre 100 e 77 K, alterando as simetrias em torno dos íons de ferro trivalentes. Esses resultados ratificam que o ordenamento de ferro nessas sementes é similar às estruturas de  $\text{Fe}^{3+}$  na goethita.

## REFERÊNCIAS

- ALFASSI, Z. B. **The Chemistry of Free Radicals Principles of Chemical Technology**: Peroxyl Radicals. John Wiley and Sons: New York, v. 2, 1997, 535 p.
- ALGER, R. S. **Electron Paramagnetic Resonance**: Technique and Applications. New York: John Wiley & Sons, 1968, 580p.
- BARRERO, C. A.; BETANCUR, J. D.; GRENECHE, J. M.; GOYA, G. F.; BERQUÓ, T. S. Magnetism in Non-stoichiometric Goethite of Varying total Water Content and Surface Area. **Geophysical Journal International**, v. 164, n. 2, p. 331–339, 2006.
- BARRERO, C. A.; VANDENBERGHE, R.E.; DE GRAVE, E. The Effect of Al-content and Crystallinity on the Magnetic Properties of Goethites. **Hyperfine Interactions**, v.122, n. 1–2, p. 39–46, 1999.
- BESAVIAH, N. **Geomagnetism**: Solid Earth and Upper Atmosphere Perspectives. New York: Springer, 2011, 486 p.
- BETANCUR, J. D.; BARRERO, C. A.; GRENECHE, J. M.; GOYA, G. F. The effect of Water Content on the Magnetic and Structural Properties of Goethite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 369, n. 1–2, p. 247–251, 2004.
- BOQUET, S.; HILL, A. J. Correlation of Néel Temperature and Vacancy Defects in Fine-Particle Goethites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 22, p. 524–528, 1995.
- CAMPOS, A. **Espectroscopia de RPE no Estudo da Fotodegradação de Asfaltenos em Petróleo Árabe e Colombiano**. 2002. 67f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2002.
- CARBONE, C.; DI BENEDETTO, F.; MARESCOTTI, P.; SAGREGORIO, C.; SORACE, L.; LIMA, N.; ROMANELLI, M.; LUCCHETTI, G.; CIPRIANI, C. Natural Fe-oxide and -oxyhydroxide nanoparticles: an EPR and SQUID Investigation. **Mineralogy and Petrology**, v. 85, p. 19–32, 2005.
- COEY, J. M. D.; BARRY, A.; BROTTTO, J. M.; RAKOTO, H.; BRENNAN, S.; MUSSEL, W. N.; COLLOMB, A.; FRUCHART, D. Spin Flop in Goethite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 7, n. 4, p. 759–768, 1995.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron oxides**: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2<sup>nd</sup> Edition, Darmstadt: Wiley-VCH, 2003, 664p.
- DULONP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. **Rock Magnetism**: Fundamentals and Frontiers. United Kingdom: Cambridge University Press, p. 48–50, 1997.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. 18<sup>a</sup> Tiragem, Editora Campus, 1979, 928 p.

FISHER, H.; LUSTER, J.; GEHRING, A. U. EPR Evidence for Maghemitization of Magnetite in a Tropical Soil. **Geophysical Journal International**, v. 169, n. 3, p. 909–916, 2007.

FRANCO, R. W. A.; MARTIN-NETO, L.; KATO, M. S. A.; FURLAN, G. R.; WALDER, J. M. M.; COLNAGO, L. A. Identification of Irradiation Treatment in Black Pepper by Electron Paramagnetic Resonance. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 395–401, 2004.

GERSON, F.; HUBER, W. **Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 464 p.

GOSSUIN, Y.; GILLIS, P.; HOCQ, A.; VUONG, Q. L.; ROCH, A. Magnetic Resonance Relaxation Properties of Superparamagnetic Particles. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v.1, n.3, p. 299–310, 2009.

GUSKOS, N.; PAPADPOULOS, G.J.; LIKODIMOS, V.; PATAPIS, S.; YARMIS, D.; PRZEPIERA, A.; PRZERPIERA, K.; MAJSZCZYK, J.; TYPEK, J.; WABIA, M.; AIDINIS, K.; DRAZEK Z. Photoacoustic, EPR and Electrical Conductivity Investigations of Three Synthetic Mineral Pigments: Hematite, Goethite and Magnetite. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p. 1051–1061, 2002.

HAIRE, D. L.; CHEN, G.; JANZEN, E. G.; FRASER, L.; LYNCH, J. A. Identification of Irradiated Foodstuffs: a Review of the Recent Literature. **Food Research International**, v. 30, n. 3–4, p. 249–264, 1997.

HOPKINS, W. G. **Introduction to Plant Physiology**. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1999, 512 p.

IKEYA, M. **New Applications of Electron Spin Resonance**: Dating, Dosimetry and Microscopy. Singapore: Word Scientific, 1993, 500 p.

IMPROTA, R.; BARONE, V. Interplay of Electronic, Environmental, and Vibrational Effects in Determining the Hyperfine Coupling Constants of Organic Free Radicals. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 3, p. 1231–1253, 2004.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **Compendium of Chemical Terminology**: Gold Book, 2011. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>>. Acesso em: 16 de jan. de 2012.

JEOL. **Instruction Manual**. Japan, [1975?], 64p.

KIMBALL, J. W. **Kimball's biology pages**, 1999. Disponível em: <[http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/R/ROS.html#ROS\\_Activity](http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/R/ROS.html#ROS_Activity)> Acesso em: 08 de mar. de 2012.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978, 573p.

KOKSHAROV, Y. A.; DOLZHENKO, V. D.; AGAZADE, S. A. Electron Magnetic Resonance of Synthetic Goethite in the Range of the Magnetic Transition. **Physics of Solid States**, v. 52, n. 9, p. 1929–1934, 2010.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of Biochemistry**. 2<sup>nd</sup> Edition. Worth Publishers, 1993. Disponível em: <<http://www.bioinfo.org.cn/book/biochemistry/chapt18/sim2.htm>>. Acesso em: 04 de mar. de 2012.

MICHEL, F. M.; EHM, L.; ANTAO, S.M.; LEE, P. L.; CHUPAS, P. J.; LIU, G.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. A. A.; PHILLIPHS, B. L.; PARISE, J. B. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. **Science**, v. 316, n. 5832, p.1726–1729, 2007.

MØRUP, S., TRONC, E. Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 20, p. 3278–3281, 1994.

ORTON, J. W. **Electron Paramagnetic Resonance**. London: ILIFFE BOOKS LTD, 1968, 921 p.

PAKE, G. E. **Paramagnetic Resonance: An introductory monograph**, New York: W. A. Benjamin, 1962, 205 p.

PICCINATO, M. T. **RPE Aplicado à Caracterização de Radicais Livres Orgânicos em Diesel Marítimo**. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009.

PLONKA, P. W. M.; ELAS, M. Application of the electron paramagnetic resonance spectroscopy to modern biotechnology. **Current Topics in Biophysics**, Kraków, v. 26, n. 1, p. 175–189, 2002.

POOLE, C. P. **Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 1967, 780p.

RAMING, T. P.; WINNUBST, A. J. A.; VAN KATS, C. M.; PHILIPSE, A. P. The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 346–350, 2002.

RIEGER, P. H. **Electron Spin Resonance: Analysis and Interpretation**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2007, 173 p.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Electron Paramagnetic Resonance of Organic Matter in Whole Soil (Gleysoil) and Organic-Mineral Fractions, v. 19, n. 3, p. 413–417, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2008.

SAIFUTDINOV, R. G.; LARINA, L. I.; VAKUL'SKAYA, T. I.; VORONKOV, M. G.. **Electron paramagnetic resonance in biochemistry and medicine**. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001, 268 p.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 4, p. 869–875, 1982.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron Oxides in the Laboratory**: Preparation and Characterization. Verlagsgesellschaft: VHC, 1991, 137 p.

SIQUEIRA, R. E.; ANDRADE, M. M.; VALEZI, D. F.; CARNEIRO, C. E. A.; PINESE, J. P. P.; DA COSTA, A.C. S. ZAIA, D. A. M.; RALISCH, R.; PONTUSCHKA, W. M.; GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E. EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 42–47, 2011.

TURKEVICH, J. Electron Spin Resonance of Free Stable Radicals. **Physics Today**, v.18, n. 7, p. 26–37, 1965.

VUGMAN, N. V., HERBST, M. H. **Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear**: Introdução à Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua. Aplicações ao estudo de complexos de metais de transição. Rio de Janeiro: Associação de usuários de Ressonância Magnética Nuclear, v. 3, 2007, 91 p.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance**: Elementary Theory and Practical Applications. 2<sup>nd</sup> ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007, 664 p.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

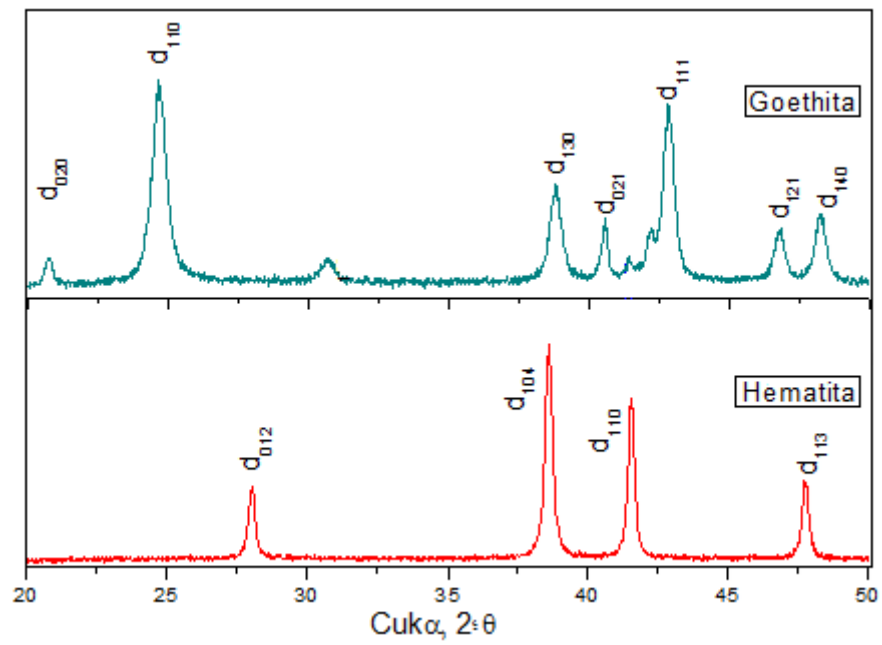
### Preparação dos Compostos de Ferro

Para a síntese da goethita, foi misturado 400 ml de KOH a  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  a 1659 ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  a  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  em recipiente plástico, a mistura foi agitada vigorosamente até completa homogeneização. A solução foi deixada durante 48 horas a 353 K ( $80^\circ\text{C}$ ), o precipitado formado foi filtrado e disperso em  $\text{HNO}_3$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  para lavagem do material, esse procedimento foi repetido por mais cinco vezes. Após a lavagem com  $\text{HNO}_3$  o material foi lavado 3 vezes em água ultra pura e então liofilizado (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

As partículas de hematita foram preparadas a partir da hidrólise da mistura de  $\text{FeCl}_3$  a  $3,12 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  e HCl a  $9,60 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  em recipiente plástico. A mistura foi agitada vigorosamente até completa homogeneização. A solução foi deixada durante 10 dias a 373 K ( $100^\circ\text{C}$ ), o precipitado formado foi filtrado e lavado com água ultra pura e então liofilizado (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

Para a síntese de ferrihidrita, foi adicionado 20 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  na água destilada pré-aquecida a 348 K ( $75^\circ\text{C}$ ) e agitou-se vigorosamente. Retornou-se o material ao aquecimento durante 10 a 12 minutos. Nenhum precipitado se formou. Foi resfriado rapidamente ao colocar o material em um banho de gelo. Fez-se a diálise durante três dias, trocando a água várias vezes ao dia e então liofilizado o material (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).

As amostras foram analisadas em lâminas não orientadas, na forma de pó. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  e filtro de níquel, operando a 30 mA e 40 kV, numa varredura escalonada de  $0,02^\circ 2\theta$  por 0,6 segundos e amplitude de 5 a  $65^\circ 2\theta$ . Os difratogramas da hematita e goethita sintetizadas estão apresentados na figura 58.

**Figura 58** – Difratoograma da goethita e hematita

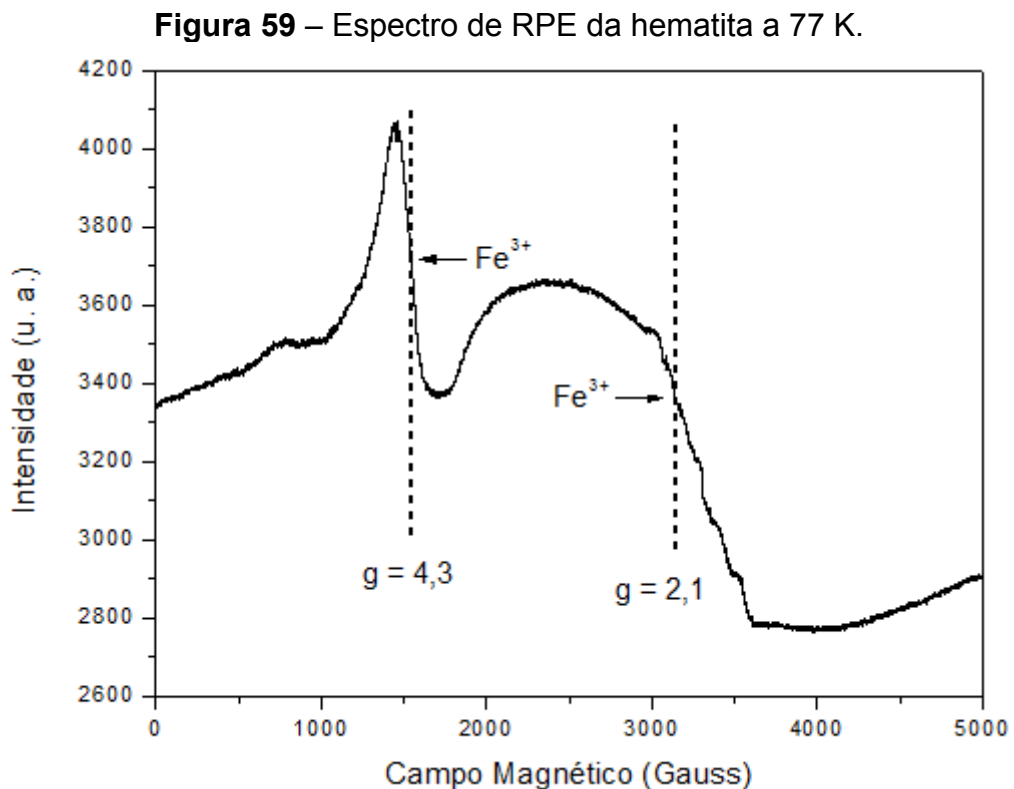
Fonte: da autora.

## ANEXO B

## Espectros em baixa temperatura

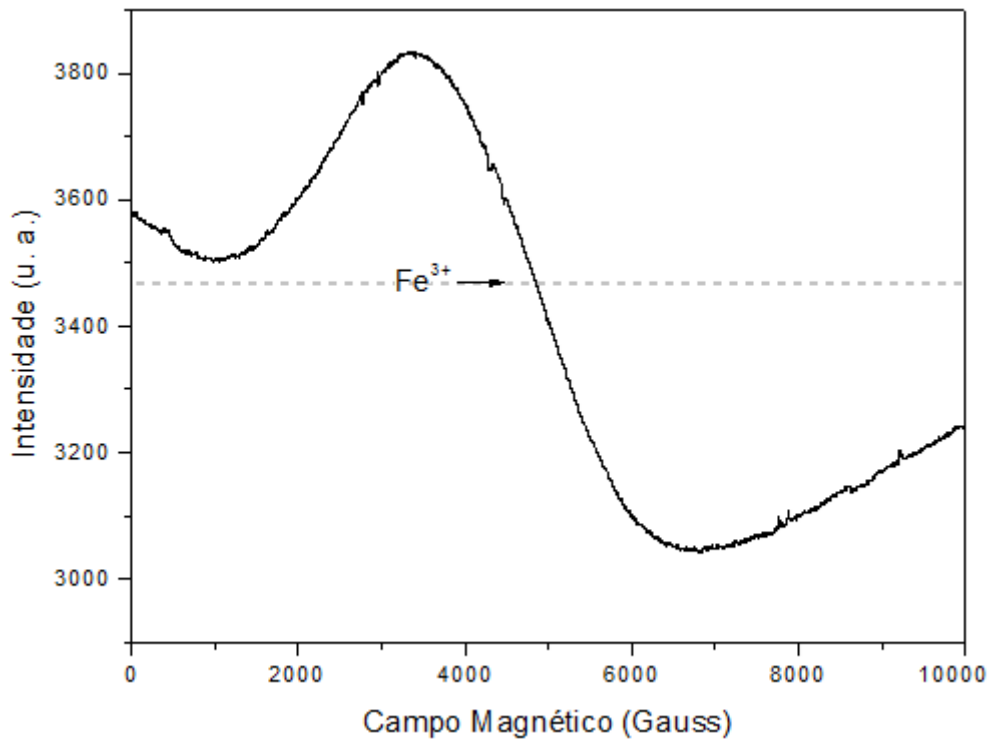
Para confirmar que o espectro das sementes não são similares aos de outros compostos de  $\text{Fe}^{3+}$ , obteve-se ou buscou-se em artigos os espectros de RPE da hematita, ferrihidrita e magnetita a baixa temperatura (77 K).

A figura 59 apresenta o espectro de hematita a 77 K, que apresenta sinais com fator  $g = 2,1$  e  $g = 4,3$ , os quais são atribuídos a íons  $\text{Fe}^{3+}$  com simetria cúbica e a íons  $\text{Fe}^{3+}$  com simetria com distorção rômica, respectivamente (SIQUEIRA et al., 2011).



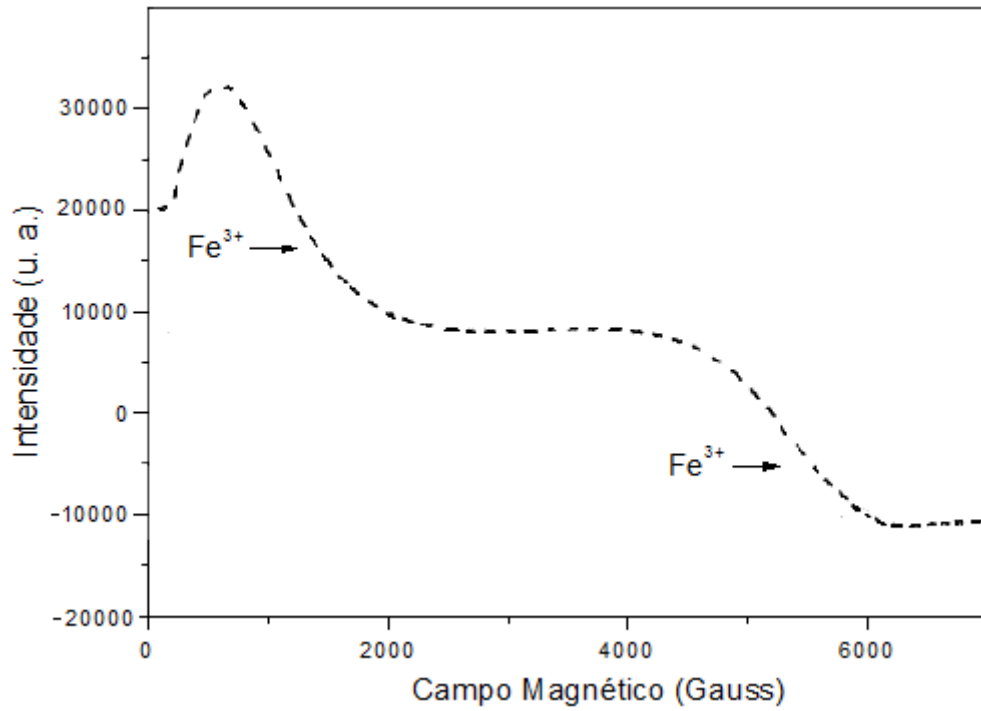
Fonte: Siqueira et al. (2011, p. 45).

A figura 60 apresenta o espectro de ferrihidrita a 77 K, que apresenta sinais com fator  $g = 2,1$ , o qual é atribuído a íons  $\text{Fe}^{3+}$  com simetria cúbica (SIQUEIRA et al., 2011).

**Figura 60** – Espectro de RPE da ferrihidrita a 77 K.

Fonte: da autora.

O espectro de RPE da magnetita a 77 K tem intensidade substancialmente grande, como pode ser visto na Figura 61. Seu sinal pode ser representado por sobreposição de duas linhas, uma centrada no campo de ressonância magnética baixa (abaixo de 2000 Gauss) com largura de linha  $\Delta H > 1500 \pm 50$  Gauss, e a outra com campo magnético ressonante maior (mais de 3000 Gauss) com largura de linha  $\Delta H > 4000 \pm 50$  Gauss (GUSKOS et al., 2002).

**Figura 61** – Espectro de RPE da magnetita a 77 K.

**Fonte:** Guskos et al. (2002, p. 1058)

Como se pode analisar nas figuras 59, 60 e 61, os espectros de hematita, ferrihidrita e magnetita diferem bastante dos espectros de semente em baixa.