



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

**RAFAEL ELIAS SIQUEIRA**

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO  
ESTUDO DE SOLO DA REGIÃO DE ARAUCÁRIA – PR**

---

Londrina  
2008

**RAFAEL ELIAS SIQUEIRA**

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO  
ESTUDO DE SOLO DA REGIÃO DE ARAUCÁRIA – PR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina  
2008

**RAFAEL ELIAS SIQUEIRA**

**RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA NO  
ESTUDO DE SOLO DA REGIÃO DE ARAUCÁRIA – PR**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro (Orientador)  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

---

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka  
Universidade de São Paulo (USP)

---

Profª. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

---

Prof. Dr. Walter Sano  
Universidade de São Paulo (USP)  
(Suplente)

---

Prof. Dr. Américo Tsuneo Fujii  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)  
(Suplente)

Londrina, 31 de Março de 2008.

## **DEDICATÓRIA**

À minha família;

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, que me cobrou e teve que ser paciente em várias ocasiões durante estes anos;

Aos meus amigos que me apoiaram.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a efetivação deste trabalho.

À minha família.

Ao professor Dr. Eduardo Di Mauro, pela orientação, disponibilidade e atenção oferecida durante a realização deste trabalho.

A professora Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes e Milena Martins Andrade pela ajuda na manipulação das amostras.

A todos os professores, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos amigos que conquistei durante estes dois anos.

A Universidade Estadual de Londrina e CAPES pelo recurso financeiro.

SIQUEIRA, Rafael Elias. **Ressonância paramagnética eletrônica no estudo de solo da região de Araucária – PR**. 2008. 66f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

## RESUMO

Amostras de solo da região de Araucária, Estado do Paraná, Brasil, foram separadas através de técnicas granulométricas, e investigadas com o uso de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), em um espectrômetro da marca JEOL (JES-PE-3X) operando em banda-X, nas temperaturas de 77 e 300 K. Nas espécies paramagnéticas detectadas nos espectros de RPE, foram determinados o fator espectroscópico ou fator  $g$  e a largura de linha. A identificação das espécies paramagnéticas presentes nas amostras foi realizada através da comparação com espectros de RPE de diversos tipos de solos e/ou componentes destes pesquisados na literatura. Valores de  $g \approx 2$  sugerem a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e hidróxido de ferro ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). A caulinita foi identificada nos espectros com valores de  $g \approx 4,3$  atribuídos ao  $\text{Fe}^{3+}$  como dopante em simetria octaédrica e tetraédrica. Valores de  $g \approx 3,5$  e  $g \approx 4,9$  foram atribuídos ao  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria axial. Foi observado também um sinal com  $g \approx 6,0$  atribuído ao  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal, sugerindo a presença de compostos heterocíclicos no solo investigado.

**Palavras-chave:** RPE.  $\text{Fe}^{3+}$ . Solo. Caulinita.

SIQUEIRA, Rafael Elias. **Ressonância paramagnética eletrônica no estudo de solo da região de Araucária – PR**. 2008. 66f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

### ABSTRACT

Samples of Araucária area soil, Paraná state, Brazil, were separate through granulometry techniques and investigated with the use of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) in a JEOL (JES-PE-3X) spectrometer operating in X-Band at room temperature and 77 K. In the paramagnetic species detected in the EPR spectra, they were determined the spectroscopic factor or  $g$  factor and the line width. The identification of the paramagnetic species in the samples was performed by comparison with EPR spectra of several types of soils and/or components of these soils investigated in the literature. Values  $g \approx 2$  suggest iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and iron hydroxide ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). The kaolinite was identified in the EPR spectra with values  $g \approx 4,3$  assigned to  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral and tetrahedral symmetries. Values  $g \approx 3,5$  and  $g \approx 4,9$  were assigned to  $\text{Fe}^{3+}$  in axial symmetry. It was also observed a sign with  $g \approx 6,0$  assigned to  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral symmetry with tetrahedral distortion, suggesting the presence of heterocyclic compound in the investigated soil.

**Keywords:** EPR. Soil.  $\text{Fe}^{3+}$ . Kaolinite.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Os 14 tipos de redes em 3 dimensões .....	19
<b>Tabela 2</b> – Frequências de operação dos espectrômetros de RPE .....	23
<b>Tabela 3</b> – Classificação das partículas texturais minerais do solo .....	33
<b>Tabela 4</b> – Relação de crivos utilizados no experimento .....	37
<b>Tabela 5</b> – Condições experimentais das amostras de solo .....	40
<b>Tabela 6</b> – Composição química de solo natural e da fração de areia no solo .....	49
<b>Tabela 7</b> – Composição química de solo natural e da fração de Silte e Argila do solo.....	60

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Elétron girando em órbita circular em torno do núcleo.....	12
<b>Figura 2</b> – Orientações para um elétron sobre um campo magnético aplicado .....	15
<b>Figura 3</b> – Eixos cristalinos.....	19
<b>Figura 4</b> – Elementos básicos de um espectrômetro de RPE.....	22
<b>Figura 5</b> – Configuração básico de um espectrômetro de RPE.....	27
<b>Figura 6</b> – Representação do T-Mágico .....	28
<b>Figura 7</b> – Sistema de crivos granulométricos fabricadas pelas Bertel.....	36
<b>Figura 8</b> – Espectro de RPE de MgO:Mn <sup>2+</sup> à temperatura ambiente.. ..	41
<b>Figura 9</b> – Espectro de RPE de solo não peneirado à temperatura ambiente.....	42
<b>Figura 10</b> – Espectros de RPE de amostras de solos à temperatura ambiente:a)ASTM 18; b) ASTM 25; c) ASTM 45; d)ASTM 80; e) ASTM 170; f) Solo Fino.....	43
<b>Figura 11</b> – Posição do Al <sup>3+</sup> na estrutura da Caolinita .....	44
<b>Figura 12</b> – Estrutura proposta por Silva para interação orgânica-inorgânica no solo (SILVA, 2001) .....	45
<b>Figura 13</b> – Espectros de RPE de solos à temperatura ambiente: a) ASTM 25 ESC; b) ASTM 18 ESC; c) ASTM 25 .....	46
<b>Figura 14</b> – Espectro de RPE de vidro dopado com Mn <sup>2</sup> .....	47
<b>Figura 15</b> – Espectro de RPE da amostra ASTM 18 CLA.....	48
<b>Figura 16</b> – Espectro de RPE de solo arenoso analisado por Drummond em 2001 .....	48
<b>Figura 17</b> – Espectro de RPE de areia da região amazônica.....	49
<b>Figura 18</b> – Espectro de RPE de Solo ASTM 25 CLA.....	50
<b>Figura 19</b> – Espectros de um grão da amostra ASTM 18 CLA com diferentes orientações angular dentro da cavidade.....	52
<b>Figura 20</b> – Espectros de Solo ASTM 25 E ASTM 25 ESC á baixas temperaturas.....	53
<b>Figura 21</b> – Espectro de areia analisado por Bensimon em 1999 .....	54
<b>Figura 22</b> – Espectro de solo ASTM 18 CLA a temperatura do nitrogênio líquido .....	55
<b>Figura 23</b> – Espectro de Solo ASTM 18 ESC a baixa temperatura .....	55
<b>Figura 24</b> – Defeitos na estrutura da Caolinita analisados por Plötze em 2003.....	56
<b>Figura 25</b> – Espectro de solo ASTM 18 ESC Nit Rad na varredura de 500G.....	57
<b>Figura 26</b> – Espectro de RPE de solo na região de Cornwall na Inglaterra.....	58
<b>Figura 27</b> – Espectro de RPE da Amostra Solo Ar+Si .....	59
<b>Figura 28</b> – Espectro de RPE da Amostra Argila. ....	59

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
1.1 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	12
1.1.1 Princípio Fundamental da RPE.....	12
1.1.2 Mecanismos de relaxação.....	16
1.1.2.1 Interação spin-rede.....	16
1.1.2.2 Interação spin-spin.....	17
1.1.3 Campo cristalino.....	18
1.1.4 A Hamiltoniana de Spin.....	20
1.1.5 Espectrômetro de RPE.....	22
1.1.5.1 Fonte de radiação.....	23
1.1.5.2 Eletroímãs.....	24
1.1.5.3 Célula de absorção.....	25
1.1.5.4 Detector.....	26
1.1.5.5 Guias de onda.....	27
1.2 SOLO E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	28
1.2.1 Natureza das Substâncias Orgânica.....	30
1.2.1.1 Substâncias não humificadas.....	30
1.2.1.2 Substâncias humificadas.....	31
1.2.2 Composição química e textura do solo.....	32
1.2.3 Tipos de Solo.....	33
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	35
<b>3 EXPERIMENTAL</b> .....	36
3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	36
3.1.1 Amostra “solo não peneirado”.....	37
3.1.2 Amostra “solo fino”.....	37
3.1.3 Amostras ASTM 18, 25, 35, 80, 170.....	38
3.1.4 Terminação CLA e ESC.....	38
3.1.5 Terminação Nit.....	38
3.1.6 Terminação Rad.....	38
3.1.7 Amostras Argila e Ar+Si.....	39

3.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS .....	39
3.3 REGISTRO DOS ESPECTROS DE RPE .....	39
3.4 CALIBRAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO .....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
4.1 ESPECTROS SOLO NÃO PENEIRADO, ASTM 18, 35, 45, 80, 170, SOLO FINO .....	42
4.2 ESPECTROS ASTM 25 ESC, ASTM 18 ESC E ASTM 25. ....	46
4.3 ESPECTROS ASTM 18 CLA, ASTM 25 CLA E ASTM 18 RX.....	47
4.4 ESPECTROS ASTM 25 NIT E ASTM 25 ESC NIT.....	53
4.5 ESPECTROS ASTM 18 CLA NIT E ASTM 18 ESC NIT.....	54
4.6 ESPECTROS ARGILA E AR+SI.....	58
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de microonda começou a ser realmente estudada após a 2ª Guerra Mundial, quando os avanços tecnológicos ocasionados pela utilização dos radares produziram novos componentes de guias de onda e geradores de microondas. As primeiras observações experimentais de transições induzidas entre níveis Zeeman de elétrons foram feitas por Zavoisky no ano de 1945, em Kazan, antiga URSS, seguidas de um sistemático estudo de sais paramagnéticos de metais de transição do grupo do ferro (ORTON, 1968). Neste estágio, a teoria envolvida com a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) era bastante intrincada e sua conexão com os dados experimentais não era clara. Em 1951, Abragam e Pryce introduziram pela primeira vez o conceito de Hamiltoniano de Spin, o qual facilitou consideravelmente a interpretação dos resultados experimentais (ABRAGAM, 1951).

O conceito de campo cristalino foi primeiramente desenvolvido por Bethe em 1929 (BETHE, 1929). Ele estudou o efeito da presença de íons vizinhos sobre a distribuição eletrônica de todos os átomos de uma rede do tipo NaCl, supondo que os íons eram esferas indeformáveis e as interações se originavam unicamente devido aos potenciais eletrostáticos gerados por suas cargas, considerando que as mesmas se encontram localizadas no centro dos íons. Seus cálculos baseavam-se fundamentalmente em considerações sobre a simetria do sítio do íon paramagnético, desta forma, os métodos da teoria de grupo se apresentam como ferramentas bastante úteis no estudo deste tipo de problema. Bethe chegou a considerar efeitos provocados por outros íons e não os primeiros vizinhos, mas tal procedimento não se mostrou de grande valia, não alterando significativamente os resultados obtidos considerando apenas os primeiros vizinhos (BETHE, 1929).

Atualmente a técnica de EPR é utilizada para estudo dos mais diversos sistemas, devido em grande parte, ao seu caráter não-destrutivo, a extraordinária seletividade da técnica e ao fato de grande parte dos dados experimentais poderem ser interpretados com base no conceito de Hamiltoniano de Spin.

Desde o início, a superfície da Terra (solo) tem sido alterada continuamente através da ação de diversos processos naturais, chamados, no seu conjunto, de intemperismo. As paisagens que vemos hoje são os últimos resultados destes processos de mudança (COLINVAUX, 1986). Assim, solo é o material encontrado na superfície da Terra que

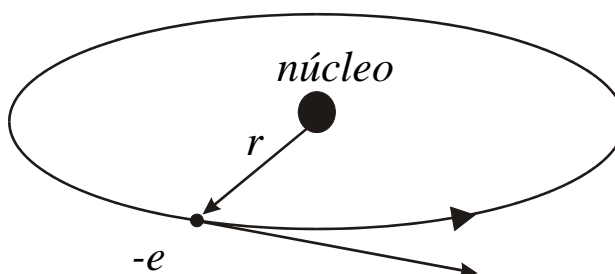
sustenta a cobertura vegetal e outros bens dos quais os animais, incluindo o homem, dependem.

A grande concentração de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  presentes nos solos alarga as linhas e provoca sobreposição das mesmas nos espectros de RPE, dificultando e na maior parte das vezes impedindo a identificação da simetria cristalina e de outras espécies paramagnéticas presentes nas amostras (ABRAGHAM, 1970). No presente trabalho utilizamos a técnica de RPE na análise do solo da região de Araucária-PR, onde foram separadas frações deste através de técnicas granulométricas e posteriormente foram determinadas suas espécies paramagnéticas e a estrutura cristalina de alguns minerais presentes no solo.

## 1.1 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

### 1.1.1 Princípio Fundamental da RPE

Dipolos magnéticos são usualmente caracterizados pela grandeza conhecida como momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$ , definido em termos de sua interação com um campo magnético externo conhecido. Efetivamente, podemos entender que  $\vec{\mu}$  mede a intensidade do dipolo magnético. A figura 1 mostra o movimento orbital de um elétron na ausência de um campo magnético externo.



**Figura 1** – Elétron girando em órbita circular em torno do núcleo.

Os momentos magnéticos  $\vec{\mu}$  tendem a se orientar em campos magnéticos  $\vec{B}$  que venham a ser aplicados externamente. A energia de interação entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{B}$  é dada por (POOLE, 1967):

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos \theta = -\mu_z B \quad (1)$$

onde  $\mu_z$  é a projeção de  $\vec{\mu}$  ao longo do eixo z, ou seja, na direção do campo magnético externo. O argumento  $\theta$  representa o ângulo  $\vec{\mu}$  e  $\vec{B}$ .

Da equação (1) podemos dizer que há um mínimo de energia quando  $\theta = 0$ , ou seja, quando o dipolo é paralelo à direção de  $\vec{B}$ , e o máximo ocorre quando  $\theta = \pi$  ou na orientação antiparalela.

Todos os elétrons possuem um spin intrínseco, caracterizado pelo momento angular de spin  $\vec{P}$ .  $\vec{P}$  e  $\vec{\mu}$  são sempre proporcionais.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P} \quad (2)$$

onde  $\gamma$  é chamado fator giromagnético.

Supondo que a componente  $P_z$  do momento angular de spin está associado a relações de quantização:

$$P_z = M_s \hbar \quad (3)$$

Os valores possíveis de  $M_s$  diferem de uma unidade e variam de  $-s$  até  $+s$ . Se  $s$  tem um valor único,  $s = 1/2$  então  $M_s$  assume os valores  $\pm 1/2$ , chamado de número quântico de spin.

Se  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano para a energia do sistema e  $E_i$  é o auto valor de energia correspondente à auto função  $\Psi_i$ :

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (4)$$

O operador de spin para a componente z é definido por  $S_z$  e a duas possíveis auto funções são  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  ou seja:

$$S_z|a\rangle = +\frac{1}{2}|a\rangle$$

$$S_z|b\rangle = -\frac{1}{2}|b\rangle \quad (5)$$

Os auto valores de  $S_z$  desta forma são  $M_s = \pm 1/2$ , podemos então reescrever a equação (2).

$$\hat{\mu} = \gamma \cdot \hat{S} \cdot \hbar \quad (6)$$

Para o elétron, temos que (WERTZ et al., 1972):

$$\gamma = -\frac{ge}{2mc} \quad (7)$$

Através das equações (6) e (7) temos que:

$$\hat{\mu} = -\frac{ge}{2mc} \hat{S} = -g\beta \cdot \hat{S} \quad (8)$$

onde  $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$  (Magnéton de Bohr).

De acordo com a equação (1), podemos então reescrever o operador Hamiltoniano.

$$\hat{H} = -\hat{\mu}_z B = g\beta \cdot \hat{S}_z B \quad (9)$$

Se  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  são também autofunções da Hamiltoniana:

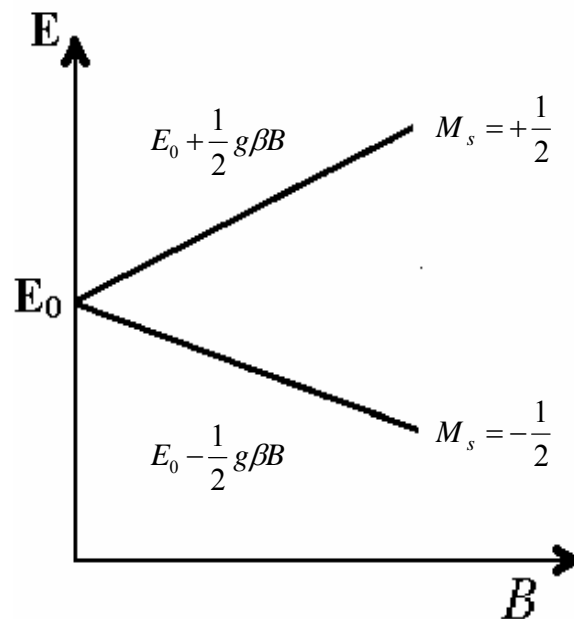
$$\hat{H}|a\rangle = g\beta B \hat{S}_z|a\rangle = +\frac{1}{2} g\beta B|a\rangle$$

$$\hat{H}|b\rangle = g\beta B \hat{S}_z|b\rangle = -\frac{1}{2} g\beta B|b\rangle \quad (10)$$

ou

$$E = \pm \frac{1}{2} g\beta B \quad (11)$$

A energia apresentada em diferentes estados de *spin* sob um campo magnético externo  $\vec{B}$  é conhecida como “Efeito Zeeman”. Os dois estados, paralelo e antiparalelo, são denominados de *spin up* e *spin down* respectivamente, e estão relacionados aos números quânticos magnéticos  $M_s = +\frac{1}{2}$  (*spin up*) e  $M_s = -\frac{1}{2}$  (*spin down*) (IKEYA, 1993).



**Figura 2** – Duas possíveis orientações para um elétron sobre um campo magnético aplicado.

O elétron pode sofrer transições de um estado para outro absorvendo energia, que no caso da técnica de ressonância paramagnética eletrônica é utilizado a energia de ondas eletromagnéticas na região de microondas.

A transição entre os dois estados de spin do elétron somente será possível quando a frequência da microonda aplicada, multiplicada pela constante de Planck, for igual à energia de transição entre as duas orientações, suprimindo a condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta B \quad (12)$$

### 1.1.2 Mecanismos de Relaxação

A energia fornecida a uma espécie paramagnética na presença de um campo magnético  $H_0$  pode promover elétrons desemparelhados de um nível inferior para um nível superior. Quando todos os elétrons disponíveis do sistema são promovidos para um nível superior temos que a absorção de energia cessa. Este fenômeno não ocorre devido ao processo que conhecemos como relaxação, pois este permite que o fenômeno (absorção) seja observado continuamente (ALGER, 1968).

Quando elétrons que estão em um nível superior retornam a um estado de menor energia, sendo este estado fundamental ou não, dizemos que o elétron *relaxou*. Este processo não ocorre de forma instantânea, ou seja, requer certo tempo que é chamado de tempo de relaxação (Assenheim, 1966). Este mecanismo ocorre por meio de dois caminhos:

1º) Transferindo a energia para a rede num processo que é chamado de interação *spin-rede*, que possui um tempo característico  $\tau_1$ ;

2º) Trocando energia entre os outros *spins* do sistema, ou seja, interação *spin-spin*, que também possui um tempo característico  $\tau_2$ .

Na relaxação *spin-rede* a aplicação de um campo magnético oscilante a uma dada frequência produz transições entre os níveis de energia nas direções *up* e *down*. As transições *up* correspondem a um *quantum* de energia absorvido do campo de radiação. Numa transição *down*, a energia é radiada na forma de um fônon sob um campo radiante (Alger, 1968).

#### 1.1.2.1 Interação spin-rede

A aplicação de um campo magnético oscilatório produz transição entre os níveis de energia tanto para cima quanto para baixo. As transições para cima correspondem à absorção de *um quanta* de energia do campo de radiação, as para baixo, a emissão de *um quanta* de volta para o campo de radiação. Como o número de emissões espontâneas é muito baixo para as frequências utilizadas em experimentos de ressonância, a preocupação é quase inteiramente direcionada as emissões e absorções estimuladas, que são coerentes em fase com o campo de radiação (ALGER, 1968). A absorção líquida de energia deve-se ao excesso de

transições para cima em relação ao número de transições para baixo, como cada processo é equiprovável, este excesso deve-se a uma população maior no nível mais baixo. Esse excesso na população de mais baixa energia é esperado pela distribuição estatística de Boltzmann sob condições de equilíbrio térmico, as populações dos níveis são determinadas por (ALGER, 1968):

$$N_1 \propto \exp(-E_1/kT) \quad (13)$$

A razão entre o nível superior e o do inferior é dada por:

$$f = N_2/N_1 = \exp(-\Delta E_{12}/kT) = \exp(h\nu_0/kT) < 1 \quad (14)$$

Portanto sob condições de equilíbrio térmico, teremos  $N_1 > N_2$ . Com aplicação contínua de radiação, a diferença de população  $n = (N_2 - N_1)$  tende a evoluir para zero, de tal forma que não haveria o excesso de população no nível mais baixo, uma situação fora do equilíbrio térmico, que faria o sinal de ressonância cessar (ORTON, 1968).

A taxa no qual varia a diferença de populações pode ser dada por:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{(n - n_0)}{\tau_1} \quad (15)$$

onde  $\tau_1$  é o tempo de relaxação spin-rede e  $n_0$  é a diferença de população inicial.

A largura mínima da linha de ressonância está relacionada com o tempo de relaxação  $\tau_1$  através do princípio de incerteza de Heisenberg ( $\tau_1 \Delta H > h$ ), de tal forma que sempre teremos uma largura de linha não nula. Considerando um sistema magneticamente bastante diluído, teríamos idealmente uma largura de linha inversamente proporcional a  $\tau_1$ . Só que os espectros reais de RPE apresentam interações spin-spin, o que altera a forma de linha, pois os processos de relaxação não são governados somente por interação spin-rede (ALGER, 1968).

### 1.1.2.2 Interação spin-spin.

Interações entre íons paramagnéticos são consideradas interações spin-spin e surgem de variadas formas.

A mais simples destas interações spin-spin é a do tipo dipolar magnética e surge da influencia do campo magnético de um íon paramagnético sobre os momentos de dipolo dos íons paramagnéticos vizinhos. Se há um determinado numero de paramagnetos vizinhos, estes campos se somam e podem chegar a um campo magnético líquido. O campo real local em cada sítio vai depender do arranjo de vizinhos e das direções dos momentos de dipolo (ALGER, 1968).

Se o campo local é pequeno comparado com o campo magnético externo, somente a componente do campo local paralela ao campo externo é importante. O tamanho desta componente varia de sítio para sítio, causando um deslocamento aleatório da frequência de ressonância de cada íon, cujo efeito é similar ao de inomogeneidade do campo magnético externo. O efeito decorrente é chamado de alargamento inomogêneo. A frequência de ressonância é deslocada, mas o tempo de vida do íon num dado estado quântico não é reduzido. Se as direções e as intensidades desses campos estiverem distribuídas normalmente, os alargamentos produzidos também vão apresentar uma distribuição normal, que dá origem a uma forma de linha gaussiana (ALGER, 1968).

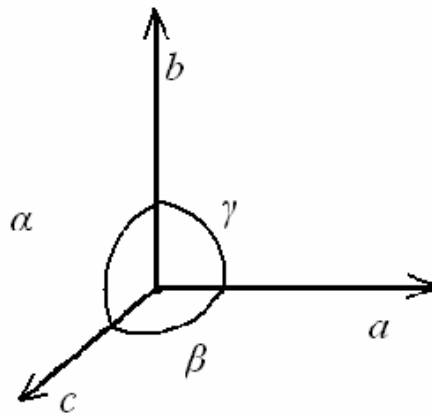
Se os íons paramagnéticos são idênticos, eles vão precessionar com a mesma frequência em torno do campo magnético externo, portanto vai haver uma interação ressonante adicional. Esta interação extra, para spins idênticos, gera um alargamento adicional, pois diminui o tempo de vida de um íon individual num dado estado quântico. O resultado desta interação é uma precessão fora de fase dos spins, que dá origem a uma linha do tipo Lorentziana. O tempo de relaxação  $\tau_2$  pode ser interpretado como o tempo médio de colisão (ALGER, 1968).

### 1.1.3 Campo Cristalino

Quando um íon fica sujeito a um potencial gerado pelas cargas que o cercam, suas funções de onda são afetadas, podendo haver inclusive sobreposições com as funções de onda eletrônicas dos íons vizinhos (KITTEL, 1978).

A descrição do campo cristalino é baseada no modelo de cargas pontuais nos quais íons vizinhos do íon paramagnético são considerados como cargas pontuais  $q_j$  situadas em uma posição  $R_j$ .

A estrutura de um cristal pode ser representado por vetores primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , formando entre eles, ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , ilustrados na figura 3.



**Figura 3** – Eixos cristalinos a, b e c. O ângulo  $\alpha$  é o que está compreendido entre b e c.

O modo como a rede cristalina está configurada, determina os 14 tipos de redes tridimensionais, que são descritos no quadro 1 (KITTEL, 1978).

**Tabela 1** – Os 14 tipos de redes em 3 dimensões.

<i>Sistema</i>	<i>Número de Redes</i>	<i>Símbolos de Rede</i>	<i>Restrições para a célula convencional, para os eixos e para os ângulos</i>
<i>Triclínico</i>	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
<i>Monoclínico</i>	2	<i>P.C</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
<i>Ortorrômbico</i>	4	<i>P.C.I.F</i>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Tetragonal</i>	2	<i>P.I</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Cúbico</i>	3	<i>sc, bcc ou fcc</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<i>Trigonal</i>	1	<i>R</i>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
<i>Hexagonal</i>	1	<i>P</i>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$

### 1.1.4 A Hamiltoniana de Spin

O método que utiliza a Hamiltoniana de spin é o mais adequado para se descrever a energia em termos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitirão expressar os resultados experimentais de maneira concisa.

A Hamiltoniana pode ser expressa pela equação:

$$H_s |\psi_N\rangle = E |\psi_N\rangle \quad (16)$$

onde  $H_s$  é o operador hamiltoniano de spin;  $\psi_n$  é o auto estado de spin e  $E$  é o auto valor da energia.

$H_s$  contem vários termos onde cada um tem um operador de spin na qual opera na função de spin. A interação entre o spin efetivo e o campo magnético aplicado fica descrito pelo termo (ABRAGHAM, 1970).

$$H_H = \beta \vec{H} \cdot g \cdot \vec{S} = \beta [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] \quad (17)$$

onde os  $S$  são operadores de spin e  $g$  um tensor que pode ser calculado através da equação 18.

$$g_L = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (18)$$

A energia de interação da espécie paramagnética na presença de um campo magnético constante,  $H_0$ , é descrita pela hamiltoniana de spin:

$$H = H_{\text{elect}} + H_{\text{ef}} + H_{\text{LS}} + H_{\text{SS}} + H_{\text{Zee}} + H_{\text{hfs}} + H_{\text{Q}} + H_{\text{N}} \quad (19)$$

E os vários termos são seguidos nas formas típicas:

$H_{\text{elec}}$  = Energia eletrônica.

$H_{\text{ef}}$  = Energia do campo cristalino.

$H_{\text{LS}}$  = Energia de interação spin-órbita =  $\lambda L \cdot S$

$H_{\text{SS}}$  = Energia de interação spin-spin =  $D(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1))$

$H_{\text{Zee}}$  = Energia Zeeman =  $\beta_b (g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z)$

$H_{\text{hfs}}$  = Estrutura hiper-fina =  $\beta_b (A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z)$

$H_Q$  = Energia de quadrupolo =  $\{ 3eQ / [4I(2I - 1)] \} \times (\partial^2 V / \partial z^2) [I_z^2 - 1/3 I(I + 1)]$

$H_N$  = Energia de spin nuclear =  $\gamma \beta_n H \cdot I$

Muitos destes símbolos que aparecem nas oito equações acima são definidos como segue:

$\lambda$  = constante de acoplamento *spin*-órbita

$S_z, L_z$  = componente z do momento angular de *spin* e orbital, respectivamente.

$D$  = constante de desdobramento a campo zero

$g_z$  = componente z do fator  $g$

$A_z$  = componente z da constante de acoplamento hiperfino

$I_z$  = componente z do *spin* nuclear

$e$  = carga eletrônica

$Q$  = momento de quadrupolo elétrico nuclear

$V$  = potencial do campo elétrico cristalino

$\beta_N$  = magnéton nuclear

Sendo assim, a hamiltoniana de spin de uma molécula paramagnética na presença de um campo magnético externo e do campo cristalino pode ser escrita na forma de operadores.

$$\hat{H} = g\beta\bar{H} \cdot \bar{S} + \sum_{n=0}^2 B_2^n O_2^n + \sum_{n=0}^4 B_4^n O_4^n \quad (20)$$

onde  $O_m^n$  são operadores e assumem a seguintes formas:

$$O_2^0 = 3S_z^2 - S(S + 1)$$

$$O_2^2 = \frac{1}{2} |S_+^2 + S_-^2|$$

$$O_4^0 = 35S_z^2 - |30S(S + 1) - 25|S_z^2| \quad (21)$$

$$O_4^2 = \frac{1}{4} \left| (7S_z^2 - S(S+1) - 5)(S_+^2 + S_-^2) + (S_+^2 + S_-^2)(7S_z^2 - S(S+1) - 5) \right|$$

$$O_4^4 = \frac{1}{4} |S_+^4 + S_-^4|$$

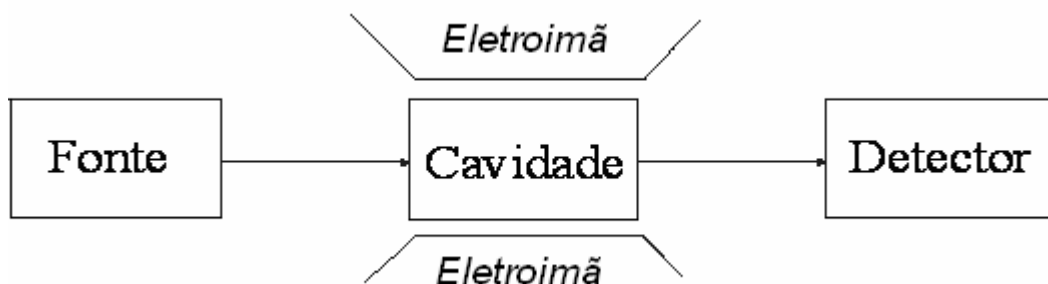
(ABRAGHAM, 1970).

Os operadores  $S_+$  e  $S_-$  operam na seguinte maneira:

$$\begin{aligned} S_+ |M\rangle &= [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} |M+1\rangle \\ S_- |M\rangle &= [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} |M-1\rangle \end{aligned} \quad (22)$$

### 1.1.5 Espectrômetro de RPE

O fundamental para todos os espectrômetros de RPE é a capacidade que este tem para detectar pequenas mudanças da susceptibilidade magnética complexa de uma amostra. Como todas as espectroscopias por absorção os espectrômetros de RPE são constituídos fundamentalmente por uma fonte de radiação, um eletroímã, uma célula de absorção que contém a amostra e um detector (Figura 4) (ASSENHEIM, 1966).



**Figura 4** – Elementos básicos de um espectrômetro de RPE.

### 1.1.5.1 Fonte de Radiação

Na maioria dos espectrômetros de RPE em operação, a fonte de radiação é um oscilador de microondas com válvula Klystron. Esta válvula requer como fonte de alimentação uma tensão de corrente contínua de valor alto. Klystrons são empregados como geradores de potência de microondas em um intervalo de frequências que vai de 500 a 95000 MHz (POOLE, 1967). Alguns são feitos para produzir potencia de onda contínua acima de 25 KW, e outros para fornecer potência pulsada acima de  $10^4$  W, porém, em espectrômetros de ressonância paramagnética eletrônica o Klystron fornece menos de 1 W de saída de onda contínua (ALGER, 1968).

A transmissão da radiação de microondas é feita através de guias de onda com seções retangulares ou cilíndricas cujas dimensões são da ordem do comprimento de onda da microonda utilizada (emitida pelo Klystron). Para espectrômetros operando na banda X, faixa onde se faz a maioria dos experimentos em RPE, onde o Klystron emite microondas a uma frequência de 9,75 GHz e comprimento de onda de 0,03 m, faz-se necessário à utilização de uma guia de ondas com dimensões da ordem do comprimento de onda, ou seja, 0,03 m. Os experimentos de RPE podem ser ainda realizados nas bandas L, S, Q e W, cujas frequências emitidas pela válvula Klystron estão listadas na Tabela 3 (ALGER, 1968).

**Tabela 2** – Frequências de operação dos espectrômetros de RPE.

<b>Banda</b>	<b><i>Frequência</i></b> <b>(GHz)</b>
Banda – L	1,1
Banda – S	3,0
Banda – X	9,75
Banda – Q	34
Banda – W	94

**Fonte:** Bruker

A válvula osciladora Klystron consta de um cátodo aquecido por corrente contínua, um ânodo e um eletrodo refletor. O ânodo é uma cavidade adjacente a uma espécie de jaula, cujas paredes em frente ao cátodo e ao refletor são grades metálicas. Esta cavidade é formada pelo corpo principal da válvula de modo que o ânodo fica ao potencial de terra. Lateralmente, o ânodo termina em uma janela de material isolante que esta acoplada ao guia de onda. As dimensões da cavidade determinam o comprimento de onda da frequência fundamental (ORTON, 1968).

Por meio de um parafuso de sintonia, a frequência de oscilação da válvula Klystron pode ser modificada, de modo a tornar a frequência de oscilação e a frequência de ressonância da cavidade em sintonia (POOLE, 1983).

Para se controlar a sintonia da cavidade e do Klystron, os espectrômetros possuem um sistema de travamento de frequência ou controle automático de frequência (sistema CAF) (GRANT, 1949). Este sistema baseia-se na intensidade do potencial do refletor da válvula Klystron com um pequeno sinal alternado de alguns kHz. Se a frequência de microondas que é produzida pela válvula Klystron não coincidir com a frequência de ressonância da cavidade, a modulação aplicada ao refletor dá origem a uma tensão de erro na saída do detector que esta em fase. Através da polaridade da tensão de erro é possível identificar se o desvio ocorre para cima ou para baixo da frequência de ressonância da cavidade (ORTON, 1968).

Para que o sistema CAF funcione bem, há a necessidade de que o oscilador de microondas opere na mesma frequência que a ressonância da cavidade. Isto implica que o sistema não deve operar livremente, pois, tanto o oscilador como a cavidade, estão sujeitos a variações. Para se contornar este problema faz-se com que a sintonia da cavidade acompanhe os desvios do oscilador ou com que a frequência do oscilador seja ajustada para que a cavidade permaneça sintonizada (ORTON, 1968).

### **1.1.5.2 Eletroímãs**

Os eletroímãs são capazes de gerar campo magnético suficientemente homogêneo sobre a amostra. É possível varrer linearmente o campo magnético por meio do acréscimo de corrente elétrica nas bobinas do eletroímã. Isto pode ser feito por meio de um *loop* de realimentação como sistema de controle eletrônico de corrente, no qual controla a

voltagem de saída da fonte do eletroímã e assegura um fornecimento estável da unidade de controle de corrente (ASSENHEIM, 1966). O campo magnético deve ser homogêneo no espaço da amostra e também constante no tempo. Esta homogeneidade é obtida através de peças polares convenientemente adaptadas para cada aplicação (IKEYA, 1993).

Para que a condição de ressonância seja atingida, deve-se variar a frequência de microondas mantendo-se o campo magnético estático ou variar o campo magnético mantendo-se a frequência de microondas estática (ASSENHEIM, 1966). A dificuldade em se variar a frequência do oscilador de microondas em uma faixa razoavelmente larga e o fato de que este e a cavidade ressonante devem estar sintonizados para que a condição de ressonância seja atingida, torna-se mais fácil variar o campo magnético do que a frequência de microonda (IKEYA, 1993).

O espectro decorre da varredura do campo magnético, tornando necessária a existência de um dispositivo que atua de forma automática na velocidade de deslocamento do sistema de registro, de modo que exista uma perfeita correspondência entre a posição do espectro registrado e o campo magnético. Este dispositivo permite que o deslocamento do registro no campo seja feito manualmente para melhor inspeção visual de um determinado ponto do espectro (IKEYA, 1993).

A sensibilidade do sinal detectado pode ser aumentada utilizando-se o recurso de modulação do campo magnético estático aplicado à amostra, por um sinal alternado de alguns kHz. Isto é realizado pelas bobinas de modulação de campo (bobina de Helmholtz) dispostas interna ou externamente à cavidade, e muito próximas a esta, nas quais é aplicado o sinal de 100 kHz. Este sistema de modulação de campo apresenta duas vantagens principais: a primeira refere-se ao ruído que não está próximo à frequência de 100 kHz utilizada na modulação, melhorando assim, a relação sinal-ruído. Em segundo lugar, o sinal resultante da detecção é AC, o que é muito mais fácil de amplificar do que um sinal DC, produzindo na saída um sinal mais intenso (IKEYA, 1993).

### **1.1.5.3 Célula de Absorção**

A célula de absorção consiste em uma cavidade ressonante onde a radiação de microondas se concentra sobre a amostra em questão. A cavidade ressonante é uma caixa, que assim como a guia de ondas é fabricada com metal de alta condutividade que também

deve ter dimensões comparáveis ao comprimento de onda da microonda utilizada. Esta se localiza entre as peças polares de um eletroímã. Tal dispositivo é capaz de sustentar e também amplificar as oscilações de microondas por meio de múltiplas reflexões das microondas em suas paredes, pelo qual forma-se um padrão de interferência (mantendo a mesma configuração) que incide sobre a amostra (POOLE, 1983). A quantidade de radiação que penetra a cavidade pode ser controlada por meio de pequenas aberturas variáveis denominadas íris. Estas se localizam na parede que liga o guia de ondas propriamente dito à cavidade. A cavidade ressonante pode ser considerada como sendo uma extensão do guia de ondas (ALGER, 1968).

As exigências fundamentais para o bom desempenho de uma cavidade ressonante é a sintonia da cavidade na mesma frequência do oscilador (Klystron) e que esta esteja situada na posição onde o campo magnético gerado pelo eletroímã seja o mais homogêneo possível. Dentro da cavidade a amostra deve estar inserida na região de máximo campo magnético da microonda (ORTON, 1968), e ainda deve-se certificar que não existam na cavidade materiais de forte absorção dielétrica na região de campo elétrico da microonda em questão, ou seja, materiais com perdas dielétricas (água, por exemplo) (ALGER, 1968).

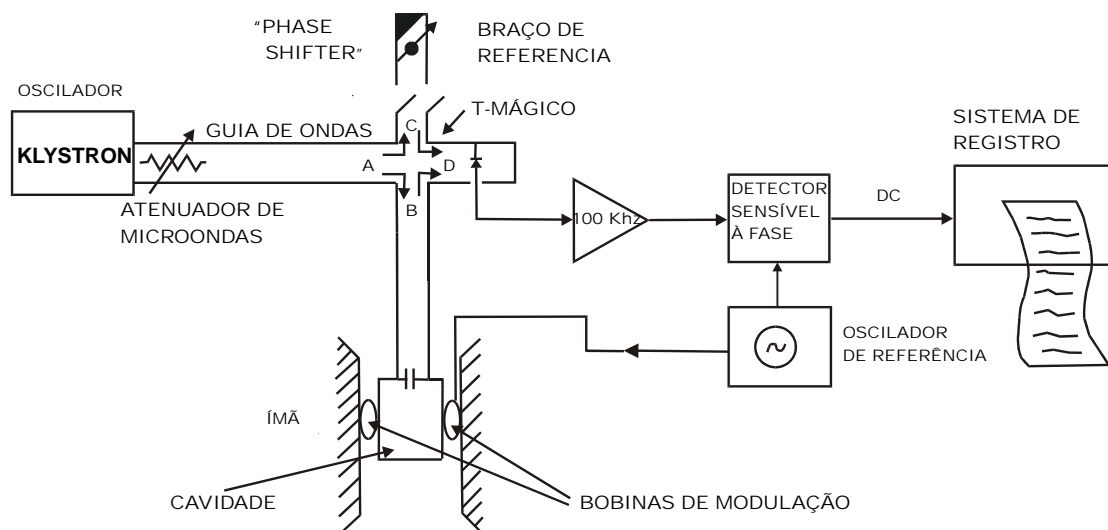
A amostra é introduzida na cavidade por um tubo próprio para medidas por RPE de modo que sua posição coincida com o máximo de campo magnético da onda estacionária de microondas, dando máxima absorção na ressonância. Estas exigências restringem o tamanho da amostra e se tais precauções não forem tomadas, geralmente torna-se difícil sintonizar a cavidade (ALGER, 1968).

#### **1.1.5.4 Detector**

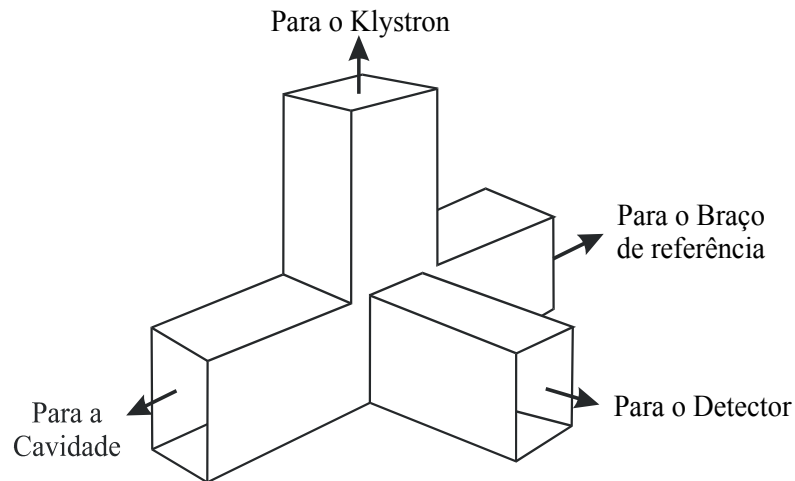
O detector usado neste sistema é sensível à fase (Phase - Sensitive Detector-PSD), também chamado de detector coerente ou amplificador lock in. O detector sensível à fase opera através da comparação do sinal vindo do detector da ponte de microondas, tomando como referencia a frequência de 100 kHz das bobinas de modulação. O oscilador que produz a referência de 100 kHz é preparado de forma que sua saída possa sofrer um ajuste de fase de modo a tornar o sinal observado mais intenso. Como o sinal de modulação, o campo que efetivamente é aplicado à amostra dispõe de uma componente de tensão à saída do detector e uma componente alternada na frequência de modulação (100 kHz) (ORTON, 1968)

### 1.1.5.5 Guias de Onda

No sistema apresentado para um espectrômetro de RPE (Figura 5) a potência de microondas gerada pela válvula Klystron segue por meio de guia de ondas até uma estrutura de guias de ondas denominada Híbrido-T ou T-Mágico (Figura 6) (POOLE, 1967). Neste dispositivo a potência incidente na sua entrada A é dividida entre o braço B, que segue para a cavidade, e o braço de referência C. A potência refletida destes dois braços dirige-se para o detector ao final do braço D. Quando o sistema está fora da condição de ressonância, a microonda refletida pelo braço de referência é ajustada de modo que sua amplitude seja igual à microonda refletida pela cavidade, porém com fase oposta. Deste modo, as microondas provenientes do braço de referencia e da cavidade interferem-se destrutivamente enviando potência zero ao diodo detector (ASSENHEIM, 1966).



**Figura 5** – Configuração básica de um espectrômetro de RPE



**Figura 6** – Representação do T-Mágico.

Quando a amostra presente na cavidade entra em ressonância, por efeito do campo magnético estático homogêneo e do campo de microondas, aumenta a absorção no braço B destruindo o equilíbrio e enviando potência ao braço D que é sentida no detector (PAKE, 1962).

Em um espectrômetro de RPE, o T-Mágico está ligado à válvula Klystron através de um isolador e um atenuador. O isolador é um dispositivo de ferrita, onde os sinais de microondas encontram baixa atenuação quando circulam no sentido Klystron-cavidade e alta atenuação quando circulam em sentido contrário, assim, os sinais refletidos pela cavidade são impedidos de retornar ao Klystron, o que poderia causar instabilidade nas oscilações e danos ao mesmo. O atenuador consiste de uma peça de material dielétrico de superfície condutora que se introduz no guia de onda para absorver a fração da potência gerada pela válvula Klystron (POOLE, 1967).

## 1.2 SOLO E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Solo é a camada que recobre as rochas, sendo constituído de proporções e tipos variáveis de minerais e de húmus (matéria orgânica decomposta por ação de organismos do solo). Cada área do conhecimento possui sua definição própria para o solo. Na agricultura é a camada onde se desenvolve a vida vegetal (SALLES, 1997). Na Geologia, solo é descrito como o material disposto em camadas, não consolidado, que se estende da superfície até a

rocha sólida e que é formado devido ao intemperismo e a desintegração da rocha (TEIXEIRA, 2001). Na engenharia, solo denota um material de construção e mineração (VARGAS, 1978).

O solo surgiu como resultado de alterações físicas, químicas e biológicas formando um complexo de minerais e matéria orgânica. Ao analisar o solo, considera-se sua fisionomia física antes de estudar a composição química. O horizonte superficial (0-20 cm de profundidade) é o mais rico em matéria orgânica, sendo composta de organismos vivos e de seus resíduos remanescentes parcialmente ou completamente decompostos. Os microorganismos decompõem a matéria orgânica transformando-a em material amorfo marrom escuro, que é dividido em material húmico e não húmico (BOHN, 1985). A matéria inorgânica do solo pode ser dividida em minerais primários (quartzo, feldspatos, micas, pedras, areias, silte) e secundários (argilas, óxidos metálicos) (LOMBARDI et al., 2002).

A estrutura do solo consiste na disposição geométrica das partículas primárias e secundárias, formando partículas secundárias (agregados). A textura do solo refere-se à proporção relativa em que se encontram, em determinada massa, os diferentes tamanhos de partículas. Refere-se, especificamente, às proporções relativas das partículas ou frações de areia, silte e argila no solo (VARGAS, 1978).

Na formação dos agregados, as forças pelas quais as partículas primárias juntam-se são (RABINOVITCH, 1941; BURDETT, 1983).

- Forças intermoleculares (Van der Waals, pontes de hidrogênio e protonação).
- Forças capilares resultantes da existência de menisco de água.
- Força resultante da ligação eletrostática entre colóide e os contra íons trocáveis.
- Ligação de coordenação.

Todos estes fenômenos podem ocorrer no solo graças à presença de substâncias coloidais. Para que as forças intermoleculares possam interferir na agregação é necessário primeiro que as partículas coloidais se encontrem o suficientemente perto, e para que isso ocorra é necessário que aconteça a floculação das partículas coloidais (BURDETT, 1983).

### **1.2.1 Natureza das substâncias orgânicas do solo.**

A matéria orgânica pode ainda ser dividida em compostos humificados e compostos não humificados (TAN, 1994).

Os compostos não humificados são os carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídios, lignina, etc. produzidos quando os tecidos animais e vegetais são decompostos no solo. Estes compostos participam na síntese de outras substâncias, chamadas de compostos humificados, através do processo de humificação. Os compostos humificados são, por exemplo, os ácidos húmicos e fúlvicos (TAN, 1994).

Os tecidos vegetais incorporados ao solo se diferenciam bastante quanto à facilidade com que são decompostos. Os microorganismos do solo decompõem estes materiais para obtenção de energia. De modo geral, existe 400g de carbono por quilograma de tecido vegetal seco (TAN, 1994).

#### **1.2.1.1 Substâncias não humificadas**

A matéria orgânica não humificada é constituída pelos compostos produzidos durante a decomposição dos tecidos orgânicos incorporados ao solo. Apesar de existirem muitos compostos na composição dos tecidos orgânicos, apenas alguns tipos principais são detectados no solo em quantidades apreciáveis (OADES, 1986).

Os carboidratos são componentes importantes dos tecidos vegetais, podendo representar até 75% do peso seco da planta. Os carboidratos são formados a partir de CO<sub>2</sub>, água e energia luminosa através da fotossíntese (OADES, 1986). Os carboidratos podem ser simples (monossacarídeos) ou polimerizados formando os polissacarídeos. Os carboidratos são as fontes mais imediatas de energia para os microorganismos do solo, podendo sofrer decomposição aeróbica (quando são oxidados a gás carbônico e água) ou anaeróbica (quando a decomposição é incompleta pela ausência de oxigênio) (TAN, 1994).

A lignina é um polímero altamente aromático produzido pelas plantas a partir dos carboidratos através do processo de lignificação. Nas plantas, os carboidratos são produzidos primeiro e através de aromatização, os grupos fenólicos vão se formando. A lignina é bastante resistente ao processo de decomposição pelos microorganismos do solo,

algumas espécies de fungos têm capacidade para decompor ligninas. No solo, a lignina é uma fonte importante para formação de matéria humificada (OADES, 1986).

Os aminoácidos contêm nitrogênio na forma  $\text{NH}_2$  (grupo amina) na cadeia carbônica, que possui também um radical  $\text{COOH}$  (grupo carboxílico), e por isto são chamados de aminoácidos. São conhecidos 21 tipos diferentes de aminoácidos (OADES, 1986). Como os aminoácidos são os constituintes das proteínas, ambos são fontes de nitrogênio no solo. Entretanto, são de decomposição mais difícil que os carboidratos, devido ao seu maior tamanho e complexidade da estrutura (OADES, 1986).

### **1.2.1.2 Substancias Humificadas**

As substancias humificadas podem ser divididos em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas. São substancias amorfas, coloidais, de coloração variando do amarelo ao marrom escuro e com alto peso molecular. Embora possuam alguns açúcares e proteínas em sua estrutura, estas substâncias são bastante estáveis e resistentes ao ataque dos microrganismos do solo (OADES, 1986).

Os ácidos fúlvicos são solúveis em ácidos, bases e água, possuem baixo peso molecular quando comparado com os ácidos húmicos e huminas, enquanto os ácidos húmicos são solúveis apenas em bases e possuem os mais altos valores de peso molecular no grupo das substâncias humificadas. As huminas são as substancias humificadas que não são solúveis em água, ácidos ou bases (TAN, 1994).

As substâncias húmicas geralmente estão em quantidades muito menores que os colóides minerais (minerais de argila) do solo. A alta reatividade das substâncias húmicas confere destaque em processo físicos, químicos e biológicos que ocorrem no solo. Estas substâncias podem afetar o desenvolvimento das plantas diretamente ou indiretamente. Diretamente podem melhorar a germinação, o crescimento, respiração e absorção das raízes, e indiretamente podem melhorar o ambiente, através de melhoria na estrutura do solo, capacidade de retenção de água e de troca de cátions (TAN, 1994).

### 1.2.2 Composição química e textura do Solo

O solo é uma mistura de vários minerais, matéria orgânica e água. Embora composto de menos que 5% de matéria orgânica, servem como uma fonte de alimento para microrganismos através de reações químicas, influenciando nas propriedades físicas do solo. Algumas combinações de compostos orgânicos contribuem até mesmo no desgaste de matéria mineral (TEIXEIRA, 2001).

Os solos são constituídos por três fases: sólida (matriz), líquida (solução do solo) e gasosa (atmosfera do solo). A matriz contém substâncias minerais e a matéria orgânica. As substâncias minerais dividem-se quanto ao tamanho em elementos grosseiros e terra fina, que inclui a areia, o silte e a argila. A proporção das partículas de diferentes dimensões é designada por textura do solo (SALLES, 1997).

Frações granulométricas grossas estão constituídas pelas partículas maiores de 2 mm de diâmetro, em vista que dependendo da forma, tamanho e dominância podem afetar sensivelmente o comportamento textural do solo. Estes componentes do solo podem apresentar-se de forma arredondada com ângulos irregulares ou mesmo achatados, e também podem ser agrupados por tamanho como cascalho (2 a 75 mm), pedras (7.6 a 25 cm) e rocha (> 25 cm) (VARGAS, 1978).

Nos solos podem dar-se todas as combinações possíveis, com respeito às proporções relativas das três frações do solo (areia, silte e argila), porém muitos de similar natureza, apesar de terem diferentes texturas apresentam características físicas muito semelhantes. Estes solos pertencem a um mesmo grupo ou mesma classe textural (SALLES, 1997).

A argila é uma família de minerais filossilicáticos hidratados, aluminosos de baixa cristalinidade e diminutas dimensões como a caulinita, esmectita, montmorillonita, illitas, etc. Quimicamente a fração argila está constituída principalmente de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  com quantidades variáveis de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mas dependendo da natureza das partículas a composição pode mudar de solo para solo (MCBRIDE, 1989).

A areia é produto da desintegração mecânica através de agentes exteriores sobre rochas, que emergiram. A areia é formada, principalmente por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), mas

dependendo da composição da rocha da qual é originária, pode agregar outros minerais, em função dessa variedade, tem aplicações, também variadas (SALLES, 1997).

Silte são os fragmentos de mineral ou rocha menores que areia fina e maior que argila, com tamanho de grãos entre 0,002 – 0.06 mm (VARGAS, 1978).

Na tabela 1 está descrita a classificação das partículas texturais minerais do solo segundo os sistemas da USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

**Tabela 3** – Sistemas mais usados na classificação das partículas texturais minerais do solo, de acordo com os tamanhos (TEIXEIRA, 2001).

Partículas	Sistema de classificação partícula por tamanho (mm)	
	USDA	ABNT
Texturais		
Areia	2 – 0,05	0,06 – 2,0
Muito grossa	2 – 1	
Grossa	1 – 0,5	0,6 – 2,0
Média	0,5 – 0,025	0,2 – 0,6
Fina	0,25 – 0,10	0,06 - 0,2
Muito fina	0,10 – 0,05	
Silte	0,05 – 0,002	0,002 – 0,06
Argila	< 0,002	< 0,002

### 1.2.3 Tipos de solo

Os solos arenosos têm boa aeração, plantas e microorganismos morrem com mais facilidade, pois tem pouca humidade. Este tipo de solo possui teor de areia superior a 70%. Também possui argila e outros compostos em menor percentagem. È também conhecido como neossolo (TEIXEIRA, 2001).

Os solos argilosos não são tão arejados, mas armazenam mais água. São menos permeáveis, a água passando mais lentamente ficando então armazenada. Sua composição é de boa quantidade de óxidos de alumínio (gibbsita) e de ferro (goethita e hematita). Formam pequenos grãos semelhantes ao pó-de-café, isso lhe dá um similar ao arenoso. Solos Argilosos contém 27 a 40% de argila e 20 a 45% de areia (TEIXEIRA, 2001).

Os solos siltosos, com grande quantidade de silte, geralmente são muito erodíveis. O silte não se agrega como a argila e ao mesmo tempo suas partículas são muito pequenas e leves. Solos siltosos contém mais de 80% de silte e menos de 12% de argila (TEIXEIRA, 2001).

O solo húmifero apresenta uma quantidade maior de húmus em relação aos outros. É um solo geralmente fértil. Possuem cerca de 10% de humo em relação ao total de partículas sólidas. A presença de humo dá uma coloração, em geral, escura, contribui para sua capacidade de reter água e sais minerais e aumenta sua porosidade e aeração (TEIXEIRA, 2001).

O solo calcário possui calcário em maior quantidade que os demais tipos de solo. Desse tipo de solo é retirado um pó branco ou amarelado, que pode ser utilizado na fertilização dos solos destinados à agricultura e à pecuária (TEIXEIRA, 2001).

## 2 OBJETIVOS

- Identificar espécies paramagnéticas encontradas no solo da região de Araucária-PR;
- Determinar possíveis alterações nas linhas dos espectros de RPE de frações de solo em grãos com diferentes tamanhos.
- Identificar possíveis defeitos na estrutura do mineral caulinita encontrado em solos.

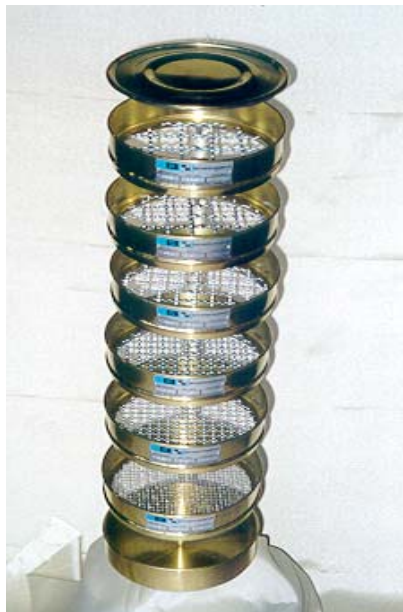
### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

A amostra de solo utilizada neste trabalho foi coletada na região metropolitana de Curitiba, próximo à Refinaria Presidente Getúlio Vargas, município de Araucária – PR.

A secagem do solo foi feita numa estufa Odontobrás 1.5 à temperatura de 105°C durante 24 horas.

A separação granulométrica do solo foi realizada através de um sistema de tamis da marca BERTEL sobreposta uma sobre a outra conforme figura 7.



**Figura 7** – Sistema de tamis granulométricas utilizadas na separação textural do solo.

O sistema de tamis foi adaptado em uma mesa agitadora Tecnal TE-140. A agitação das amostras de solo foi realizada durante 45 minutos à temperatura ambiente.

A Tabela 4 mostra a relação das tamis utilizadas no experimento com a respectiva abertura das malhas. O tamanho do grão da amostra de solo foi definido de acordo com a abertura.

**Tabela 4** – Relação das tamis utilizadas na separação textural do solo.

<b>ASTM</b>	<b>Abertura mm/microm</b>
<b>18</b>	<b>1,00</b>
<b>25</b>	<b>710</b>
<b>35</b>	<b>500</b>
<b>45</b>	<b>355</b>
<b>80</b>	<b>180</b>
<b>170</b>	<b>90</b>

As diferentes frações de solo foram identificadas de acordo com o tamanho do grão retido em cada crivo e também foram utilizadas algumas terminações indicando procedimentos realizados em cada amostra de solo.

### **3.1.1 Amostra “solo não peneirado”**

Amostra de solo que contem vários tamanhos de grãos. Foi apenas seca e inserida em um tubo de quartzo com 4 mm de diâmetro para análise por RPE.

### **3.1.2 Amostra “solo fino”**

A amostra “solo fino” constituiu-se de grãos menores que 90  $\mu\text{m}$ , aqueles que atravessaram todas as tamis ficando retidos em recipiente ao fundo.

### **3.1.3 Amostras ASTM 18, 25, 35, 45, 80, 170**

São os grãos de solo que ficaram retidos nas respectivas malhas. Assim, por exemplo, a amostras “ASTM 25” significa que são grãos de solo retidos na malha de 0,71 mm de abertura, como descrito na tabela 4.

### **3.1.4 Terminação CLA e ESC**

Na fração de solo contendo grãos maiores (ASTM 18 e 25) foi possível separar, utilizando uma pinça, grãos de cores diferentes. A terminação “CLA” indica grãos de cor clara e “ESC” indica cor mais escura.

### **3.1.5 Terminação Nit**

A terminação “Nit” na nomenclatura das frações de solo indicam que a amostra foi analisada por RPE à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

### **3.1.6 Terminação Rad**

As frações de solo com denominação terminada em “Rad” indica uma varredura de campo magnético entre 3200 e 3600 Gauss.

### 3.1.7 Amostras Argila e Ar+Si

Na separação das frações silte e argila, foi utilizado o método de pipeta de acordo com o Manual de Métodos de Análise do Solo, editado pela Embrapa em 1997. Após esse procedimento, o centrifugado (fração silte) e o sobrenadante (fração argila e silte) foram secos em estufa a 105°C.

## 3.2 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

As análises foram realizadas à temperatura ambiente em espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica, JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X (9 GHz). O equipamento está locado no LAFLURPE (Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica), Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina – Paraná.

O equipamento utilizado consiste basicamente de uma fonte de microonda (Klystron), um eletroímã, uma cavidade ressonante onde são introduzidas as amostras, e um sistema de aquisição de dados.

Para medidas realizadas à baixa temperatura (77 K), os tubos de quartzo contendo amostras de solo foram inseridos em um *dewar* (recipiente térmico) contendo nitrogênio líquido.

## 3.3 REGISTRO DOS ESPECTROS DE RPE

A maioria das medidas de RPE das amostras de solo foram realizadas à temperatura ambiente ( $T \approx 25^{\circ}C$ ). Algumas amostras foram analisadas a baixa temperatura (77 K) com a finalidade de proporcionar melhor resolução nos espectros de RPE.

As condições de análise das amostras por RPE estão descritas na tabela 5.

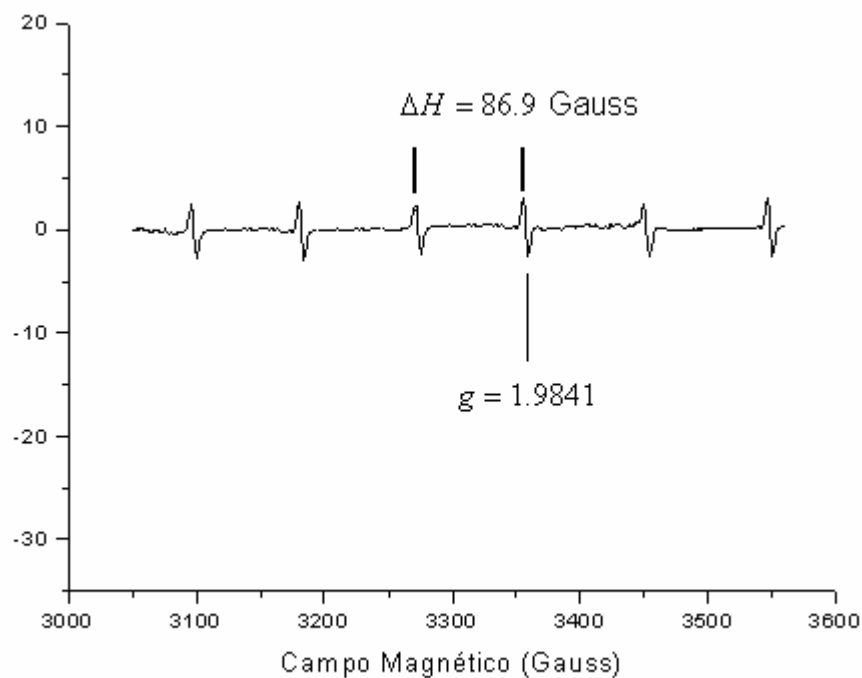
**Tabela 5** – Condições experimentais das amostras de solo.

	Temperatura	Varredura (Gauss)	Frequência (GHz)	Modulação (Gauss)	Tempo de Varredura
Solo Não Peneirado	Ambiente	500-5500	9,350	20	1 min
ASTM 18	Ambiente	500-5500	9,350	20	1 min
ASTM 18 CLA	Ambiente	500-5500	9,350	20	2 min
ASTM 18 CLA Nit	77 K	500-5500	9,300	20	2 min
ASTM 18 ESC	Ambiente	500-5500	9,590	20	2 min
ASTM 18 ESC Nit	77 K	500-5500	9,350	20	2 min
ASTM 18 ESC Nit Rad	77 K	3050-3550	9,350	20	2 min
ASTM 18 ESC Nit Rad P10	77 K	2930-3130	9,450	5	2 min
ASTM 18 Rx	Ambiente	500-5500	9,400	20	2 min
ASTM 25	Ambiente	500-5500	9,350	20	1 min
ASTM 25 Nit	77 K	500-5500	9,450	20	2 min
ASTM 25 CLA	Ambiente	500-5500	9,340	20	2 min
ASTM 25 ESC	Ambiente	500-5500	9,320	20	2 min
ASTM 25 ESC Nit	77 K	500-5500	9,450	20	2 min
ASTM 35	Ambiente	500-5500	9,325	20	1 min
ASTM 45	Ambiente	500-5500	9,345	20	1 min
ASTM 80	Ambiente	500-5500	9,320	20	1 min
ASTM 170	Ambiente	500-5500	9,345	20	1 min
Solo Fino	Ambiente	500-5500	9,360	20	1 min
Solo AR	Ambiente	500-5500	9,580	20	1 min
Solo SI	Ambiente	500-5500	9,590	20	1 min

### 3.4 CALIBRAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

Para determinar com maior precisão os valores de  $g$  dos radicais livres foi utilizado um padrão de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  não associado com as amostras, pois este apresenta linhas de RPE bem definidas em campo magnético distinto dos espectros em estudo.

A Figura 8 mostra as linhas de absorção do  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  com o valor de  $g$  do quarto pico de absorção e a distância  $\Delta H$  entre a 3ª e a 4ª linhas do espectro.



**Figura 8** – Espectro de RPE de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  a temperatura ambiente.

Sendo a condição de ressonância dada pela equação  $h\nu = g\beta H$  (equação 12), a relação entre as absorções em um mesmo espectro é:

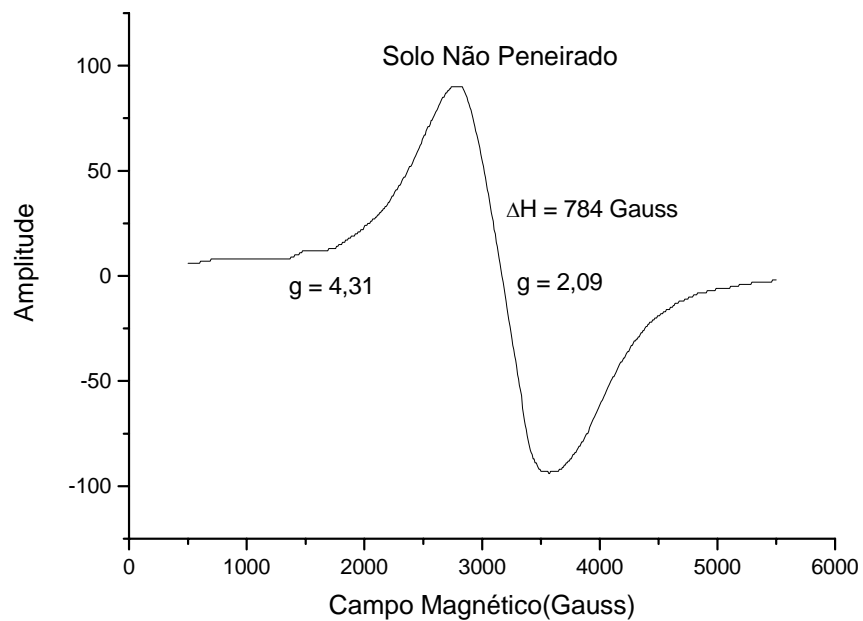
$$g_1 H_1 = g_2 H_2 \quad (23)$$

pois a frequência de microonda incidente nas duas amostras, padrão de manganês e solo, é a mesma.

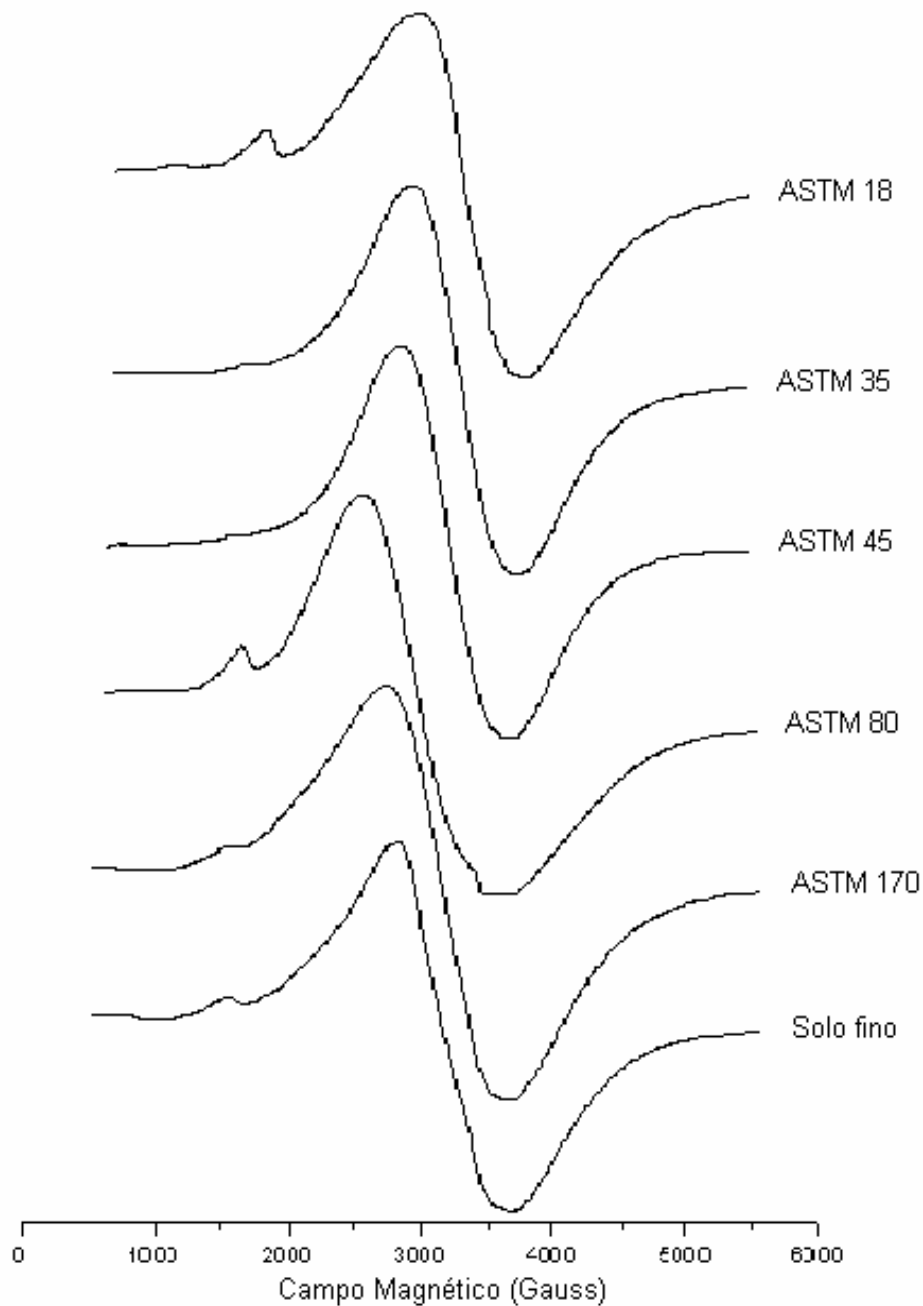
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESPECTROS SOLO NÃO PENEIRADO, ASTM 18, 35, 45, 80, 170 E SOLO FINO

As amostras Solo Não Peneirado, ASTM 18, 35, 45, 80, 170 e Solo Fino analisadas por RPE possuem espectros semelhantes, os quais apresentam linhas de RPE com  $g \approx 4,3$  e  $g \approx 2$  (Figura 9 e 10).



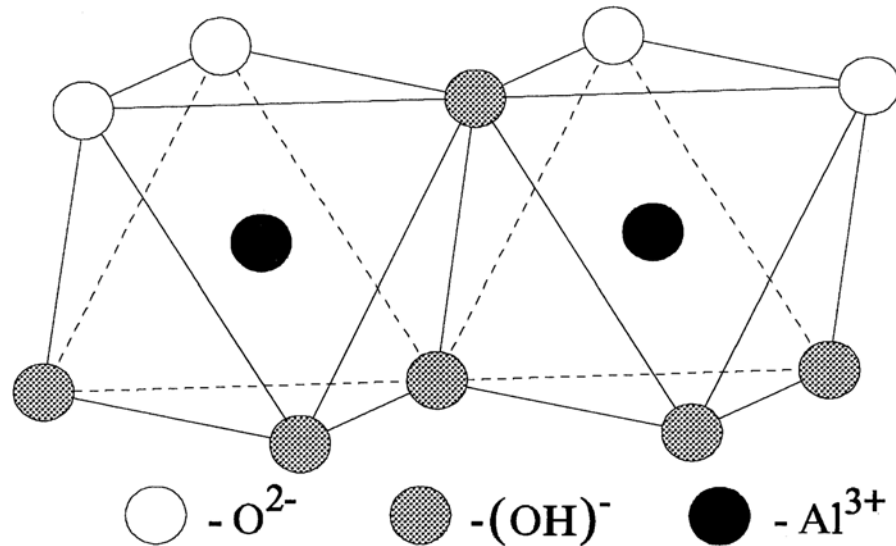
**Figura 9** – Espectro de RPE de solo não peneirado à temperatura ambiente.



**Figura 10** – Espectros de RPE de amostras de solos à temperatura ambiente: a) ASTM 18; b) ASTM 25; c) ASTM 45; d) ASTM 80; e) ASTM 170; f) Solo Fino.

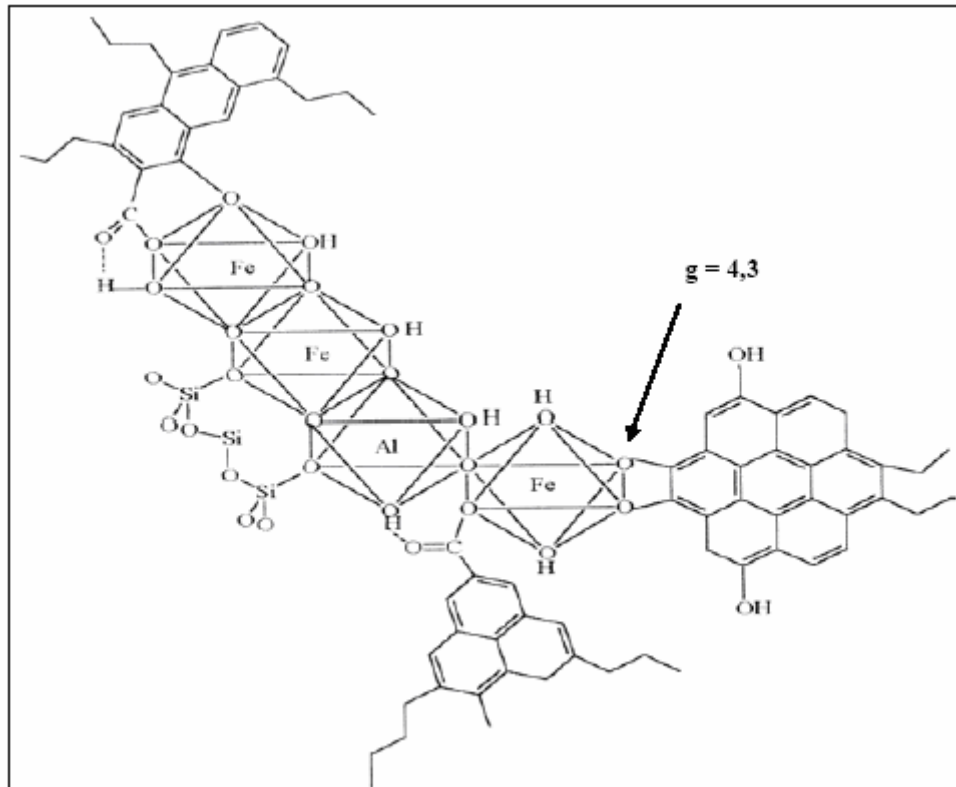
Os espectros de RPE das amostras de solo das figuras 9 e 10 são caracterizados por um sinal pouco intenso em  $g \approx 4,3$ , que correspondem a um centro de ferro (III) ( $S = 5/2$ ) que pode estar substituindo o  $Al^{3+}$  na estrutura cristalina da caulinita (BARTOLL, 1996).

A caulinita ( $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5 ](\text{OH})_4$ ) é uma estrutura cristalina que consiste em uma parte tetraédrica de composição óxido-silica  $[\text{Si}_2\text{nO}_{5\text{n}}]^{2\text{n}-}$  e uma octaédrica (alumínio-oxigênio-hidrogênio)  $[\text{Al}_2\text{nOH}_{4\text{n}}]^{2\text{n}+}$  (Figura 11). O íon magnético  $\text{Fe}^{3+}$  substitui o  $\text{Al}^{3+}$  e é detectado pelo aparecimento de um sinal único com  $g \approx 4,3$  (VASYUKOV, 2002).



**Figura 11** – Posição do  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura da caulinita  $\{\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5 ](\text{OH})_4\}$ . (VASYUKOV, 2002).

Todas as amostras possuem uma linha de ressonância intensa e larga (Largura de linha ( $\Delta H$ )  $>600$  Gauss) centrada em  $g \approx 2$ , que é devido a uma grande concentração de hidróxidos e óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , possivelmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeO}(\text{OH})$ , formando complexos com os constituintes da matéria inorgânica ou interagindo entre si (MERCÊ, 1996), conforme propõe a figura 12 (SILVA, 2001).



**Figura 12** – Estrutura proposta por Silva para interação orgânica-inorgânica no solo (SILVA, 2001)

Na figura 12 observa-se o  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica interagindo com a matéria orgânica humificada (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas). As linhas de RPE em  $g = 4.3$ , que aparecem no espectro de algumas amostras de solo, são atribuídas à substituição isomórfica do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$  dentro da estrutura cristalina dos minerais (SILVA, 2001).

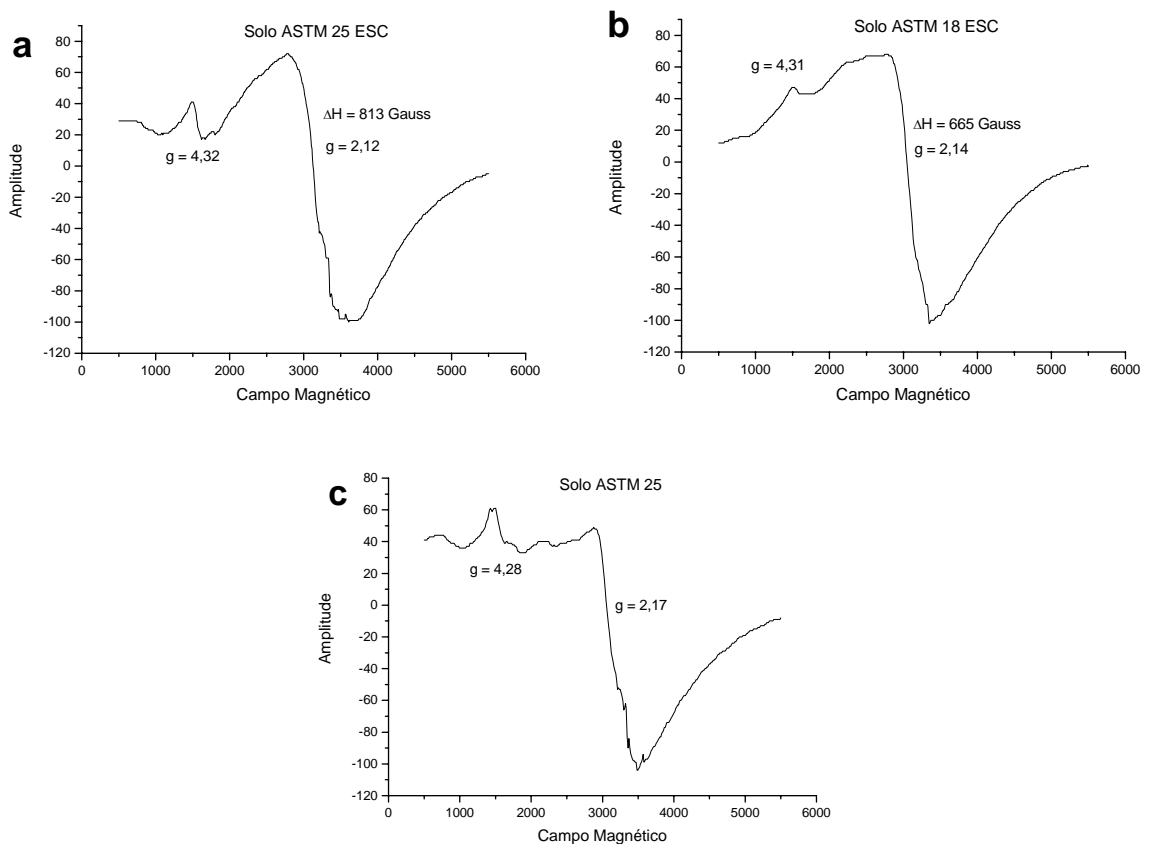
Ocorreu uma atenuação no sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  detectado na caulinita dopada ( $g \approx 4.3$ ) na amostra de solo com grãos de tamanho entre 0.35 – 0.70 mm (Figuras 10b e 10c), possivelmente devido a grande concentração de óxidos e hidróxidos de ferro, uma vez que estas espécies geram linhas de RPE que se sobrepõem ao sinal da caulinita, ou até mesmo a ausência desta.

O manganês, geralmente presente nas amostras, de solo não foi detectado nos espectros, uma vez que o  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta uma intensa e larga linha de RPE que se sobrepõem às linhas do manganês (CERETTA, 1999). Também pode ser devido ao fato de que o  $\text{Mn}^{2+}$  associado à matéria orgânica apresenta uma interação fina que alarga o sinal e a linha de RPE desaparece (MARTIN NETO, 1988). McBride (1982) observou perda do sinal

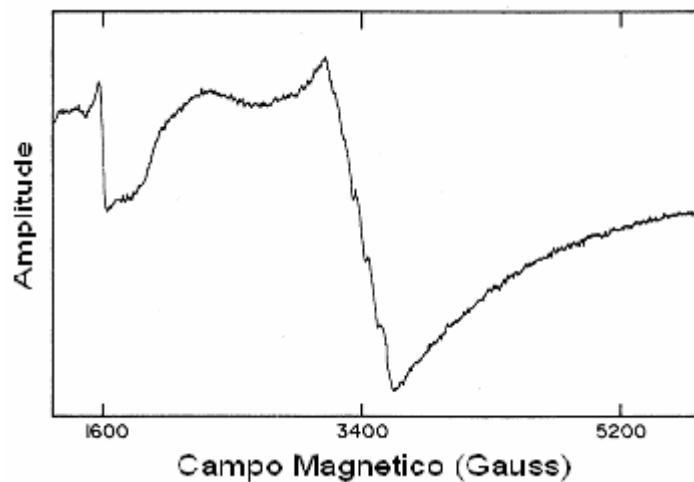
de RPE do  $Mn^{2+}$ , em decorrência do grande alargamento de linha provocada por ligações muito estáveis do  $Mn^{2+}$  em complexos com ácidos carboxílicos.

#### 4.2 ESPECTROS ASTM 25 ESC, ASTM 18 ESC E ASTM 25

As espécies paramagnéticas presentes na amostras ASTM 25 ESC, ASTM 18 ESC e ASTM 25 (figura 13) são as mesmas discutidas nos espectros de RPE das figuras 9 e 10. As distorções na linha de RPE em  $g \approx 2$  podem ser atribuídas às interações finas, uma vez que os grãos escuros podem ser aglomerados de sedimentos menores com grande quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro. A areia também pode se apresentar na forma de grãos cinzentos (SALLES, 1997) ou estar embutida nos aglomerados, este fato manteve intenso o sinal de RPE em  $g \approx 4,3$  (figuras 14a e 14b), que é mais comum em grãos com coloração clara.



**Figura 13** – Espectros de RPE de solos à temperatura ambiente: a) ASTM 25 ESC; b) ASTM 18 ESC; c) ASTM 25.



**Figura 14** – Espectro de RPE de vidro dopado com  $Mn^{2+}$  à temperatura ambiente (BAESSO, 1989).

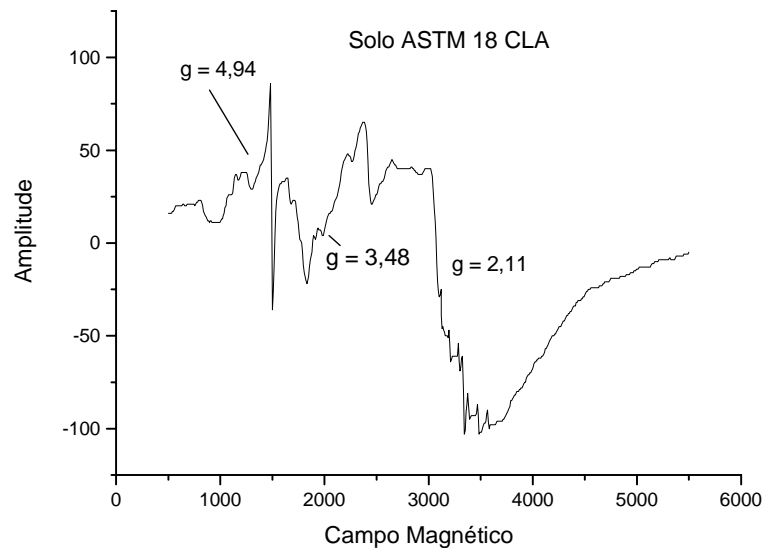
A figura 14 refere-se ao espectro de vidro de silicato dopado com  $Mn^{2+}$  (BAESSO, 1989). As linhas de RPE do ferro podem ser comparadas com as dos espectros da figura 13, a linha em torno de  $g \approx 2$  mantém uma forma análoga em ambos os espectros. O fato dessa semelhança deve-se aos minerais utilizados na fabricação de vidros, que são principalmente quartzo e sílica contendo traços de  $Fe^{3+}$ , encontrados na areia. Existe grande quantidade de grãos de areia nas amostras de solo com grãos maiores que 0.7 mm (Tabela 3) (Figura 13).

#### **4.3 ESPECTROS ASTM 18 CLA, ASTM 25 CLA E ASTM 18 RX**

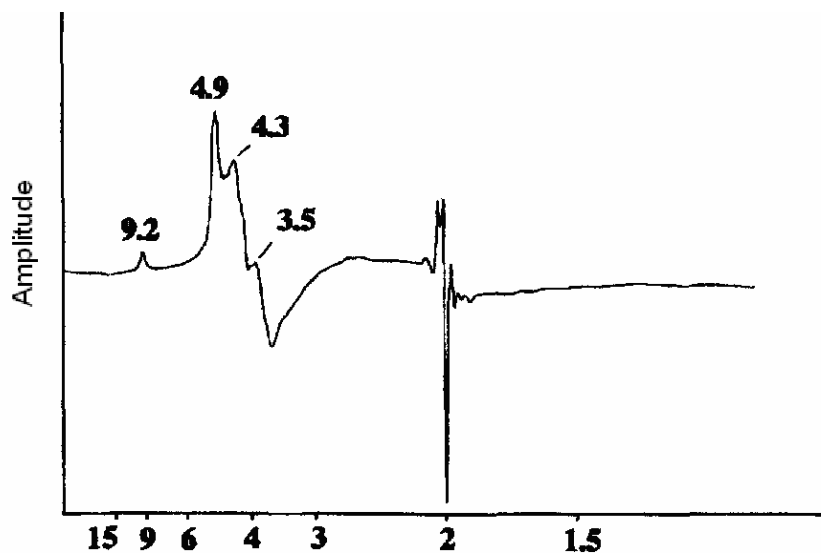
Solos ricos em quartzo e pobres em óxidos de ferro apresentam cores claras e esbranquiçadas (AZEVEDO, 2004). A figura 15 mostra o espectro de grãos de solo maiores que 1 mm (ASTM 18) de cor clara. O espectro (Figura 15) indica menos quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro (linha com  $g \approx 2$ ) em relação à caulinita (linha com  $g \approx 4,3$ ). A amostra ASTM 18 CLA, de acordo com tamanho de seus grãos e coloração, são classificados como areia (Tabela 3) e seu espectro pode ser comparado com os espectros das figuras 16 e

17, os quais se referem a amostras de solo arenoso e areia respectivamente (DRUMMOND, 2001; LOMBARDI, 2002).

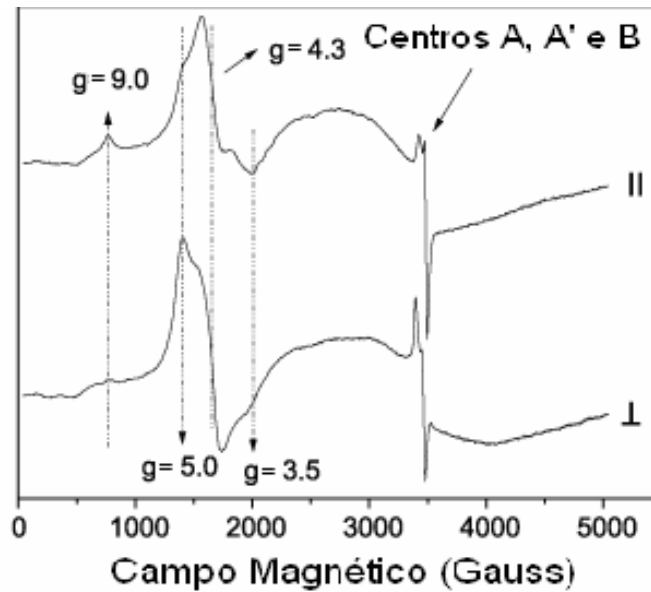
Os espectros das figuras 16 e 17 possuem maiores intensidades nas linhas de RPE com  $g \approx 4,3$  do que nas linhas com  $g \approx 2$ . De acordo com os espectros, a areia possui menor concentração de óxidos e hidróxidos de ferro.



**Figura 15** – Espectro RPE à temperatura ambiente de fração do solo com grãos maiores que 1 mm e de coloração clara.



**Figura 16** – Espectro RPE à temperatura ambiente de solo arenoso analisado por Drummond com a intenção de estudar possíveis defeitos na estrutura da caulinita. (DRUMMOND, 2001).



**Figura 17** – Espectro de RPE à temperatura ambiente de areia da região amazônica com a amostra orientada paralela e perpendicularmente ao campo magnético (LOMBARDI, 2002).

A concentração de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) encontrados na areia e no solo pode ser vista também na análise através da técnica por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) feito por Rocha em 2000. Os resultados estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6** – Composição química de solo natural e da fração de areia no solo (ROCHA, 2000).

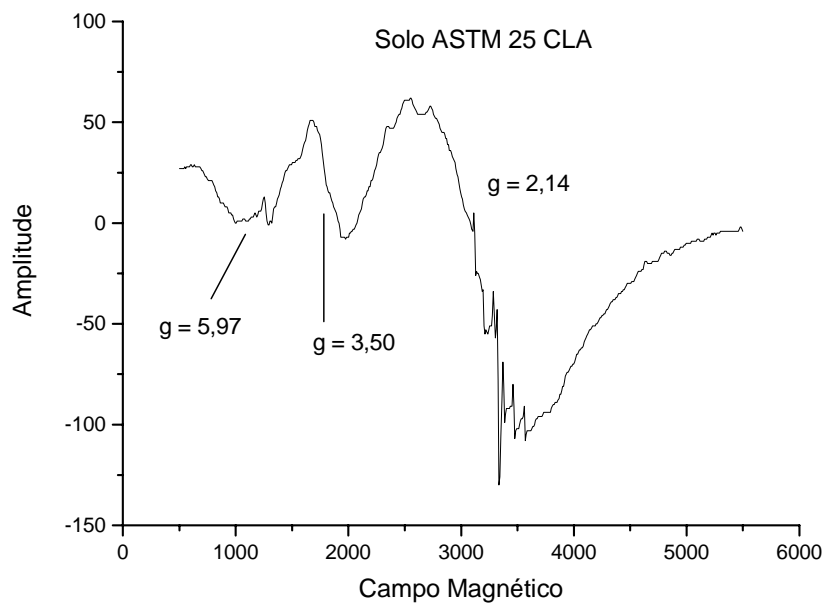
Composição química do solo natural (% em peso)							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZnO}$
49,96	38,02	6,92	2,66	2,20	0,13	0,09	0,02
Composição química do solo na fração areia (% em peso)							
$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	
92,31	3,01	2,18	1,51	0,82	0,09	0,08	

A Tabela 6 mostra as concentrações de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxidos de silício e alumínio ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Na amostra de solo natural há uma maior concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que na de grãos de coloração clara (Figura 15, 16, 17 e 18) que podem ser interpretados como areia, uma vez que intensificam o sinal em torno da linha em  $g \approx 4.3$ .

Na Amostra ASTM 18 CLA (Figura 15) aparecem linhas de RPE em  $g \approx 4.94$  e  $g \approx 3.48$  que são conseqüências da substituição do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$  na caulinita em

simetria axial, dando origem a um sinal sobreposto (DRUMMOND 2001; GAITE, 1993) (Figura 9 e 10). Normalmente estas linhas não são detectadas na maioria dos espectros de RPE de solo devido à interação com óxidos e hidróxidos de ferro (MESTDAGH, 1980). Em 2001, Drummond conseguiu separar as linhas após tratamento químico (Figura 16). As linhas em  $g \approx 4.94$  e  $g \approx 3.48$  podem ser comparadas nas figuras 15, 16 e 17. As pequenas diferenças encontradas nos espectros se devem a diferentes tipos de solo, possíveis interações finas e orientações angulares distintas em relação ao campo magnético aplicado na amostra ASTM 18 CLA.

Foi detectado um sinal de RPE em torno de  $g \approx 6$  na amostra Solo ASTM 25 CLA (figura 18) que corresponde ao  $g_{\perp}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal formando complexos com compostos heterocíclicos em solos (NAKAGAKI, 1997).



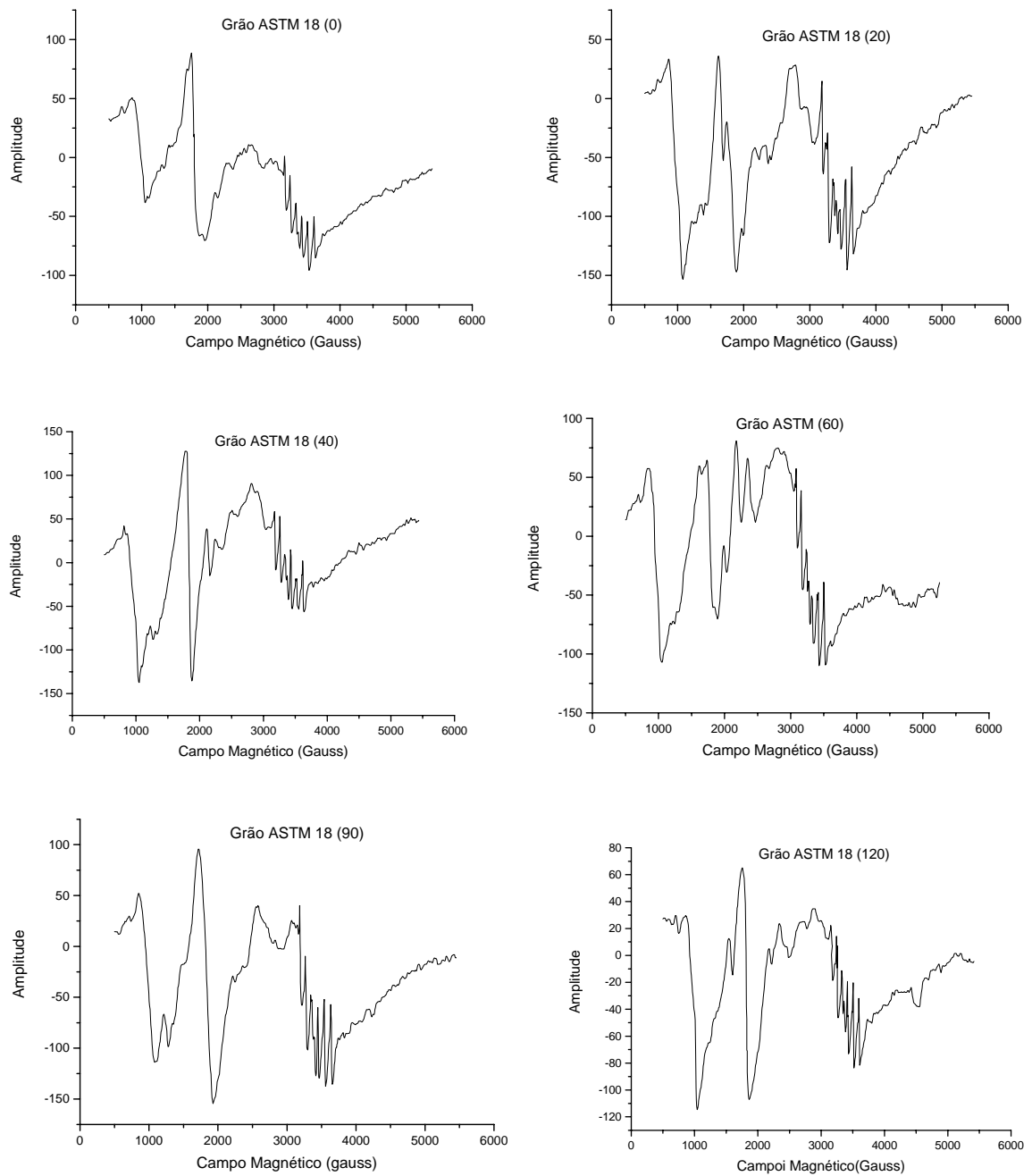
**Figura 18** – Espectro RPE de Solo ASTM 25 CLA à temperatura ambiente.

A sobreposição das linhas de RPE nos espectros do Grão ASTM 25 CLA (Figura 18) impediu a análise da simetria cristalina que ocorre na amostra. O grão possui

monocristais com diferentes orientações em relação ao campo magnético aplicado, não sendo possível identificar os grupos de linhas de RPE para cada tipo de complexo.

A dificuldade na identificação dos grupos de linhas de RPE nas amostras ASTM 18 e 25 consiste no fato que, cada grão é um conjunto de monocristais com orientações diferentes em relação ao campo magnético aplicado. A orientação do grão em relação ao campo magnético aplicado modifica a posição das linhas de RPE (ABRAGHAM, 1970), como pode ser visto no experimento realizado por Lombardi que consistia em duas orientações angulares diferentes, paralelo e perpendicular em relação ao campo magnético aplicado (Figura 17).

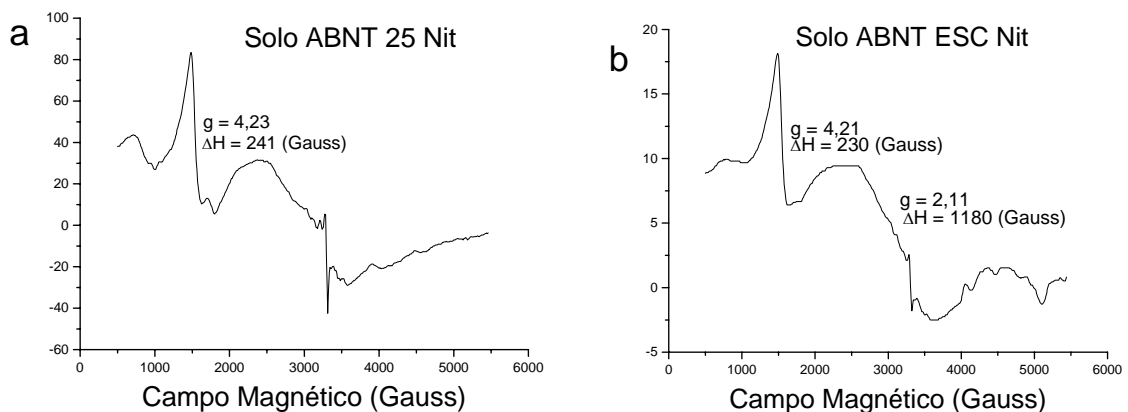
As variações das linhas de absorção também podem ser vistas na figura 19, onde foi selecionado um grão da amostra ASTM 18 CLA, aparentemente com mais simetria, e exposto à rotação dentro da cavidade.



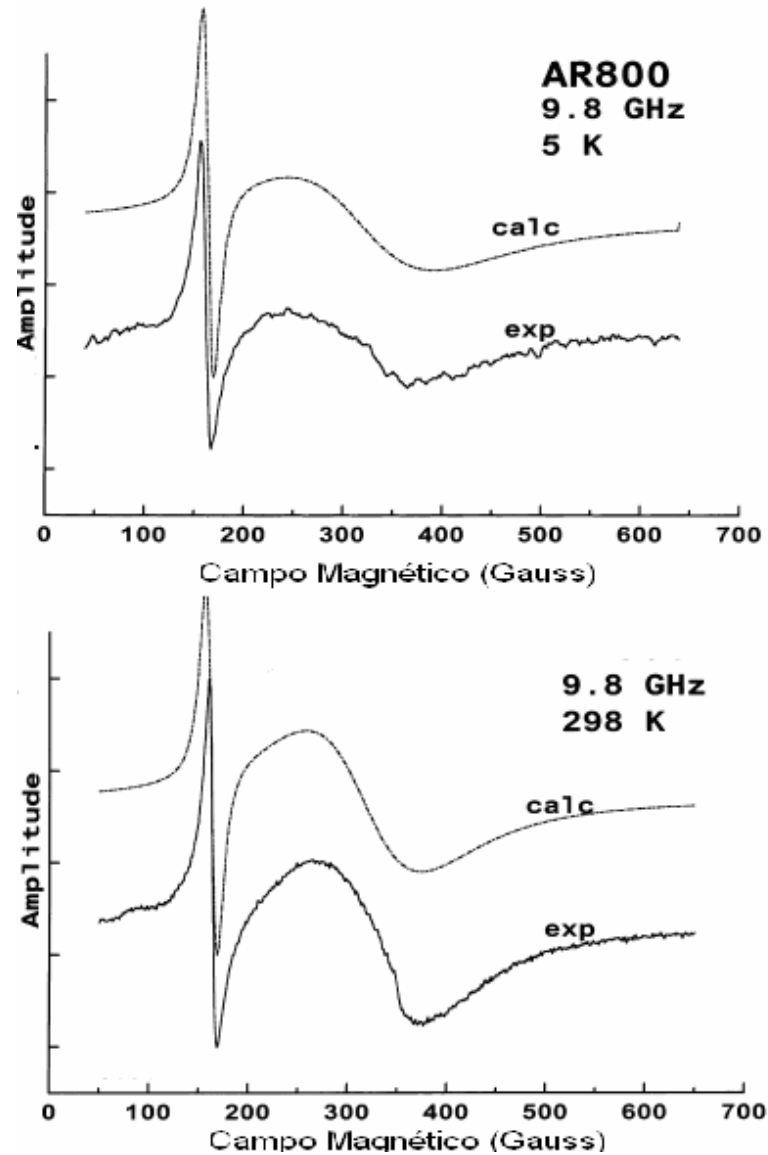
**Figura 19** – Espectros de RPE de um grão das amostras ASTM 18 CLA com diferentes orientações angulares dentro da cavidade à temperatura ambiente.

#### 4.4 ESPECTROS ASTM 25 NIT E ASTM 25 ESC NIT

As Figuras 20a e 20b tratam respectivamente dos espectros de RPE das amostras ASTM 25 e ASTM 25 ESC à temperatura de 77 K. Ocorre uma atenuação no sinal de RPE do  $\text{Fe}^{3+}$  nos óxidos e hidróxidos de ferro ( $g \approx 2$ ), mas nenhuma alteração na amplitude do sinal de  $\text{Fe}^{3+}$  como possível dopante da caulinita ( $g \approx 4,3$ ). O mesmo ocorre no experimento feito por Bensimon (Figura 21) no qual confirmou a modificação no caráter superparamagnético de nanopartículas de ferro quando diminuiu a temperatura (Bensimon, 1999). A linha de RPE em  $g \approx 2$ , atribuída ao  $\text{Fe}^{3+}$  nos óxidos, tem intensidade reduzida em 77 K.



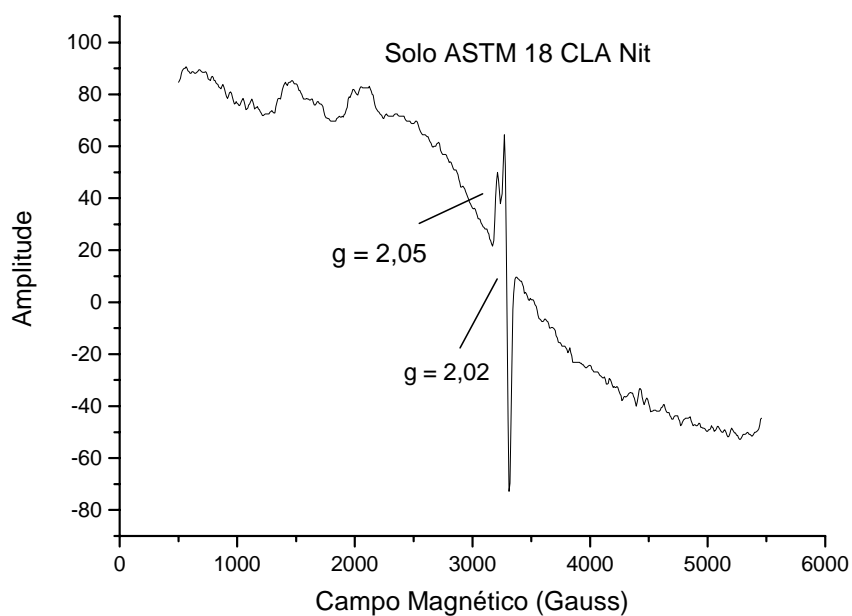
**Figura 20** – Espectros de RPE de solos à temperatura de 77 K. a) ASTM 25; b) ASTM 25 ESC.



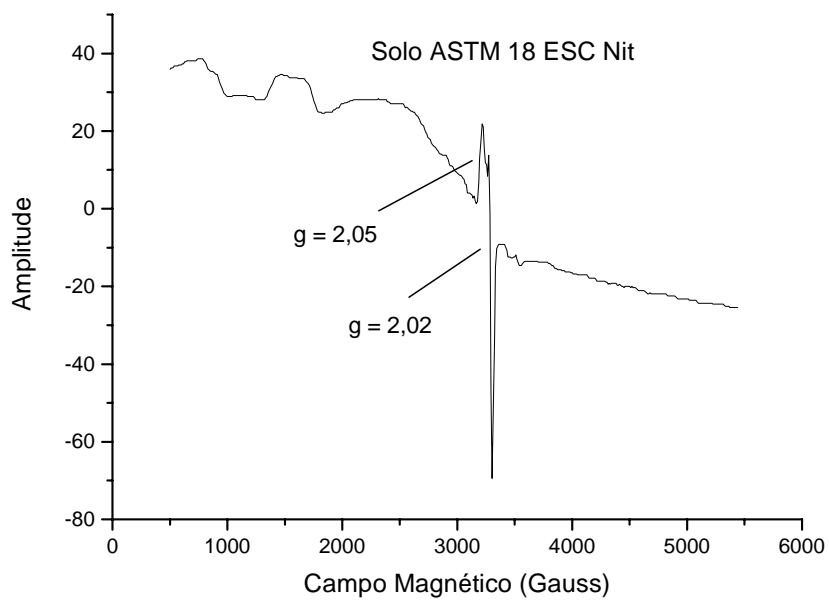
**Figura 21** – Espectros de RPE de areia analisado por Bensimon em 1999 para mostrar modificações em centros de  $\text{Fe}^{3+}$  devido à variação na temperatura (BENSIMON, 1999)

#### 4.5 ESPECTROS ASTM 18 CLA NIT E ASTM 18 ESC NIT

À temperatura de 77 K verificamos melhor visibilidade na linha de RPE em torno de  $g \approx 2,02$  e  $g \approx 2,05$  (figuras 16, 17, 22 e 23). Tal fato deve-se a atenuação da linha em  $g \approx 2$  atribuído aos hidróxidos e óxidos de Ferro, discutidos anteriormente.



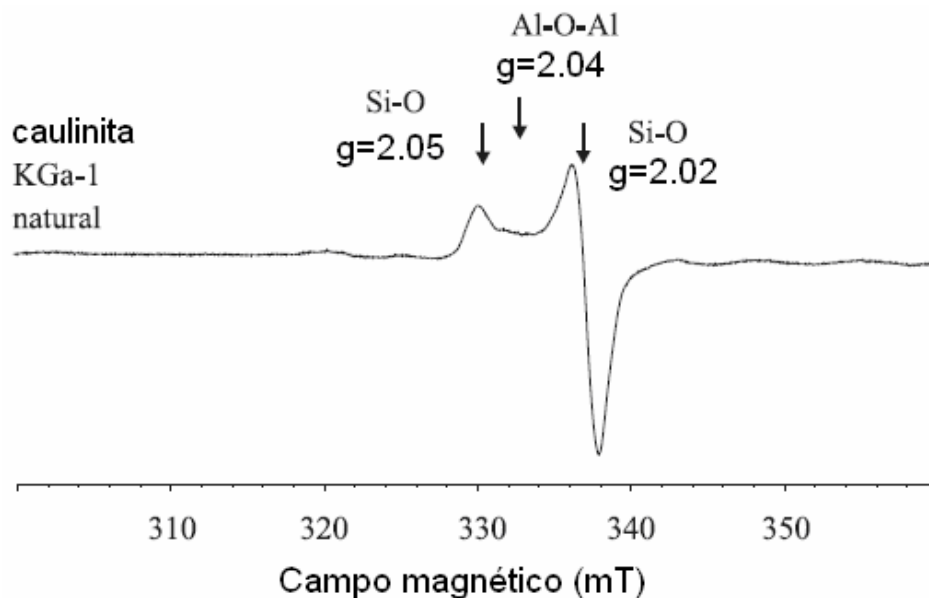
**Figura 22** – Espectro RPE de solo ASTM 18 CLA à temperatura de 77 K.



**Figura 23** – Espectro RPE de Solo ASTM 18 ESC à temperatura de 77 K.

As linhas de RPE em  $g \approx 2,02$  e  $g \approx 2,05$  mantiveram as mesmas características nos espectros de solo, mas na maioria deles, apareceram sobrepostas à linha em  $g \approx 2$  atribuída aos óxidos e hidróxidos de ferro. Estas linhas (Figura 22 e 23) são encontradas na maioria dos espectros de solo e são atribuídas a defeitos nos centros de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_{2n}\text{O}_{3n}$  na estrutura da caulinita (MEADS,1975; MULLER,1993). Estes defeitos podem aparecer em solos com diferentes intensidades nas linhas de RPE em  $g = 2.05$ ,  $g = 2.04$  e  $g = 2.02$ , variando de acordo com a quantidade das espécies em cada amostra.

Os defeitos possíveis presentes nesse tipo de material estão indicados na figura 24 (PLÖTZE, 2003) e são classificados em 3 tipos: centro A, centro A' e centro B (CLOZEL, 1994).



**Figura 24** – Espectro de RPE de areia à temperatura de 295 K analisados por Plötze em 2003 (PLÖTZE, 2003).

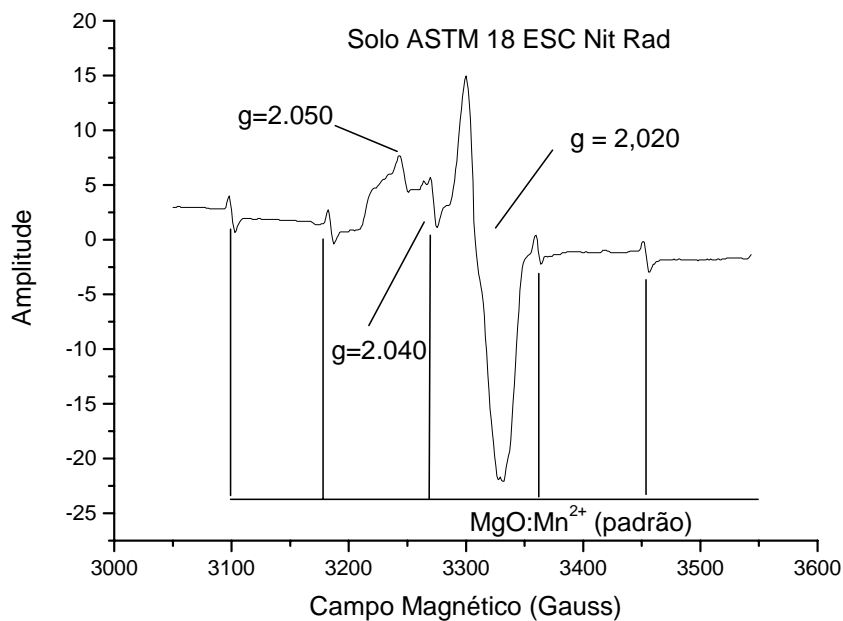
Centro A: Centro de  $\text{Si-O}^-$  em simetria ortorrômbica ( $g_z = 2.0490 \pm 0,0005$ ,  $g_y = 2.006 \pm 0,001$  e  $g_x = 2.001 \pm 0,001$ ) (CLOZEL, 1994).

Centro A': Centro de  $\text{Si-O}^-$  em simetria axial ( $g_{//} = 2.039 \pm 0,002$  e  $g_{\perp} = 2.008 \pm 0,001$ ) (CLOZEL, 1994).

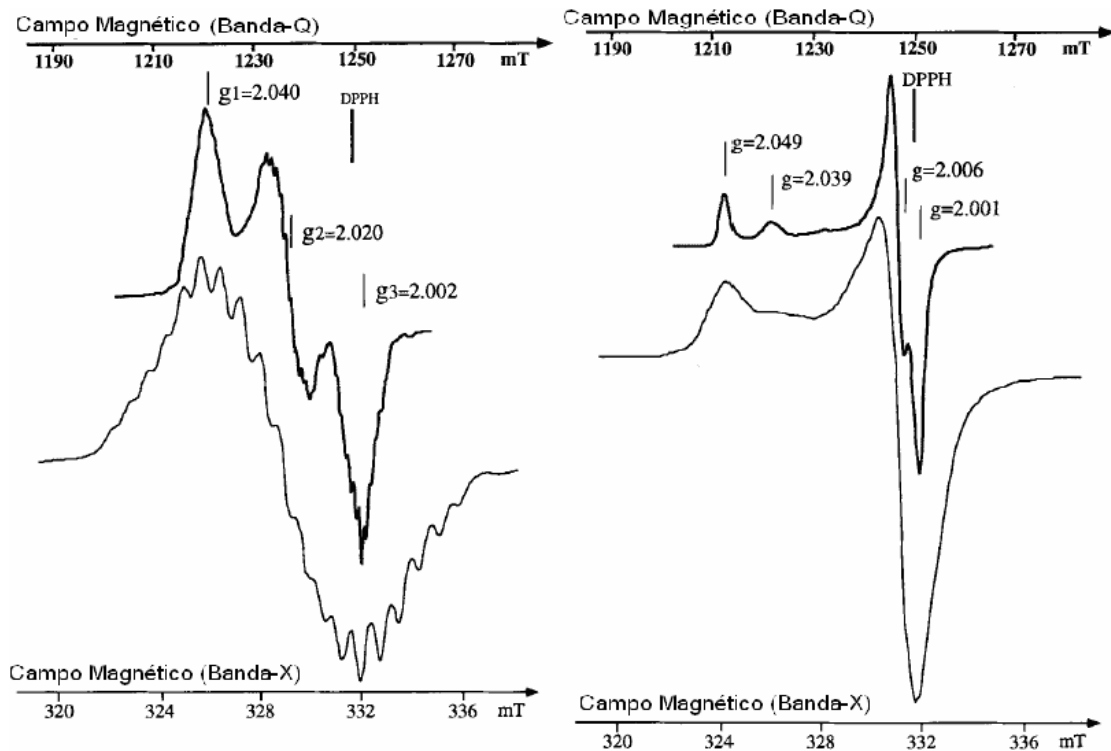
Centro B: Buraco causado pela ausência de átomo de oxigênio na estrutura do centro  $Al_{vi}-O^- - Al_{vi}$  em simetria octaédrica ( $g_1 = 2.040 \pm 0,0005$ ,  $g_2 = 2.020 \pm 0,0005$  e  $g_3 = 2.002 \pm 0,001$ ) (CLOZEL, 1994).

A figura 25 corresponde ao espectro da mesma amostra da figura 23, mas com campo centrado em 3300G e uma varredura de 500G. As linhas de absorção nesta região podem ser comparadas com as das figuras 22 e 26.

A amostra de solo ASTM 18 ESC Nit Rad (figura 25) apresenta os centros A, B e possivelmente o centro A'. Não é possível garantir a presença do Centro A', uma vez que existe uma proximidade nos valores de  $g_{//} = 2.039$  e  $g = 2.040$ , podendo estar dentro do erro experimental ou possuir linhas sobrepostas.



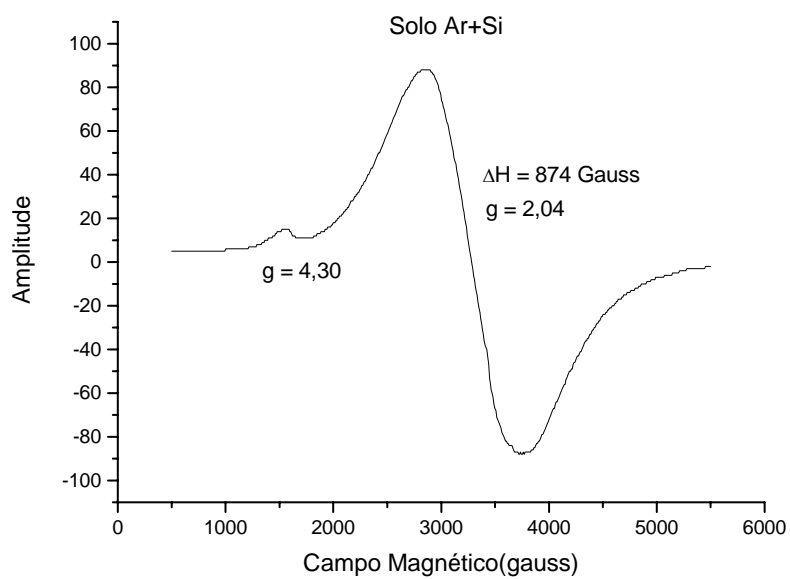
**Figura 25** – Espectro de RPE solo ASTM 18 ESC Nit Rad à temperatura de 77 K



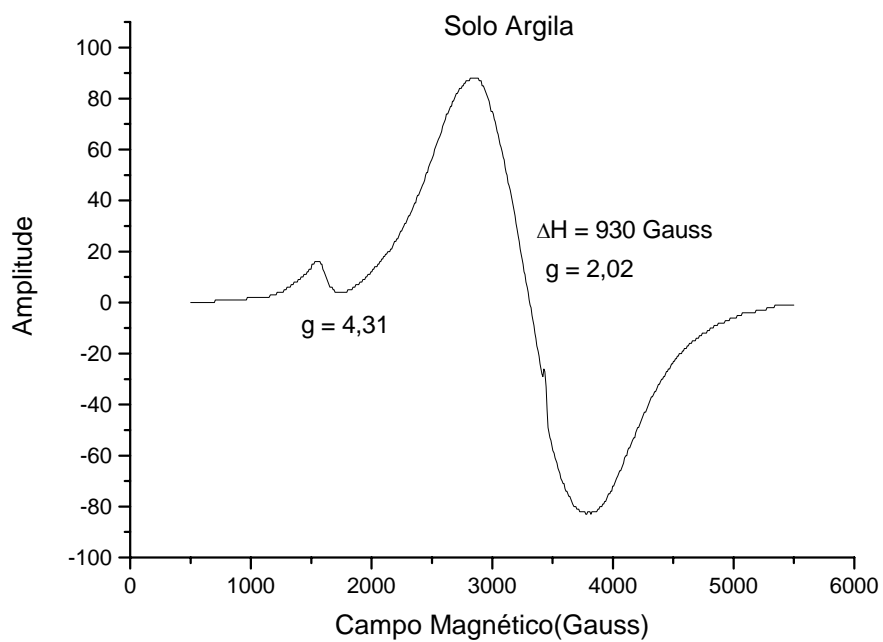
**Figura 26** – Espectros de RPE de solo da região de Cornwall na Inglaterra (CLOZEL, 1994) à temperatura ambiente.

#### 4.6 ESPECTROS ARGILA E AR+SI

Os espectros das amostras Solo Ar+Si e Argila (Figuras 27 e 28) possuem as mesmas características já discutidas no espectro de RPE da amostra “solo não-peneirado” (Figura 9). Há também uma grande semelhança entre os espectros de RPE das amostras “Solo Argila” e “Solo Ar+Si”. Tal fato deve-se ao processo de separação do solo pelo método de pipeta que não determina a quantidade porcentual de argila e silte presentes na amostra da figura 29. A Tabela 7 mostra a concentração das espécies presentes na Argila e Silte.



**Figura 27** – Espectro de RPE da Amostra Solo Ar+Si à temperatura ambiente



**Figura 28** – Espectro de RPE da Amostra Argila à temperatura ambiente.

**Tabela 7** – Composição química de solo natural e da fração de Silte e Argila do solo (ROCHA, 2000)

Composição química do solo na fração silte (% em peso)									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO	NbO
77,15	9,66	6,46	3,33	1,85	0,80	0,51	0,20	0,03	0,01

Composição química do solo na fração argila (% em peso)												
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	NbO	SrO
40,91	38,62	8,94	8,94	1,84	0,26	0,20	0,11	0,09	0,05	0,02	0,01	0,01

Comparando as tabelas 6, 7 e os espectros das figuras 9, 15, 17, 18, 27 e 28, pode-se afirmar que a amostra Solo Ar+Si está constituída em sua maior parte por Argila, uma vez que, concentrações elevadas de SiO<sub>2</sub> geram linha de RPE (devido ao Fe<sup>3+</sup> como dopante na caulinita) com  $g \approx 4,3$  mais intensas do que as linhas normalmente observadas, se utilizarmos como referência a linha de RPE dos óxidos e hidróxidos de ferro ( $g \approx 2$ ).

## 5 CONCLUSÕES

Todas as amostras de solo analisadas por RPE apresentaram linhas de absorção em  $g \approx 2$  que foram atribuídas a grande concentração de óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , possivelmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeO}(\text{OH})$ , formando complexos com constituintes de matéria inorgânica, orgânica ou interagindo entre si.

O  $\text{Fe}^{3+}$  como dopante na caulinita (responsável pelas linhas de RPE em  $g \approx 4.3$ ,  $g \approx 4.9$  e  $g \approx 3.5$ ) foi identificado nos espectros e apresentou sinais de RPE nos diferentes tamanhos de grãos, porém nos grãos com tamanho entre 0,35 e 0,71 mm, esta mostrou sinais com baixa intensidade. Os valores de  $g \approx 4.3$  foram atribuídos ao  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria tetraédrica e octaédrica, os valores de  $g \approx 3.5$  e  $g \approx 4.9$  foram atribuídos à presença do  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria axial.

Na amostra ASTM 25 CLA (Grãos de tamanho entre 0,71-1,00 mm e de cor clara) foi detectado um sinal de RPE com  $g \approx 6$ , e este foi atribuído ao  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal, formando complexos com compostos heterocíclicos em solos, por exemplo, substâncias húmicas.

Defeitos na estrutura da caulinita foram detectados nas amostras, mas a sobreposição das linhas de RPE impediu a identificação exata dos possíveis centros paramagnéticos, correspondentes aos defeitos presentes na estrutura cristalina da caulinita.

## REFERÊNCIAS

ABRAGAM, A.; PRYCE, M. H. L. *Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals*. Proc. R. Soc. Lond. v. 205, p. 135-53, 1951.

AZEVEDO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D. *Solos e ambiente: uma introdução*. Santa Maria: Palotti, 2004.

ABRAGHAM, A.; BLEANEY, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford: Clarendon Press, 1970.

ABRAGAM, A.; PRYCE, M. H. L. *Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals*, Proc. R. Soc. Lond. v. 205 n. 1080, p. 135-153, 1951.

ALGER, R. S. *Electron Paramagnetic Resonance - Technique and Applications*. U.S.A.: Wiley & Sons, 1968.

ASSENHEIM, H. M. *Introduction to Electron Spin Resonance*. U.S.A.: Plenum Publishing Corporation, 1966.

BAESSO M. L.; MANSANARES A. M.; DA SILVA E. C.; VARGAS H. *Phase-resolved Photoacoustic Spectroscopy and EPR Investigation of MnO<sub>2</sub> and CoO doped Soda-lime Glasses*. Physical Review b., v. 40, n. 3, p. 1880-1884, 1989.

BARTOL, J.; TANI, A.; IKEYA, M.; INADA, T. *ESR investigation of burnt soil*. *Applied Magnetic Resonance*. V. 11, n. 3, p. 577-586, 1996.

BENSIMON, Y.; DEROIDE, B.; ZANCHETTA, J. V. *Comparison between the Electron Paramagnetic Resonance Spectra Obtained in X-band and W-band on fired clay: A Preliminary Study*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 4-5, p. 533-537, 1999.

BETHE, H. A. *Splitting of Terms in Crystals*. *Ann. Physik* v. 3, p. 133-206, 1929.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A.. *Soil Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1985.

BURDETT, B. C.; JONES, E. W.; GORMALLY, J. *In Aggregation Processes In Solution*. Amsterdam: Elsevier, 1983.

CERETTA, C. A.; BAYER, C.; DICK, D. P.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L. A. et al *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre: Genesis, 1999.

CLAESSEN, M. E. C. *Manual de métodos de análise de solo*. Embrapa Solos, 1997.

CLOZEL, B.; ALLARD, T.; MULLER, J. P. *Nature and Stability of Radiation Induced Defects in Natural Kaolinites*. *Clays and Clay Minerals*. v. 42, n. 6, p. 657-666, 1994.

COLINVAUX, P. *Ecology*. J Wiley & Sons, New York, 1986.

DRUMMOND, A. E.; VARAJÃO, C.; ROBERT, J. I.; HART, R. D. *The Relationships between Kaolinite Crystals Properties and the Origin of Materials of a Brazilian Kaolin Deposit*. *Clays and Clay Minerals*. v. 49, n. 1, p. 44-59, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de solos. – 2. ed., 1997.

EPIFANOV, G. I. *Solid State Physics*. Moscow. Moscow: Mir, 1979.

GARAY, A. M. L. *Síntesis y caracterización espectroscópica eletroquímica de complejos dimericos de rênio (I) del tipo  $[Lr(CO_3)LPr(CO_3)L$* . Trabajo de Título. Universidad Católica de Temunco, Temuco, 2004.

GAITE, J. M.; ERMAKOFF, P.; Muller, J. P. *Characterization and origin of two  $Fe^{3+}$  spectra in kaolinite*. *Physics and Chemistry of Minerals*. v. 20, n. 4, p. 242-247, 1993.

IKEYA, M. *New Applications of Electron Spin Resonance – Dating, Dosimetry and Microscopy*. London: World Scientific Co. Pte. LTDA, 1993.

KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. ed.5. Rio de Janeiro: LTC, 1978.

LEE, E. W. *Magnetism: An introductory Survey*. New York: Dover Books, 1970.

LOMBARDI, K. C.; GUIMARÃES, J. L.; MANGRICH, A. S.; MATTOSO, N.; ABBATE. *Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region*. Journal of the Brazilian Chemical Society. Brazil, v. 13, n. 2, p. 270-275, 2002.

MANGRICH, A. S.; LERMEN, A. W.; SANTOS, E. J.; GOMES, R. C.; COELHO, R. R. R.; LINHARES, R. F.; SENESI, N. *Electron Paramagnetic Resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomicetes melanins from Brazilian Soils*. Biol. Fert. Soil, v. 26, n. 4, p. 341-345, 1998.

MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; SIMONELLI, F. *Spectroscopic Characterization of Organic and Organic-Inorganic Interactions in Paper Mill Sludge*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica. Alemanha, v. 28, n. 7, p. 372-377, 2001.

MARTIN-NETO, L.; BISCEGLI, C. I; COLNAGO, L. A. *Ressonância paramagnética nuclear: aplicações em solo*. In: ESCUELA LATINO-AMERICANA DE FÍSICA DE SUELOS. São Carlos. Anais. São Carlos, Embrapa/CNPDI, 1988.

McBRIDE, M. B; DIXON, J. B.; WEED, S. B. *Surface Chemistry of Soil Minerals*. Soil Science Society of America Journal. Madison. v.56, n. 2, p 35-88, 1989.

MCMILLAN, J. A. *Paramagnetismo Eletrônico* The General Secretariat of the Organization of American States, Washington D.C., 1975.

MERCÊ, A. L. R.; MANGRICH, A. S.; SZPOGANICZ, B.; LEVY, N. M.; FELCMAN, J. . *Equilibrium Studies of Al (III) And Fe(III) with Nitrosalicyclic Acids- Nitrohumic Acid-Like Models*. Journal of the Brazilian Chemical Society. BRASIL. v. 07, n. 02, p. 97-102, 1996.

MEADS R. E.; MALDEN P. J. *Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe<sup>3+</sup> and other transition metal ions*. Clay Minerals. v. 10, p. 313-345, 1975.

MESTDAGH, M. M.; VIELVOYE, L.; HERBILLON, A. J. *Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content*. Clay Minerals. v. 15, p. 1-13, 1980.

MULLER, J. P.; CALAS, G. *Genetic significance of paramagnetic centers in kaolinites*. In *Kaolin Genesis and Utilization*. The Clay Minerals Society. Special Pub. v. 84, p. 261-289, 1993.

MURRIETA, H. S.; RUBIO, J. O.; AGUILAR, G. S. *Superposition-model analysis of the seconds- and fourth-order spin-Hamiltonian parameters of  $Fe^{3+}$  in the fluoroperovskite compounds. A new EPR study of  $Fe^{3+}$  in  $KMgF_3$ .* The American Physical Society. v.19, n. 11, p. 5516-5524, 1979.

NAKAGAKI, S.; MANGRICH, A. S.; WVPVCH, F. *A cationic iron (II) porphyrin encapsulated into the layered structure of 2H-MoS<sub>2</sub>. A new approach to the synthesis of a Mo-Fe-S system.* Inorganica Chimica Acta. v. 254, n. 213, p. 213-217, 1997.

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

PAKE, G. E. *Paramagnetic Resonance – An introductory monograph.* USA, W.A.: BENJAMIN, inc., 1962.

PLÖTZE, M.; KAHR, G.; STENGELE, R. H. *Alteration of Clay Mineral: Gamma-Irradiation Effects on Physicochemical Properties.* Applied Clay Science. v. 23, n. 1, p. 195-202, 2003.

POOLE, C. P. *Electron Spin Resonance – A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques.* USA: John Wiley & Sons, 1967.

REITZ, J.; MILFORD, F.; CHISTY, R. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética.* Rio de Janeiro: Campus 1982.

ROCHA, C. A. A.; FERREIRA, J. R.; MAURI, J.; ALEXANDRE, J. *Caracterização Química e mineralógica de um Solo Analisando as Frações Areia, Silte e Argila.* Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, 2000.

SALLES, I. H. *Conceitos de Geografia Física: Ícone,* 1997.

SENESI, N. *Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry.* Adv. Soil. Sci. v. 14, p. 77-130, 1990.

SCHREINER, M. V. H.; WYPYCH, F. *Structural and Morphological Characterization of the PP0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region.* Journal of Brazilian Chemical Society, v.13, n. 2, p. 270-275. 2002.

SILVA, L. *Estruturas Químicas dos Ácidos Húmicos de Sedimentos de Mangue e o Nível de Poluição ambiental*. Dissertação (Mestrado em Inorgânica), p. 66 Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba 2001.

TAN, K. H. *Environmental Soil Science*. New York: Marcell Dekker, 1994.

TEIXEIRA, W. *Decifrando a Terra: Oficina de Textos*, 2001.

VARGAS, M. *Introdução à Mecânica dos Solos*: MCgraw-Hill do Brasil, 1978.

VASYUKOV, V. N.; SHAPOVALOV, V. V.; SCHWARZ, S. A. *Temperature-Induced Changes in the EPR Spectrum of the Magnetic Center in Kaolin*. Journal of Magnetic Resonance. v. 154, p. 15-21, 2002.

VIEIRA, L. S. *Manual da ciência do solo*. São Paulo: CERES, 1975.

WERTZ J. E.; BOLTON, J. R. *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. New York: McGraw-Hill, 1972.

ZAVOISKY, E. *Spin-magnetic resonance in paramagnetic*. J. Phys. USSR, 9:245-249, 1945.