



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

WALTER ADRIÁN THOMPSON SOSA

**CARACTERIZAÇÃO DO MINERAL HEMATITA DO  
PARAGUAI POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA E OUTRAS TÉCNICAS**

---

Londrina  
2014

WALTER ADRIÁN THOMPSON SOSA

**CARACTERIZAÇÃO DO MINERAL HEMATITA DO  
PARAGUAI POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA E OUTRAS TÉCNICAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina  
2014

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

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

T476c Thompson Sosa, Walter Adrián.  
Caracterização do mineral hematita do Paraguai por ressonância paramagnética eletrônica e outras técnicas/ Walter Adrián Thompson Sosa. – Londrina, 2014.  
53 f.: il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.  
Inclui bibliografia

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Ressonância paramagnética eletrônica – Teses. 3. Antiferromagnetismo – Teses. 4. Minerais – Propriedades magnéticas – Teses. 5. Hematita. – Teses. I. Di Mauro, Eduardo. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.2

WALTER ADRIÁN THOMPSON SOSA

**CARACTERIZAÇÃO DO MINERAL HEMATITA DO PARAGUAI POR  
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E OUTRAS  
TÉCNICAS**

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

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dra. Marilene Turini Piccinato  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 2 de Setembro de 2014

## DEDICO

A Deus, a meus pais Migdonio e María Raquel;  
pelos momentos de orações e incentivos;  
e em memoria de minha avó Lorenza.

## AGRADECIMENTOS

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

Ao professor Dr. Dante Mosca, pela ajuda nas medições de magnetometria.

A Moisés Gadea, por fornecer a amostra do mineral Hematita do Paraguai.

Ao professor Dr. Dimas Morozin Zaia e à João Paulo Trevizan Baú, por fornecer a amostra de Hematita sintética.

A Paulo R. Silva, pela ajuda nas análises dos espectros de raios X.

A Aroldo Salviatto, pela ajuda e amizade em todos os momentos.

À minha família, pelo apoio e incentivo de sempre.

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

A CNPq/ Fundação Araucária (Grant PRONEX 17386 # 118/2010) pelo estúdio de magnetometria.

A Universidade Estadual de Londrina e CAPES pelo recurso financeiro.

THOMPSON S, WALTER A. **Caracterização do Mineral Hematita do Paraguai por Ressonância Paramagnética Eletrônica e outras técnicas**. 2014. 53 f. Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2014.

## RESUMO

Uma amostra do mineral do Paraguai foi caracterizada por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Difratoimetria de Raios X (DRX) e Magnetometria (VSM), ao fim de identificar de que mineral se trata. A temperatura ambiente e em baixas temperaturas (hasta 77K) foram detectados nos espectros de RPE espécies paramagnéticas, e se determinaram o fator espectroscópico  $g$  e a largura de linha. A falta de sinal no RPE em o intervalo de 253-263K sugere o comportamento antiferromagnético da amostra. A identificação das espécies paramagnéticas presentes na amostra foi realizada comparando com espectros de RPE de outros minerais, o qual sugere que se trata do mineral Hematita. Valores de  $g \approx 2$  sugerem lá presença de  $Fe^{3+}$  óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ). Analisando lá amostra por DRX, comprovam, por comparações com fichas cristalográficas que se trata do mineral Hematita, com presença de Quartzo e outros elementos em menor proporção. Com as análises da magnetização da amostra, se observa no intervalo de 250-260K uma transição de Morin, passando do estado débil ferromagnético ao estado antiferromagnético, histerética e um comportamento Curie que sugere a presença de impurezas paramagnéticas isoladas.

**Palavras- chaves:** Mineral. RPE. Antiferromagnético. Transição de morin.

THOMPSON S, WALTER A. **A Paraguayan mineral Hematite characterize by Electron Paramagnetic Resonance and other techniques**. 2014. 53 p. Master's Degree Paper (Physics Post-graduation) – Universidad Estadual de Londrina, Londrina. 2014.

### ABSTRACT

A Paraguayan mineral sample was analyzed by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), X-ray Diffraction (XRD) and Vibration Sample Magnetometer (VSM) in order to identify the sample composition. Paramagnetic species were detected in EPR spectra taken at room temperature and low temperatures (up to 77 K). Those spectra were used to determine the spectroscopic  $g$  factor and the resonance linewidth. The lack of EPR signal in temperatures around 253-263 K suggests that the sample have an antiferromagnetic behavior. The identification of the paramagnetic species present in the sample was performed by comparison of the sample's spectra with spectra of known minerals. The results of the comparison show that the sample is composed of Hematite. Values of  $g \approx 2$  indicate the presence of  $\text{Fe}^{3+}$ , likely from iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). The comparison of XRD results with crystallographic charts confirms the presence of Hematite, besides quartz and other elements in lower proportion. The VSM analyzes is observed in the range of 250-260 K a Morin transition, with the sample going from a weak ferromagnetic state to an antiferromagnetic state, hysteric and Curie behavior, indicating the presence of isolated paramagnetic impurities.

**Key words:** Mineral. EPR. Antiferromagnetic. Morin transition.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> –Bandas que operam espectrômetros de RPE .....	21
<b>Tabela 2</b> –Análises Químicas da Amostra B44 (quartzito ferrífera).....	27
<b>Tabela 3</b> –Padrões encontrados no estúdio de DRX da amostra de hematita naturais do Paraguai .....	35
<b>Tabela 4</b> –Padrões encontrados no estúdio de DRX da amostra de hematita naturais da MINEROPAR S.A.....	36

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Duas possíveis orientações para um elétron sobre um campo magnético aplicado.....	14
<b>Figura 2</b> – Energia de separação de um elétron desemparelhado em um campo magnético (Efeito Zeeman). (a) Orientação aleatória dos spins sem campo magnético aplicado; (b) Orientação dos spins com o campo magnético aplicado; (c) inversão de spins pela absorção de energia de micro-onda e retorno dos spins pela relaxação.....	15
<b>Figura 3</b> – Curvas de absorção e primeira derivada das formas das linhas gaussianas e lorentziana .....	19
<b>Figura 4</b> – Espectrômetro de RPE JEOL (JES-PE-3X) .....	20
<b>Figura 5</b> – Esquema de um espectrômetro de RPE.....	20
<b>Figura 6</b> – Esquema do <i>dewar</i> JES-UCD-2X contendo nitrogênio líquido e o tubo de amostra.....	22
<b>Figura 7</b> – Estrutura da hematita.....	28
<b>Figura 8</b> – Representação dos momentos de dipolo magnético: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo .....	28
<b>Figura 9</b> – Ordenamento de spin na hematita acima e abaixo da $T_M$ .....	29
<b>Figura 10</b> – Mapa do Departamento de Paraguari .....	31
<b>Figura 11</b> – Espectro de DRX do mineral hematita do Paraguari a temperatura ambiente .....	34
<b>Figura 12</b> – Espectro de DRX da hematita sintética à temperatura ambiente.....	35
<b>Figura 13</b> – Espectro de DRX da hematita de MINEROPAR S.A. à temperatura ambiente .....	36
<b>Figura 14</b> – Espectro de DRX da hematita sintética de GUSKOS à temperatura ambiente .....	37
<b>Figura 15</b> – Espectro de RPE das amostras de hematita do Paraguari (H1) e MINEROPAR (H2) a temperatura ambiente.....	38
<b>Figura 16</b> – Espectro de RPE em banda X da argila cozida a temperatura ambiente.....	39
<b>Figura 17</b> – Espectro de RPE das amostras de hematita do Paraguari (H1), MINEROPAR (H2) e sintética, a 77 K .....	41
<b>Figura 18</b> – Espectro de RPE das amostras de hematita do Paraguari com diminuição da temperatura .....	43

<b>Figura 19</b> – Magnetização em função da temperatura da amostra do mineral hematita do Paraguai, em ZFC e a 1 kOe .....	44
<b>Figura 20</b> – Curva de histereses Magnetização em função da temperatura em protocolos ZFC e FC .....	45
<b>Figura 21</b> – Gráfico da magnetização em função da temperatura para óxido de ferro a 1000 Oe.....	46

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	13
2.1	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	13
2.1.1	Princípios Fundamentais de RPE .....	13
2.1.2	Parâmetros do Espectro de RPE .....	17
2.1.2.1	Largura de linha.....	17
2.1.2.2	O fator g.....	18
2.1.2.3	Forma da linha de RPE.....	18
2.1.3	Sistema de Aquisição de Dados .....	19
2.1.3.1	Dispositivo de variação de temperatura.....	21
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	22
2.3	MAGNETOMETRIA .....	23
2.3.1	Magnetização Zero-Field-Cooled (ZFC) y Field-Cooled (FC).....	24
2.4	COMPOSTO DE FERRO .....	26
2.4.1	Minerais Metálicos no Paraguai .....	26
2.5	HEMATITA .....	27
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	30
<b>4</b>	<b>DETALLES EXPERIMENTALES</b> .....	31
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
5.1	ANÁLISES DE DRX.....	34
5.2	SINAL DE RPE EM TEMPERATURA AMBIENTE .....	37
5.3	SINAL DE RPE EM BAIXA TEMPERATURA (77 K) .....	40
5.4	SINAL DE RPE COM DIMINUIÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DA HEMATITA DO PARAGUAI.....	42
5.5	ANÁLISES MAGNÉTICAS .....	43
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	47

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	48
<b>ANEXOS</b> .....	51
ANEXO A – Descrição geológica da Mina López .....	52
ANEXO B – Preparação da hematita sintética.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos de prospecção mineral no Paraguai datam desde o trabalho de L. Alfred DeMersay (1860), oficial polaco ao serviço do Presidente Carlos Antônio López, quem realizou explorações de minerais metálicos e descoberto as minas de ferro em 1847. As amostras de minerais de ferro do Caapucú foram analisadas por Bendertand, quem reconheceu a presença do oligisto com alto conteúdo de ferro, além de algumas impurezas de manganês, pirita parcialmente alterada, hematita e limonite (CUBAS et al. 1998).

Os anos 1854-1865 se não levaram a cabo lá exploração de minerais de ferro em minas localizadas no Arroyo Apichapá ao N de Caapucú, São Miguel (Folha San J. Bautista) e Mburucasy, ao E de Paso Pindó e sua conversão industrial (elaboração de materiais bélicos e materiais para construção da ferrovia) na planta lá Rosada (localizado a uns 20 km ao SE de Ybucuí). Desde então uma vez concluída a guerra da Triple Aliança se ha abandonado á exploração do ferro e por tanto de minerais metálicos no Paraguai (CUBAS et al. 1998).

O óxido de ferro, como uns dos óxidos de metais de transição magnéticos mais importantes, ha recebido uma crescente atenção devido a seus amplias aplicações, tales como meios de gravação magnética, catalizadores, pigmentos, sensores de gás, dispositivos ópticos e dispositivos eletromagnéticos. O descobrimento do magnetismo na hematita ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ha atraído muito interesse, já que é o óxido de ferro mais estável em condições ambientes (YOGI; VARSHNEY, 2014).

Em este trabalho foi utilizada a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para caracterizar espécies paramagnéticas presentes em as amostras de um mineral do Paraguai e comparar com outros minerais da MINEROPAR S.A. Esta espectroscopia é uma técnica não destrutiva que consiste na absorção ressonante de micro-ondas pela amostra paramagnética colocada em um campo magnético (VUGMAN; HERBST, 2007). Também a amostra foi sometida a análises pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Magnetometria (VSM).

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A Ressonância do Spin Electrónico (RSE) ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é um método físico não destrutivo de observação da absorção ressonante de energia de micro-ondas pela amostra, geralmente paramagnética, na presença de um campo magnético. Baseando-se na existência do spin electrónico e lá interação de seu momento magnético associado com um campo magnético efetivo, resultante de um campo externo aplicado (Efeito Zeeman) e de campos internos gerados pelos núcleos magnéticos que está nas proximidades. La Ressonância Paramagnética Eletrônica foi descoberta em 1945 por Yevgeny Konstantinovich Zavoisky (1907-1976), depois da segunda guerra mundial, graças ao desenvolvimento das técnicas de micro-ondas utilizadas em radares (IKEYA, 1993) (VUGMAN; HERBST, 2007).

#### 2.1.1 Princípios Fundamentais de RPE

O paramagnetismo tem origem na existência de momentos de dipolos magnéticos permanentes. Esses momentos são associados com o spin e com o movimento orbital dos elétrones (EISBERG; RESNICK, 1979). Um átomo o molécula que contenham elétrones desemparelhados possui um momento angular não nulo e, conseqüentemente, um momento magnético. Um íon pode existir em um grande número de níveis de energia discretos. A energia de estes iones e representada como autovalores do operador Hamiltoniano. Com isto, o método da Hamiltoniana de Spin, consiste em um meio formal de escrever a energia em términos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitem que os resultados sejam expressos em 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:

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

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).

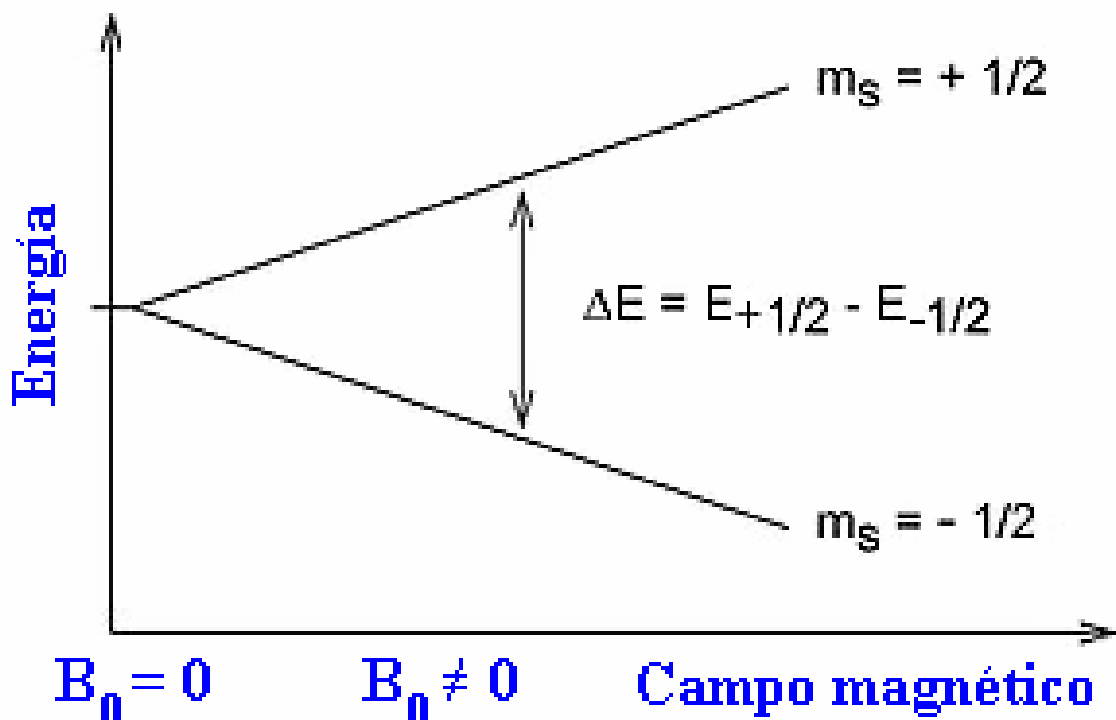
Para determinar a energia de um sistema, calculam-se os autovalores da hamiltoniana. No caso em que o campo magnético seja aplicado na direção z, as componentes do produto escalar referentes às direções x e y na equação (1) serão nulas, de forma que o único operador presente na expressão seja a componente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

Os valores possíveis de  $M_s$  diferem de uma unidade e variam de  $-S$  hasta  $+S$ . Si  $\hat{H}$  foi o operador Hamiltoniano para a energia do sistema e  $E_i$  e o autovalor de energia correspondente ao autofunção  $\Psi_i$  :

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2)$$

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

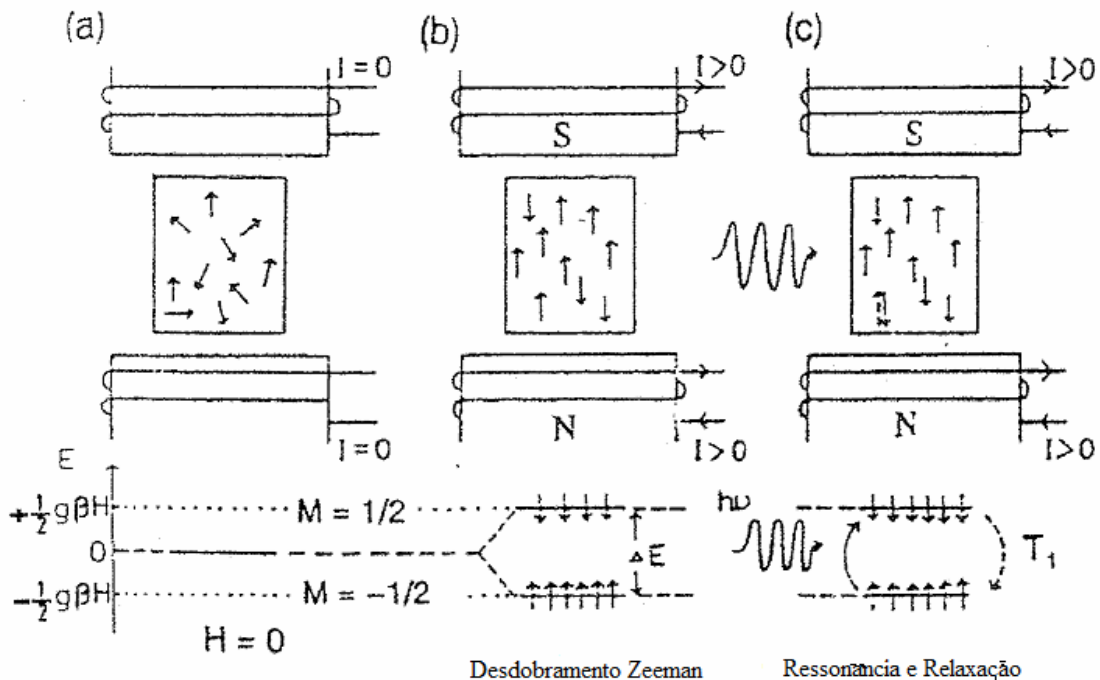
**Figura 1** – Duas possíveis orientações para um elétron sobre um campo magnético aplicado.



Fonte: IKEYA (1993)

Se um desses dipolos magnéticos fosse colocado na presença de um campo magnético externo  $H$  uniforme, o dipolo, que tenha inicialmente sua direção aleatória (figura 2 (a)), tenderá a ter sua direção alinhada ao campo (precessará na direção do campo magnético), podendo ter o mesmo sentido o sentido contrario ao campo magnético (figura 2 (b)). Um spin, que seja excitado do nível de energia mais baixo (spin paralelo ao campo) para o nível de energia mais alto (spin antiparalelo ao campo), pela absorção de um quantum de energia de micro-onda, retorna ao nível mais baixo perdendo sua energia como vibração para a rede, em um tempo característico chamado de “tempo de relaxação de spin-rede” ( $T_1$ ), como e mostrado na figura 2 (c). O retorno dos spins para o nível mais baixo de energia também pode ocorrer devido a interação entre spins, e esse tempo característico é chamado de “tempo de relaxação spin-spin” ( $T_2$ ) (IKEYA, 1993).

**Figura 2** – Energia de separação de um elétron desemparelhado em um campo magnético (Efeito Zeeman). (a) Orientação aleatória dos spins sem campo magnético aplicado; (b) Orientação aleatória dos spins com um campo magnético aplicado; (c) inversão de spins pela absorção de energia de micro-ondas e retorno dos spins pela relaxação.



Fonte: modificado de Ikeya (1993)

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 da região de micro-ondas.

A transição entre os dois estados de spin do elétron somente será possível quando a frequência de micro-onda aplicada, multiplicada pela constante de Planck, fosse igual à energia de transição entre os dois orientações, subministrando a condição de ressonância:

$$h\nu = g\beta B \quad (3)$$

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

Quando um sistema que contém um grande número de dipolos magnéticos é influenciado por uma perturbação eletromagnética, se tem que, a priori, a probabilidade de que ocorra absorção de quantum de radiação é exatamente igual à probabilidade de emissão estimulada (Lei de radiação de Einstein). De esta forma, a velocidade de transições para estados superiores de energia e estados inferiores de energia são proporcionais ao número de spins no estado inferior e superior respectivamente. Por tanto, a velocidade líquida de absorção ou emissão é determinada pela diferença entre as transições para níveis superiores e inferiores (ORTON, 1968).

Considerando um caso baixo equilíbrio térmico, as populações são determinadas pela função de distribuição de Boltzmann:

$$N_i \propto \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (4)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) \quad (5)$$

Onde  $T$  é a temperatura do sistema e  $k$  a constante de Boltzmann (ORTON, 1968).

Por tanto, no equilíbrio térmico, pela equação (5), se tem que  $N_1 > N_2$ . Isto queira dizer que existe um excesso de transições do nível inferior para o nível superior, ou seja, o sistema absorve energia do campo de micro-ondas. Por tanto nessa configuração tenderia a levar rapidamente o sistema para um estado donde  $N_2 = N_1$ , e lá absorção de energia cessaria. Essa situação geralmente não ocorre, pois há perda de energia do spin para a rede ou por interações entre spins, como já vimos anteriormente (ORTON, 1968). Sim embargo, si o campo de micro-ondas e o suficientemente intenso para promover todos os spins para o nível de energia superior ou si, o tempo de relaxação e longo ou suficiente para que a população do nível superior não seja restaurada ao nível inferior, uma diminuição da intensidade do sinal e observado, conhecida como saturação (IKEYA, 1993).

## 2.1.2 Parâmetros dos Espectros de RPE

Os espectros de RPE são gráficos que representam a derivada primeira das linhas de absorção de micro-ondas em função lineal do campo magnético aplicado (VUGMAN; HERBST, 2007). Presentaremos a continuação os principais parâmetros usados neste trabalho na interpretação dos espectros de RPE.

### 2.1.2.1 Largura de línea

A largura de línea 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 línea 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.

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 de 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. La quantidade  $T_2$  é denominada tempo de relaxação que é pelo menos tão pequena quanto  $T_1$  (SAIFUTDINOV et al., 2001).

#### 2.1.2.2 O Fator $g$

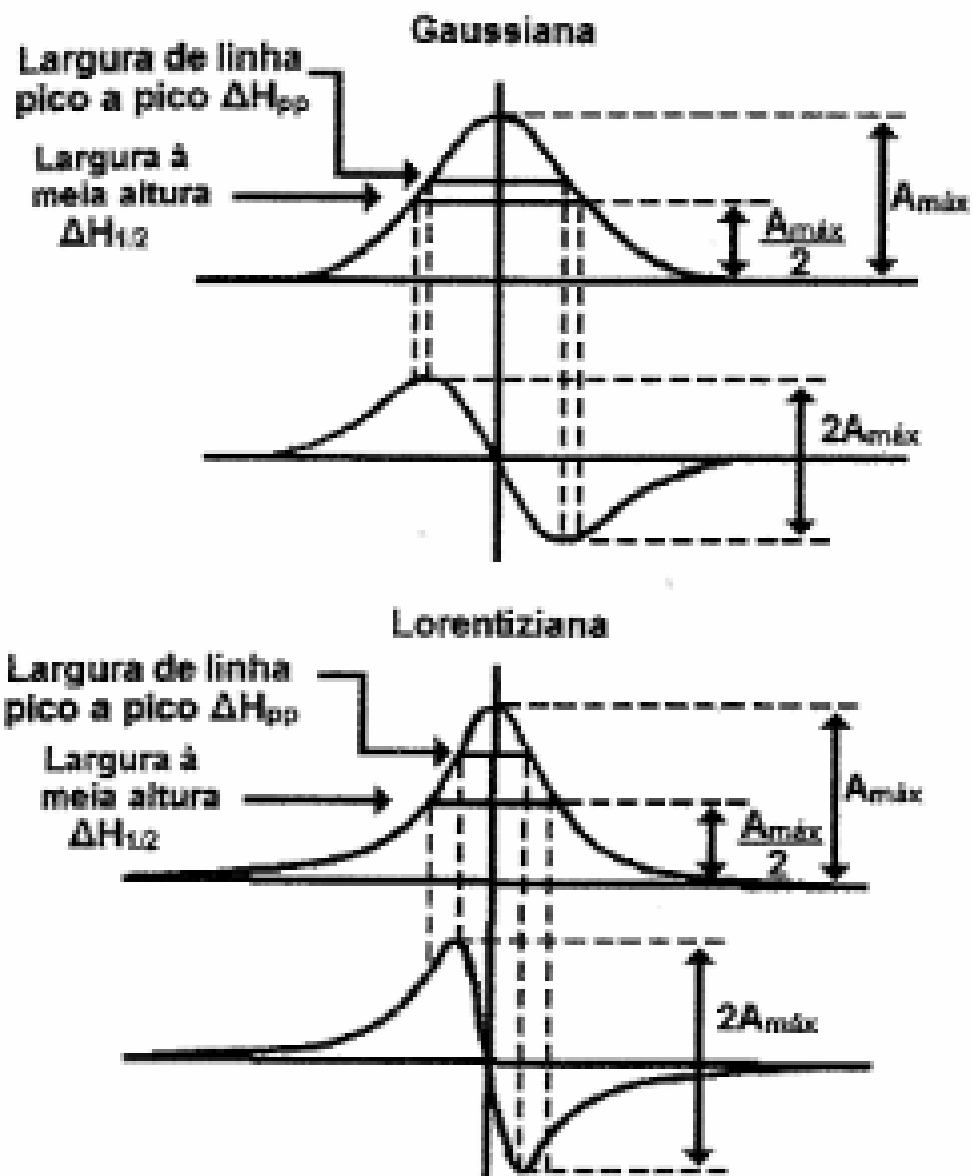
O fator  $g$ , o fator espectroscópico tem grande importância para as análises de espectros de ressonância paramagnética electrónica. Para os casos em que o fator é modificado pelo ambiente em que se encontra o íon, o valor de  $g$  reflete o comportamento da vizinhança em que o íon se encontra. E esse fator  $g$  efetivo que é conhecido como o fator espectroscópico (VUGMAN; HERBST, 2007).

Portanto, o valor do fator  $g$  desloca-se do valor para o elétron livre, sempre de acordo com as interações da vizinhança, e reflete as características da molécula dos elétrons desemparelhados. Quando se tem um sinal desconhecido, a determinação de  $g$  é valiosa para auxiliar na identificação da origem desse sinal. A determinação de um fator  $g$  desconhecido é feita com o auxílio de um sinal padrão, com um fator  $g$  bem determinado (VUGMAN; HERBST, 2007).

#### 2.1.2.3 Forma de linha de RPE

As linhas de absorção são linhas: gaussiana (mais localizadas), lorentziana (linhas com “caudas” mais alongadas) ou a composição das duas (Figura 3). A composição depende do problema específico: interações estáticas geralmente levam ao predomínio de gaussianas, interações dinâmicas favorecem as linhas lorentzianas (VUGMAN; HERBST, 2007).

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



Fonte: Modificado de Ikeya (1993).

### 2.1.3 Sistema de Aquisição de Dados

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

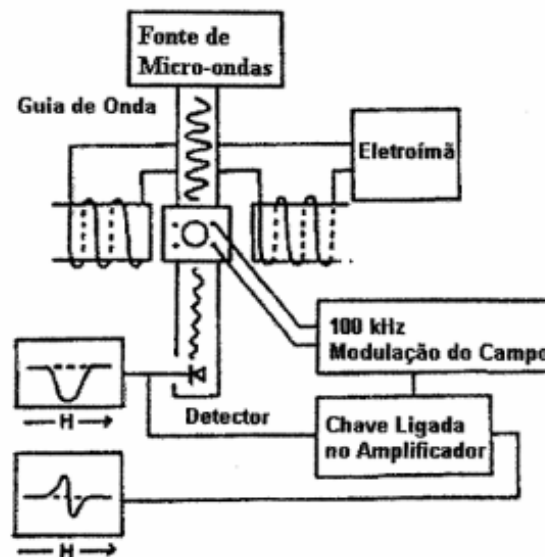
**Figura 4** – Espectrômetro de RPE JEOL (JES-PE-3X)



Fonte: o próprio autor

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

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



Fonte: IKEYA (1993)

No caso de espectrômetros de onda contínua, para obtenção do espectro de RPE, a frequência de micro-ondas é mantida fixa e o campo magnético é variado linearmente ao longo da faixa onde se situa a provável ressonância da amostra. Quando a condição de ressonância é satisfeita, ocorre absorção de energia por parte da amostra, reduzindo a intensidade da micro-onda que chega ao detector. O sinal produzido por este é registrado ao longo do tempo, exibindo então pequenas depressões de redução de intensidades nas frequências, onde houver ressonância (VUGMAN; HERBST, 2007).

A grande maioria dos espectrômetros de RPE opera na faixa de frequências dos Giga-Hertz. Essa banda de frequência está na região de micro-ondas do espectro eletromagnético. As micro-ondas geralmente são geradas por uma válvula Klystron. As faixas de operação são divididas em bandas, como mostra a tabela 1 (VUGMAN; HERBST, 2007).

**Tabela 1** –Bandas que operam espectrômetros de RPE.

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

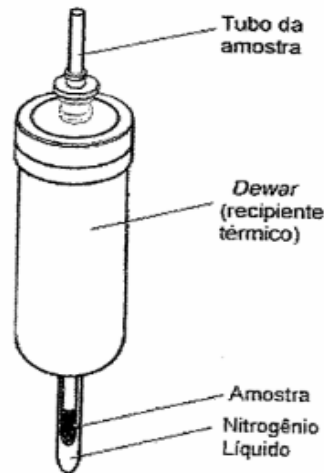
**Fonte:** o próprio autor

### 2.1.3.1 Dispositivo de variação de temperatura

Medidas em baixas temperaturas apresentam largura de linha estreita, aumenta a população de spins no estado inferior devido ao fator de Boltzmann ( $e^{-g\beta H/kT}$ ) e aumenta a intensidade da 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 (BARBANA, 2012).

Um esquema do *dewar* (recipiente térmico) JES-UCD-2X está apresentada na figura 6, no qual é inserido nitrogênio líquido (a temperatura de 77 K) e, posteriormente, o tubo da amostra.

**Figura 6** – 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  $g$ .

## 2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Difração de Raios X é uma técnica que fornece informação detalhada das estruturas de substâncias cristalinas, sendo uma ferramenta poderosa para a identificação de minerais em rocas e solos (DRESS; ULERY, 2008).

Quando um ház de raios X incidem sobre um arreglo de átomos, estes atuam como centros dispersores. Devido ao arreglo ordenado dos átomos no cristal, os raios X dispersados resultam em fase só em direções específicas, segundo a simetria e o espaço atômico, interferindo construtivamente e dando como resultado um patrôn. de difração. A relação que expressa a condição para que ocorra a difração é a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (17)$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $d$  é o espaço entre planos sucessivos,  $\lambda$  a longitude de onda da radiação e  $\theta$  o ângulo formado entre os planos e a radiação (CULLITY; STOCK, 2001). A técnica consiste em determinar a radiação dispersada para um intervalo determinado de ângulos, obtendo-se um difratograma ou patrôn. de difração.

### 2.3 MAGNETOMETRÍA

A técnica de magnetometría aproveita a propriedade que poseem alguns materiais de adquirir um momento magnético neto com o qual permite conhecer as propriedades magnéticas de um material. A capacidade de adquirir esta magnetização depende do tipo de material: diamagnético, paramagnético, ferromagnético (CRANGLE, 1991).

A teoria associada a esta técnica baseia-se em que o magnetismo na matéria parte do conceito de momento magnético, o qual é a relação do spin associado a uma partícula e seu momento angular e das interações entre estes momentos magnéticos. A forma como interatuam os momentos magnéticos produzem a aparição de domínios magnéticos e lãs diferentes classes de ordenamentos magnéticos da matéria (CRANGLE, 1991).

Definimos Magnetização a suma dos momentos magnéticos de dipolo em um volume  $V$  dividida por esse volume, ou seja, (CRANGLE, 1991).

$$M = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i \quad (18)$$

Em certos materiais magnéticos, é observado empiricamente que a magnetização  $M$  é proporcional à intensidade do campo magnético  $H$ , da seguinte maneira.

$$M = \chi H \quad (19)$$

onde  $\chi$  é adimensional e é conhecida como susceptibilidade magnética (EISBERG; RESNICK, 1979). #

O estudo de parâmetros magnéticos de matrizes ambientais se ha volto um tema de interesse devido a que o Fe é um elemento muito comum na corteza terrestre e porque é experimentalmente fácil detectar sinais magnéticos, aum. quando o componente magnético este em uma concentração menor da milésima parte de toda a amostra. Dentro dos parâmetros magnéticos relevantes em no estúdio de matrizes ambientais pode-se mencionar a magnetização ( $M$ ), a susceptibilidade magnética de alto campo ( $\chi_{\text{high}}$ ), a magnetização de saturação ( $M_s$ ), a magnetização de remanescente ( $M_r$ ) e o campo coercitivo ( $H_c$ ) (CRANGLE, 1991).

A determinação destes parâmetros se podem levar a cabo medidas de ciclos de histereses e da susceptibilidade magnética AC (determinação da variação da magnetização com respeito a um campo aplicado variável no tempo) como função da temperatura (CRANGLE, 1991).

As características de qualquer material magnético definem suas possíveis aplicações e está descritas em termos de sua curva de magnetização em função do campo magnético (M vs. H). O instrumento de medição mais comumente usado para a determinação de curvas M vs. H (laço de histereses) é o Magnetómetro de Amostra Vibrante o VSM por suas siglas em inglês (Vibrating Sample Magnetometer) que desde sua invenção em 1956 por Simon Foner, se ha convertido em uma das técnicas mais usadas tanto em laboratórios de investigação básica como em ambientes de produção, dada sua capacidade de medir as propriedades magnéticas básicas de materiais como função do campo magnético DC externo, a temperatura e o tempo (CRANGLE, 1991).

Exceto nos contados casos de fases magnéticas com relaxação em escalas de tempo macroscópicas, as técnicas de magnetização DC determinam o valor de equilíbrio da magnetização do material. O momento magnético pode medir-se pelas técnicas de força, torque ou indução. As medidas indutivas, com fundamento na lei de Faraday, são as más versáteis e comumente utilizadas. Realizam-se movendo a amostra respeito a umas bobinas de coleção (o secundarias, as primarias são as que geram o campo magnético externo), ou fazendo vibrar (no magnetómetro de amostra vibrante ou VSM) o insertando e logo extraindo nos secundários (magnetómetro de extração) (CRANGLE, 1991).

No VSM o campo máximo geralmente é de 16 kOe. O sinal induzida no secundário e filtrada pelo amplificador *lock-in*, que só deixa passar uma estreita banda de frequências centrada na frequência de vibração da amostra (CRANGLE, 1991).

### 2.3.1 Magnetização Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-Cooled (FC)

No estudo de sistemas magnéticos compostos por nano partículas, as medidas de magnetização ZFC-FC são de interesse relevante e constituem um método independente das análises de relaxação temporal no estudo das características fundamentais da dinâmica da magnetização longe do equilíbrio termodinâmico. As medições de magnetização de enfriado sim campo magnético aplicado (*Zero Field Cooling, ZFC*) e magnetização de enfriado com campo magnético aplicado (*Field Cooling, FC*), indicam com

precisão a temperatura media de bloqueio dando informação acerca do perfil da distribuição de tamanhos e interações entre partículas (CRANGLE, 1991).

Consideremos um sistema de partículas com uma distribuição de volumes  $f(v)$  resfriadas a uma temperatura muito baixa em ausência do campo magnético externo. Em condições de carência de interações entre as partículas do sistema, o momento magnético neto do sistema trás este tratamento é nulo; todos os momentos magnéticos particulares são orientados ao acaso espacialmente com o que sua contribuição individual a magnetização total e anulada por outras partículas. Aplicando um campo magnético pequeno,  $H= 50\text{Oe}$  o  $100\text{Oe}$ , e obtemos o comportamento da magnetização e sua dependência com a temperatura. À medida que a temperatura aumenta, cada vez es maior o número de partículas que comportam-se paramagneticamente (CRANGLE, 1991).

No experimento ZFC como já se observou anteriormente, uma amostra é resfriada em ausência de um campo magnético hasta a mínima temperatura possível e a continuação, são aquecidas aplicando um pequeno campo enquanto que a magnetização neta da amostra se registra em função da temperatura. No inicio de um experimento ZFC, o momento magnético de cada átomo se encontra congelado ao acaso no eixo fácil de uma partícula. Devido a que as partículas não encontram alinhadas em nenhuma direção preferencial, a magnetização neta é pequena uma vez aplicada o campo. À medida que se aumenta a temperatura, observou-se um aumento da magnetização neta porque a energia térmica libera, os spins e estas giram seu alinhamento desde o eixo fácil das partículas lo que os permite alinhar-se ao campo aplicado (CRANGLE, 1991).

Num sistema superparamagnético, a magnetização neta aumenta hasta lograr um máximo a temperatura ( $T_B$ ) e logo decrece com o aumento da temperatura, devido a flutuações térmicas diminuem o alinhamento produzido por o campo e a magnetização decrece. O pico máximo na curva de magnetização e conhecido como temperatura de bloqueio  $T_B$ , e é na qual as flutuações térmicas da magnetização estabilizam-se (CRANGLE, 1991).

Por outro lado os dados FC para os que a amostra é resfriada em presencia de um campo magnético, proporcionam informação sobre as interações entre partículas dos sistemas fortemente acoplados devidos a fortes interações, os momentos magnéticos se estabilizam em seu alinhamento inicial e impedem o alinhamento com o campo aplicado. De forma geral num experimento FC a magnetização neta nos sistemas magnéticos aumenta fortemente à medida que diminuem a temperatura (CRANGLE, 1991).

## 2.4 COMPOSTOS DE FERRO

Partículas magnéticas ultrafinas são comumente encontradas em solos, rochas e organismos vivos presentes na superfície da Terra (MORUP; TRONC, 1994). As informações magnéticas que elas contem são importantes, pois são extremamente correlacionadas com as condições de sua origem e com o tamanho de sua partícula (CARBONE et al., 2005).

### 2.4.1 Minerais Metálicos no Paraguai

As minas de ferro de Caapucú foram descobertas em 1847 por L. Alfred DeMersay oficial polaco contratado por o então presidente Carlos Antônio López. As amostras de minerais de ferro de Caapucú foram analisadas por Bendertand (CUBAS et al. 1998).

Em Minas Cué tem um dique de quartzo com specularita, hematita densa e magnetita com algo de epidota em uma zona de fratura com curso N30°E. Nesta fratura, os diques estão brechados e a hematita constituem o cimento ou matriz da brecha. A rocha de contato é um pórfido de riolita do tipo Charará da Suíte Caapucú. Esta mineralização possui uma extensão de uns 150 m de longo, 6 m de largura e uma profundidade de hasta 3 m; os materiais mais ricos em ferro foram completamente explorados. Na Estancia do Porto, 3 km ao N-NW do Caapucú, também se encontra um dique que contém hematita, specularita e restos de pirita, associado com ferro silicificado quartzo incorporado em pórfido de riolita, tal depósito foi explorado na época do Mariscal Francisco Solano López; na beira do dique encontra-se um pouco de baritina e blenda (CUBAS et al. 1998).

La ocorrência de ferro no prédio da Estancia Mburicasy ao E de Paso Pindó é uma quartzito ferrífera onde se observa uma antiga mina abandonada no gnaisse da Suíte Villa Florida, a extensão desta ocorrência não foi determinada (CUBAS et al. 1998).

Na tabela 2 observam-se os resultados de algumas análises químicos da Zona Caapucú, o ano não está especificado.

**Tabela 2** – Análises Química da amostra B44 (quartzito ferrífera).

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ISO <sub>3</sub> I	FI	LOI
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
43.11	0.029	0.91	51.49	0.103	0.01	1.23	<0.01	0.01	0.403	0.05	<0.02	2.59

Fonte: CUBAS (1998)

Outras explorações também consistiram no levantamento magnetométrico, serviço de Max-Min II, scintillometria, amostragem de solo, banco de solo, amostragem detalhado de sedimentos de corrente e sonde-o rotativo.

## 2.5 HEMATITA

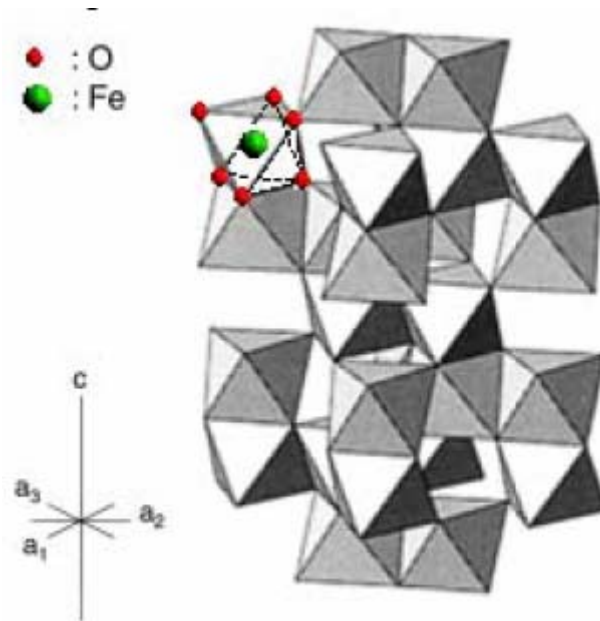
A hematita (óxido férrico –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um mineral de óxido de ferro conhecido há mais tempo e é muito abundante em rochas e solos. Sua cor é vermelho-sangue (do grego *haima* =sangue), se é em pó, é preto ou cinza brilhante, se é cristalina. A hematita é um importante pigmento e é o maior constituinte das informações de alheação de ferro (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Possui estrutura hexagonal de oxigênios com distribuição de íons de ferro em interstícios octaédricos (figura 7). A disposição dos cátions produz pares de octaedros de Fe(O)<sub>6</sub>. Cada octaedro comparte vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma fase com um octaedro num plano adjacente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Segundo CORNELL; SCHWERTMANN (2003), a hematita é fracamente ferromagnética a temperatura ambiente, paramagnética acima de 956 K (Temperatura de Curie) e antiferromagnética debaixo 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 das partículas magnéticas, elas mudam de vários domínios para um único domínio, de forma que o momento magnético no domínio varia de direção devido a 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.

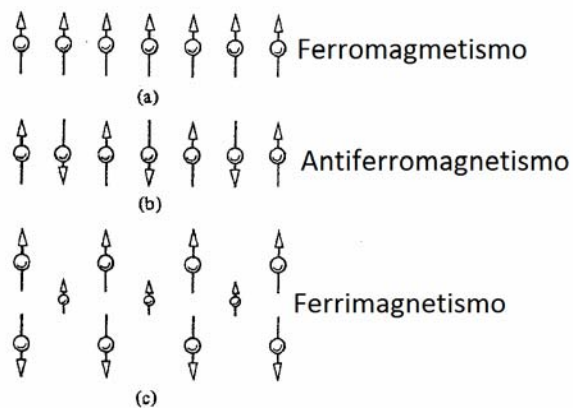
**Figura 7** – Estrutura da hematita



**Fonte:** CORNELL; SCHWERTMANN (2003)

A figura 8 esquematiza de forma simplificada três tipos de ordenamentos magnéticos.

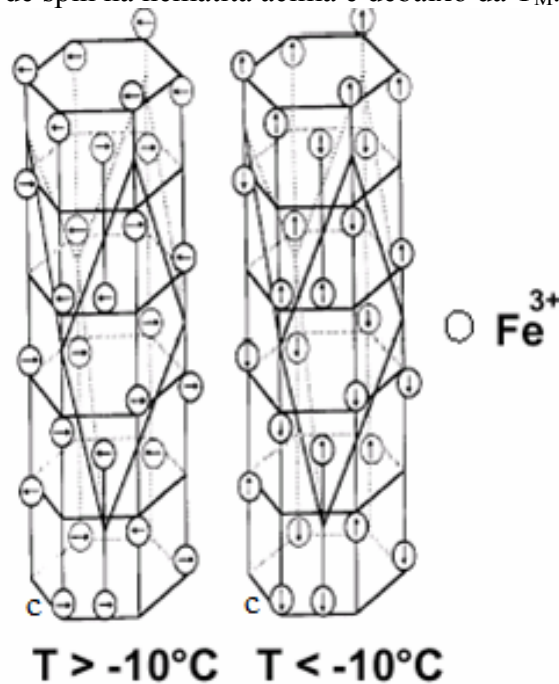
**Figura 8** – Representação dos momentos de dipolo magnético: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo.



**Fonte:** EISBERG; RESNICK (1979)

A estrutura cristalina da hematita mostrada na figura 9. Os momentos magnéticos dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão ferromagneticamente acoplados dentro de seus planos-c específicos, mas antiferromagneticamente acoplados entre os planos.

**Figura 9** – Ordenamento de spin na hematita acima e abaixo da  $T_M$ .



**Fuente:** CORNELL; SCHWERTMANN (2003)

As setas (figura 9) indicam a direção do momento magnético dos íons  $Fe^{3+}$ . Acima de  $-10^\circ C$ , os momentos magnéticos são paralelos ao plano-c ainda que não estejam completamente alinhados, e são ligeiramente oblíquos, o que produz uma magnetização espontânea fraca. Debaxo de  $-10^\circ C$  a direção do antiferromagnetismo troca e se torna paralelo ao eixo c e os spins são exatamente antiparalelos e a hematita é antiferromagnética perfeita (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003).

O comportamento magnético da hematita depende do tamanho de cristalinidade /partícula e da magnitude de substituição catiônica. Foi encontrada  $T_M$  ao aumentar linearmente com  $1/d$  ( $d$ = tamanho do cristal) desde 233 a 261 K como  $d$  aumento de 0,0070 ao 0,620  $\mu m$  (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003).

Entre os cátions que tem um efeito sobre a  $T_M$  estão Al, Ga, Cr, In, Mn, Sn e Ti. A combinação de pobre cristalinidade e substituição de Al pode conduzir a coexistência de as duas fases ferro e antiferromagnética em uma faixa de temperaturas em uma amostra aparentemente homogênea (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003).

### **3 OBJETIVOS**

- Caracterizar por Ressonância Paramagnética Eletrônica, Difração de Raios X e Magnetometria a mineral Hematita de Paraguai.
- Determinar por Ressonância Paramagnética Eletrônica a presença de espécies paramagnéticas no mineral Hematita de Paraguai.
- Comparar a mineral Hematita de Paraguai com outros minerais.

#### 4 DETALHES EXPERIMENTAIS

A amostra de hematita natural foi retirada da Mina Apichapá localmente conhecida como Mina López, cujas coordenadas são 26°12'19.44" S e 57°12'30.09" O, localizado em Caapucú, Paraguai. Foi uma das principais fontes de ferro para a Guerra da Triple Aliança (Figura 10). A descrição geológica da Mina López se encontra no Anexo A.

**Figura 10** – Mapa do Departamento de Paraguari



Fonte: Mapas Paraguai (2014).

A hematita natural para comparação (doada pela MINEROPAR - Minerais de Paraná S.A.), já a hematita sintetizada foi preparada segundo SCHWERTMANN; CORNELL (1991) (Anexo B).

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizados em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) operando em banda X (~ 9,5 GHz), do Laboratório

de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina. As medidas com as amostras de hematita, foram realizadas em forma de pequenas lascas de aproximadamente 5 mm de longo e 2 mm de espessura. As amostras foram medidas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro, nas medidas a temperatura ambiente e em tubos de 3 mm de diâmetro, nas medidas com variação de temperatura. Os experimentos com variação de temperatura foram realizados com um 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.

As medidas foram realizadas a: temperatura ambiente ( $T \sim 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ ). Para baixas temperaturas ( $T = 77 \text{ K} = -196^\circ\text{C}$ ), as amostras foram inseridas em um tubo de quartzo que foi inserido em um *dewar* (recipiente térmico) contendo nitrogênio líquido.

As medidas com variação de temperatura foram realizados na region. aproximadamente 143-300 K ( $-130^\circ\text{C}$  a  $27^\circ\text{C}$ ), variando-se a temperatura em intervalos de  $10^\circ\text{C}$ .

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  $g$  da quarta linha é igual a 1,981 e da terceira linha é igual a 2,034, do espectro respectivamente.

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

Os parâmetros dos espectros de RPE foram obtidos utilizando o *software* Origin Pro 8.

Aas medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X da LARX (Laboratório Multiusuário da Pro Reitoria de Investigação e Pós Graduação) da UEL, em um difratometro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta - 2\theta$ . A tensão e corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV y 30 mA. O intervalo de varrido  $2\theta$  utilizado foi de  $15^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo angular de  $0,03^\circ$ . O tempo de contagem por ponto foi de 5,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 2 segundos.

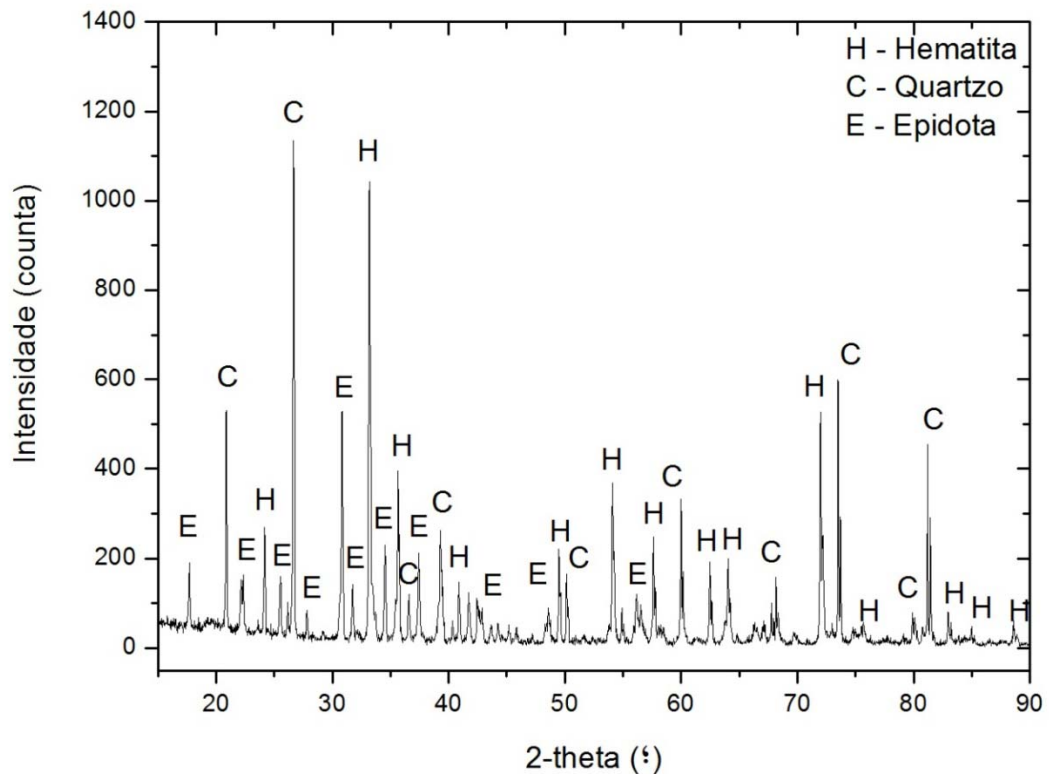
As medidas de magnetização se realizaram no magnetometro de amostra vibrante (VSM) de PPMS Ever Cool II da Quantum Desing, do Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) da Universidade Federal de Paraná. Esta caracterização se levou a cabo mediante o análises de 5 mg de amostra, em campos magnéticos de hasta 10 o 10 kOe, com faixa de temperaturas de 10 a 350 K.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISES DE DRX

O espectro de DRX da amostra do mineral de Paraguai à temperatura ambiente é mostrado na Figura 11.

**Figura 11** – Espectro de DRX do mineral hematita de Paraguai à temperatura ambiente.

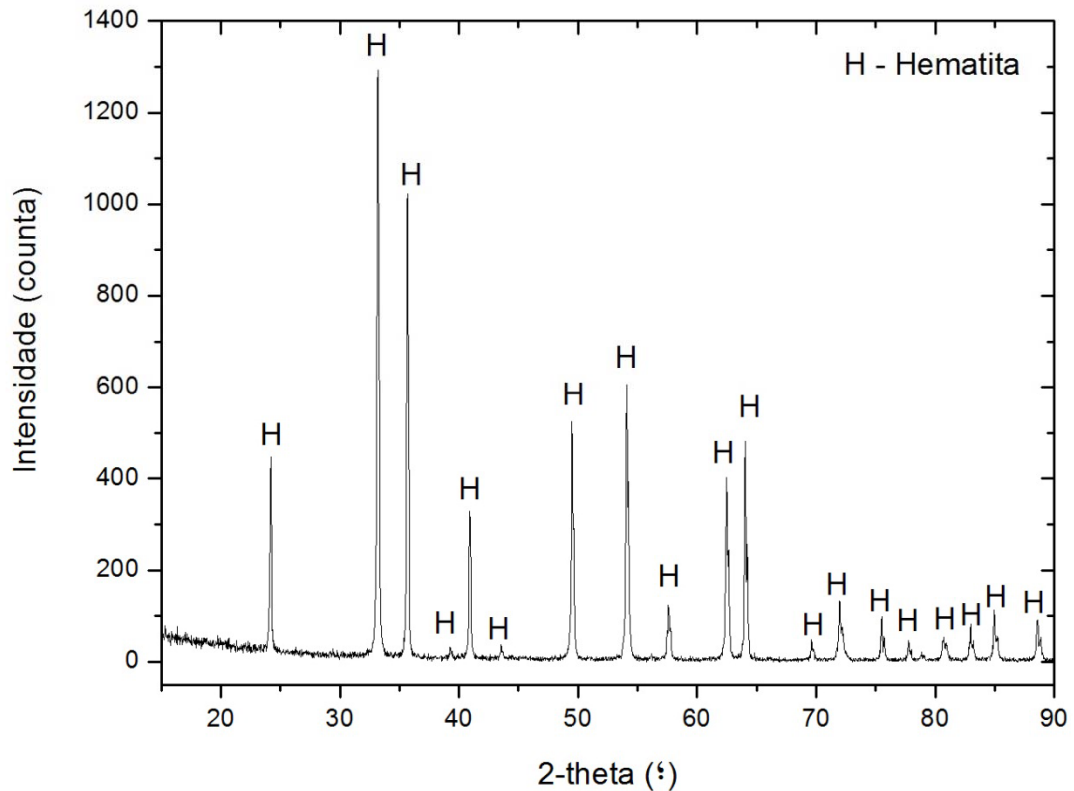


Fonte: o próprio autor

Por comparações com fichas cristalográficas, podemos observar que a amostra é Hematita, com outras espécies. O pico mais intenso se alcança a um ângulo de  $27^\circ$ , que corresponde ao do Quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), e outros picos menores a hematita e epidota respectivamente (figura 11).

Comparando os espectros da hematita do Paraguai (figura 11) e da amostra sintética (figura 12) podemos observar que os picos da hematita estão nas mesmas posições e com intensidades relativas muito próximas. Aqui podemos ver que os picos da hematita (figura 12) coincidem com os da amostra (figura 11) em os seguintes ângulos:  $24^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $35,5^\circ$ ,  $39,5^\circ$ ,  $41^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $49,5^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $58^\circ$ ,  $62,5^\circ$ ,  $64^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $72^\circ$ ,  $75,5^\circ$ ,  $81^\circ$ ,  $83^\circ$ ,  $85^\circ$  e  $89,5^\circ$  respectivamente.

**Figura 12** – Espectro de DRX da hematita sintética à temperatura ambiente.



Fonte: o próprio autor

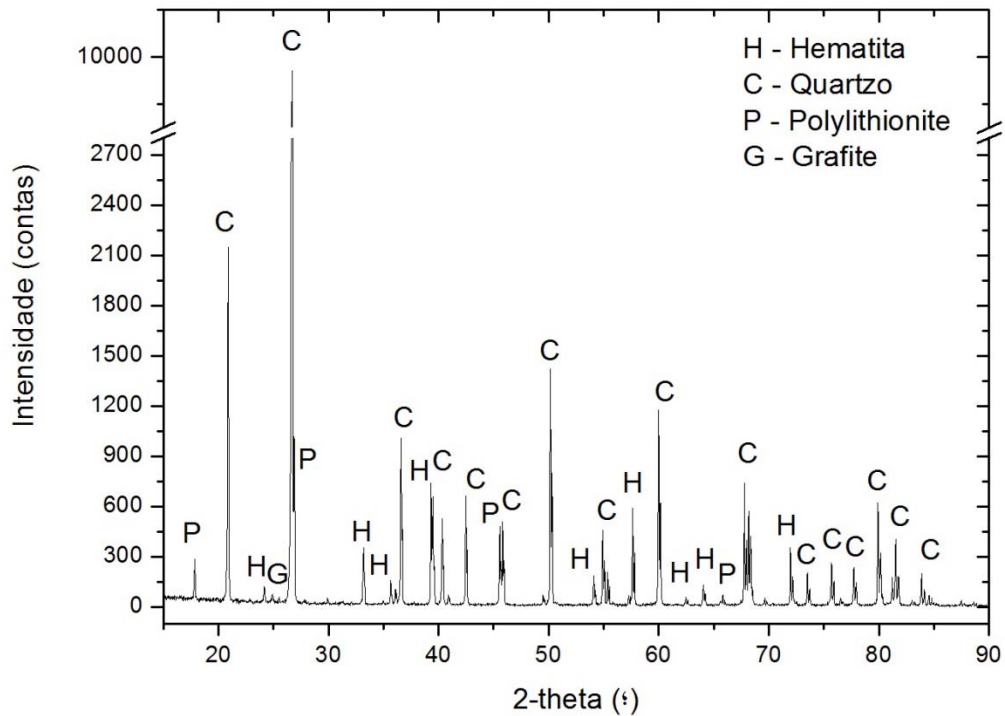
Na tabela 3 podemos ver os padrões encontrados nas análises de DRX da hematita natural de Paraguai.

**Tabela 3** – Padrões encontrados no estudo de DRX da amostra hematita natural de Paraguai

Ref. Código	Nome do Composto	Identificação	Porcentagem na amostra	Fórmula química
01-087-1164	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 82902	26,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
01-086-1630	Quartzo	Si O <sub>2</sub> 27826	23,0	Si O <sub>2</sub>
01-078-2440	Epidota	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2.16</sub> Fe <sub>0.84</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub>	50,7	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Fe Si <sub>3</sub> O <sub>13</sub> H

Fonte: o próprio autor

**Figura 13** – Espectro de DRX da hematita de MINEROPAR à temperatura ambiente.



Fonte: o próprio autor

Na figura 13 podemos ver o espectro de DRX da amostra hematita de MINEROPAR S.A os picos mais intensos correspondem ao quartzo e os picos menos intensos à hematita, polyolithionite e grafite respectivamente.

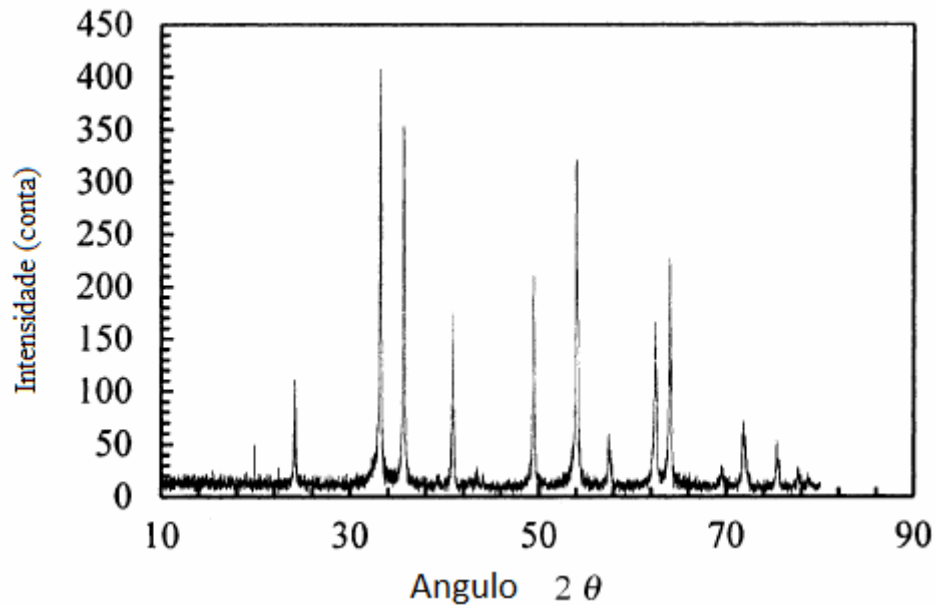
Na tabela 4 podemos ver os padrões encontrados nas análises de DRX da hematita naturais da MINEROPAR S.A.

**Tabela 4** – Padrões encontrados no estudo de DRX da amostra hematita naturais da MINEROPAR S.A.

Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra	Fórmula química
01-086-1630	Quartz low	Si O2_201354	89,2	Si O2
01-087-1164	Hematite	Fe2 O3_82902	7,2	Fe2 O3
00-042-1399	Polyolithionite-1\ITM\RG, ferroan	Polyolithionite_10401	1,5	K ( Al Fe Li ) ( Si3 Al ) O10 ( O H ) F
01-074-2329	Graphite nitrate	C 28418	2,1	C

GUSKOS et al. (2002) (figura 14) mostra também espectros de Raios X de uma amostra sintética de hematita à temperatura ambiente, aqui podemos observar que os picos de hematita coincidem com os da hematita do Paraguai (figura 11) nos seguintes ângulos: 24°, 33°, 35,5°, 41°, 49°, 54°, 58°, 62,5° e 64° respectivamente.

**Figura 14** – Espectro de DRX da hematita sintética à temperatura ambiente.



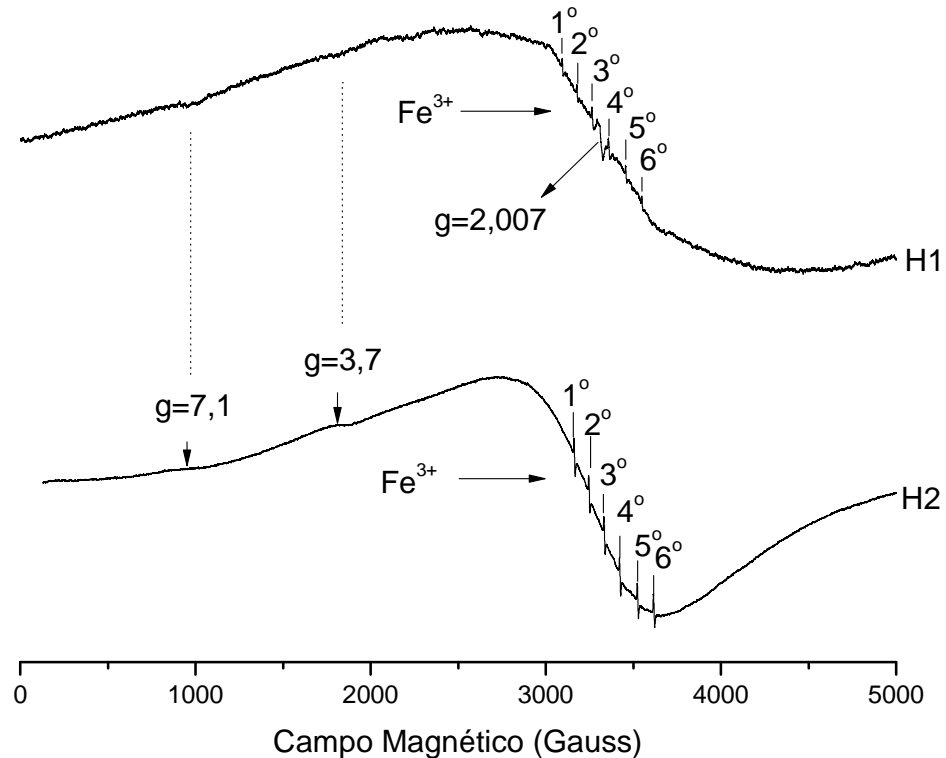
**Fonte:** GUSKOS (2002)

CUMMINS et al. (2013) apresentam em seu espectro da amostra de hematita sintética, valores que coincidem com os de nossa amostra nos seguintes ângulos: 33°, 35,5°, 41° e 49° respectivamente.

## 5.2 SINAL DE RPE A TEMPERATURA AMBIENTE.

O mineral de Hematita tem um comportamento ferromagnético fraco à temperatura ambiente, e por esse motivo que apresenta sinal de RPE.

**Figura 15** – Espectro de RPE das amostras de hematita de Paraguai (H1) e MINEROPAR (H2) a temperatura ambiente.



Fonte: o próprio autor

Na figura 15, encontram-se os espectros de RPE das amostras de hematita de Paraguai (H1) e MINEROPAR (H2) à temperatura ambiente, os quais apresentam uma linha característica de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g \approx 2$  e com largura de linha para a amostra de H1,  $\Delta H_{pp} = 1819$  Gauss e a amostra de H2,  $\Delta H_{pp} = 905$  Gauss respectivamente. Em ambos os espectros aparecem às seis linhas do íon  $\text{Mn}^{2+}$  do marcador do campo magnético ( $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ ).

Um sinal de RPE de baixa intensidade aparece na linha de H1 (figura 15) entre a terceira e quarta linha do padrão de  $\text{Mn}^{2+}$ , com  $g = 2,007 \pm 0,001$ , e largura de linha  $\Delta H_{pp} = 27$  Gauss. Outros sinais de ressonância de baixa intensidade aparecem em  $g = 3,7 \pm 0,1$  y  $g = 7,1 \pm 0,1$ .

Segundo LOMBARDI et al. (2006); BALENA et al. (2011); GUSKOS et al. (2002) estas linhas de  $g \approx 2$ , se referem ao dominante concentração dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$ . Estas podem ser atribuídas aos óxidos e oxihidróxidos de ferro trivalente, separados ou combinados na superfície.

O sinal de ressonância em  $g = 2,007 \pm 0,001$  se ha atribuído a um centro de  $E'$ . Este centro está relacionado com defeitos paramagnético induzidos pela radiação natural

no quartzo (BENSIMON et al. 2000; PAN; NILGES; MASHKOVTSSET, 2009; STESMAS; CLEMER; AFANAS, 2008; MUKHOPADHYAY et al. 2005).

As amostras H1 e H2 (figura 15) apresentam linhas de RPE pouco intensas em  $g = 3,7$ , que são atribuídos a presença de  $Fe^{3+}$  no quartzo (SIQUEIRA et al. 2011).

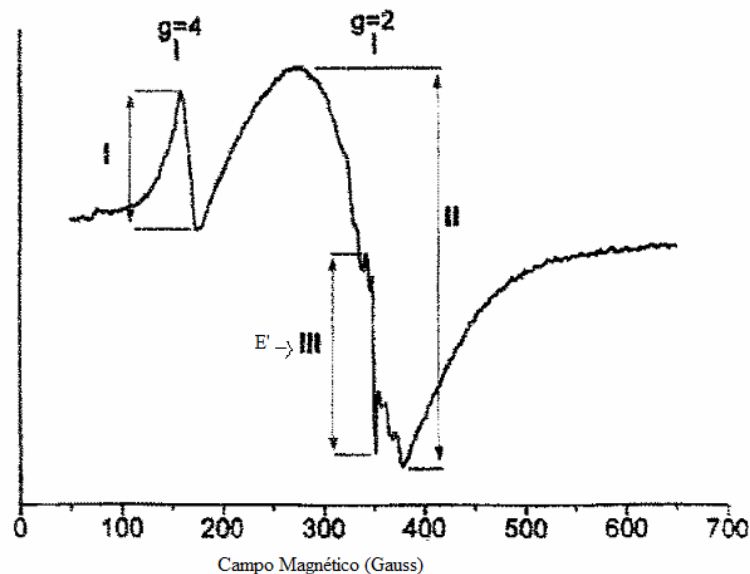
Na figura 16, BENSIMON et al. (2000) mostra os centros de defeitos em: sinal I em  $g = 4$ , atribuído a espécie  $Fe^{3+}$  em um entorno ortorrômbica; o sinal II em  $g = 2$  muito amplo, é devido aos óxidos de ferro; o sinal III em  $g = 2,007 \pm 0,001$  é atribuído a um centro  $E'$  de defeitos de radiação.

SREEKANTH et al. (2006) atribuem o valor de ressonância de  $g = 2,02$  aos íons de  $Fe^{3+}$  acoplados pela interação de intercambio. Também, a partir da variação da temperatura se observa em seus espectros que a intensidade das linhas diminuiu ao aumentar a temperatura, e largura de linhas se encontraram independentes da temperatura.

Segundo ARDELEAN et al. (2001) as linhas de absorção em  $g \approx 2,0$  se devem a isolada  $Fe^{3+}$  em umas unidades estruturais ligeiramente distorcidas em amostras com baixo contendo de  $Fe_2O_3$ .

A linha espectral de ressonância em  $g \approx 7$  pode corresponder ao íon  $Fe^{3+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal (SIQUEIRA, 2008).

**Figura 16** – Espectro de RPE em banda X de argila cozida à temperatura ambiente.



Fonte: BENSIMON (2000)

### 5.3 SINAL DE RPE EM BAIXA TEMPERATURA (77 K)

A figura 17 apresenta uma mistura de sinais de ressonância das amostras de hematita de Paraguai (H1), hematita de MINEROPAR (H2) e hematita sintética (H3), obtidas em baixa temperatura (77 K). Estas apresentam uma linha característica de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g \approx 2$ . Também as amostras (H1 e H2) apresentam sinal de ressonância pouco intenso em  $g = 2,006 \pm 0,001$  e  $g = 2,011 \pm 0,001$  (entre a terça e quarta linha do padrão  $\text{Mn}^{2+}$ ) respectivamente. As seis linhas do padrão de  $\text{Mn}^{2+}$  também são mostrados nos espectros.

O sinal de ressonância em  $g = 2,006 \pm 0,001$  em H1 (figura 17) se ha atribuído a um centro de  $E'$ . Este centro está relacionado com defeitos paramagnético induzidos pela radiação natural no quartzo (BENSIMON et al. 2000; PAN; NILGES; MASHKOVTSSET, 2009; STESMAS; CLEMER; AFANAS, 2008; MUKHOPADHYAY et al. 2005).

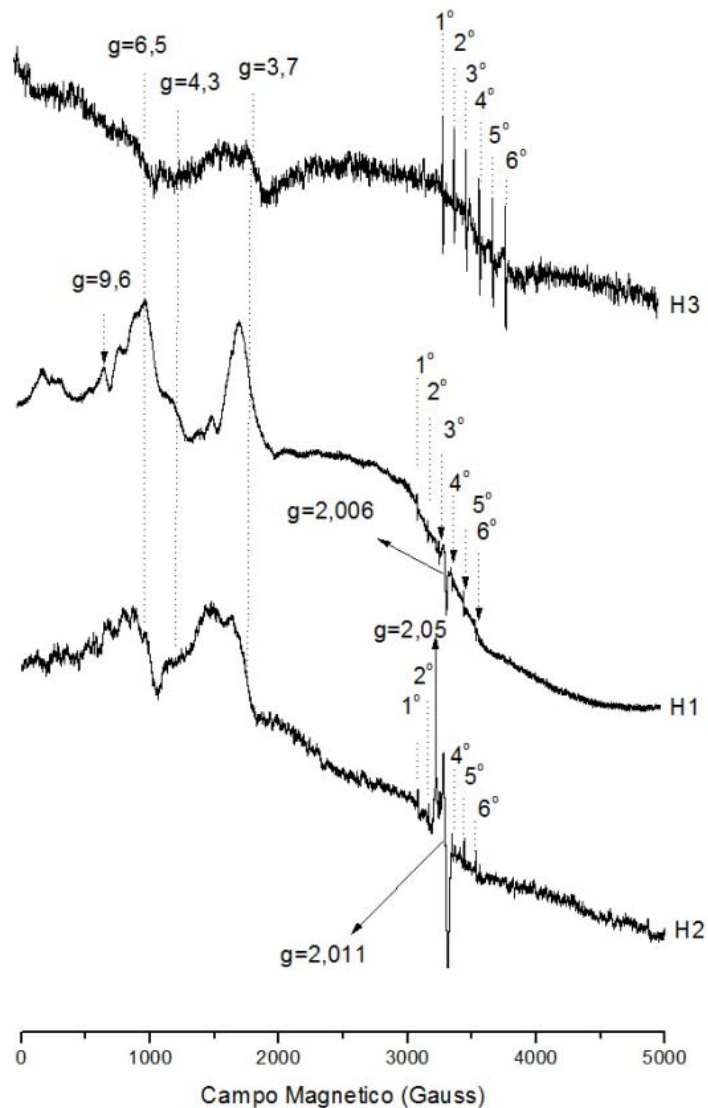
Na amostra H2 foram encontrados valores de  $g = 2,05$  e  $g = 2,011$  (figura 17), que não foram evidenciados no espectro de H2 a temperatura ambiente (figura 15). O aumento da intensidade do sinal da amostra H2 em  $g = 2,011$  é atribuído à presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em quartzo; isto se pode explicar já que esta amostra apresenta 89,2% de quartzo segundo o resultado de DRX apresentado (tabela 4).

Também são mostrados em H1 valores de  $g = 9,6$ ,  $g = 6$ ,  $g = 4,3$ ,  $g = 3,7$ ; e em H2 valores de  $g = 6$ ,  $g = 4,3$  e  $g = 3,7$ ; e em H3 valores de  $g = 6$ ,  $g = 4,3$  e  $g = 3,7$  respectivamente (figura 17).

Os sinais de baixa intensidade em  $g = 4,3$  são atribuídos a íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria com distorção rômbrica (SIQUEIRA et al. 2011).

As linhas de RPE em  $g = 4,3$  que aparecem no espectro de algumas amostras de solo são atribuídas a substituição isomorfa de  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$  dentro da estrutura cristalina dos minerais (SILVA, 2001).

**Figura 17** – Espectro de RPE das amostras de hematita de Paraguai (H1), MINEROPAR (H2) e hematita sintética (H3) a 77 K.



Fonte: o próprio autor

Nas amostras de grãos de tamanho 0,71-1,00 mm de cor clara foi detectado uma sinal de RPE em  $g = 6$ , este foi atribuído ao  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal (SIQUEIRA et al. 2011).

As amostras H1 e H2 (figura 16) apresentam linhas de RPE em  $g = 3,7$  que são atribuídos a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em quartzo (SIQUEIRA et at. 2011).

As linhas de RPE em  $g = 3,7$  e  $g = 6$  que aparecem na amostra H3 (figura 17) são devidas ao recipiente térmico (dewar), já que o mesmo foi feita de quartzo.

Segundo (figura 17) a linha em  $g = 4,3$  se acompanha da característica em  $g = 9,6 \pm 0,1$  (H1) que tem uma evolução similar e tem origem no mesmo entorno iônico. Devido à anisotropia da linha em  $g \approx 9,7$  é muito menos intensa e no se resolve. Portanto, os

íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios de simetria rômica parecem ter uma importante contribuição na absorção, resultando nos espectros, linhas em  $g \approx 4,3$ . Há um intervalo relativamente estreito da concentração de (mol%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) onde estas unidades estruturais que implicam íons  $\text{Fe}^{3+}$  se podem revelar como configurações distintas e independentes (ARDELEAN et al. 2001).

#### 5.4 SINAL DE RPE COM DIMINUIÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DE HEMATITA DE PARAGUAI.

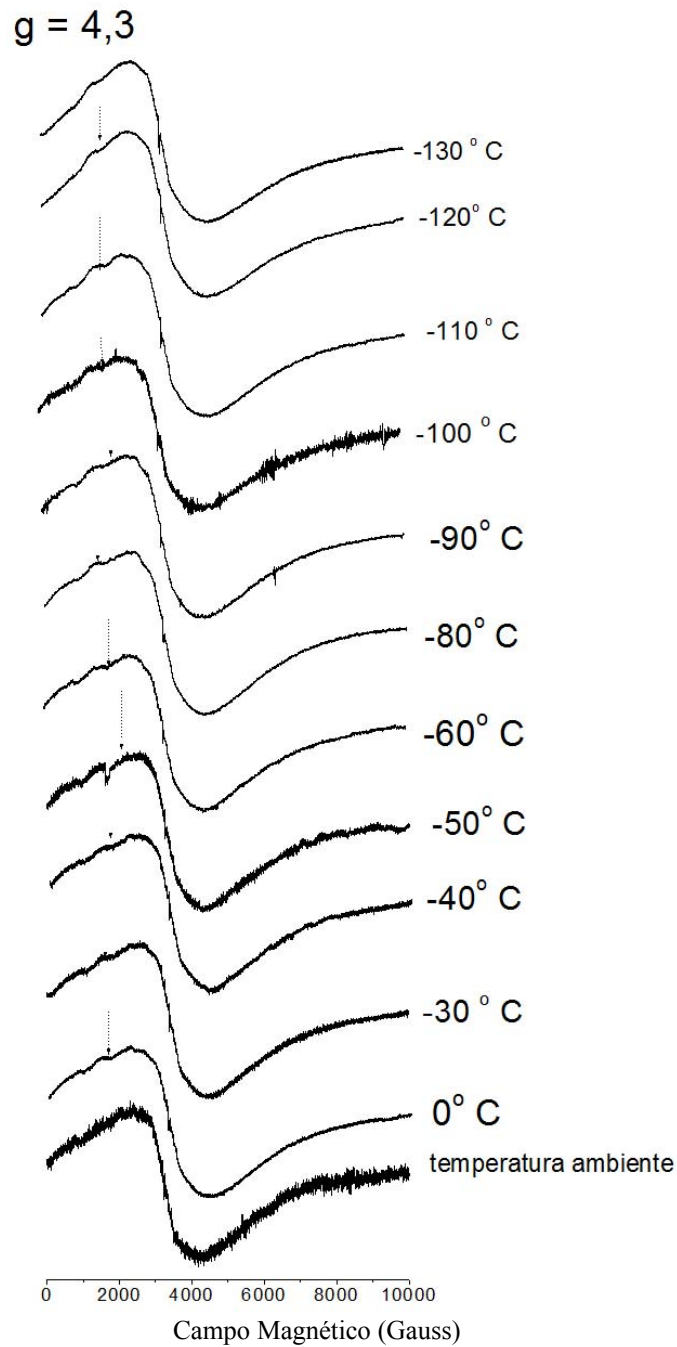
Na figura 18 se mostram os espectros de RPE das amostras de hematita de Paraguai com a diminuição da temperatura, desde a temperatura ambiente até  $-130^\circ \text{C}$  os quais apresentam uma linha característica de  $\text{Fe}^{3+}$  em  $g \approx 2$ , todos os espectros tem largura de linha  $\Delta H_{pp} > 1819$  Gauss.

O sinal de ressonância intensa em  $g \approx 2$  pode ser atribuído a grande concentração de óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (BALENA et al. 2011).

O sinal pouco intenso em  $g \approx 4,3$  (figura 16) é atribuído a íons de  $\text{Fe}^{3+}$  com simetria com distorção rômica (SIQUEIRA et al. 2011).

E importante ressaltar que entre os intervalos de  $-10^\circ \text{C}$  a  $-20^\circ \text{C}$  (253 K – 263 K) não é possível medir, não há sinal no espectrômetro de RPE. Esta falta de sinal pode ser devido a que os spins se acoplam antiferromagneticamente, como resultado os spins se cancelam com os pares, e assim não há nenhuma diferença de população de spins entre os níveis de energia (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

**Figura 18** – Espectro de RPE das amostras de hematita de Paraguai com a diminuição da temperatura.



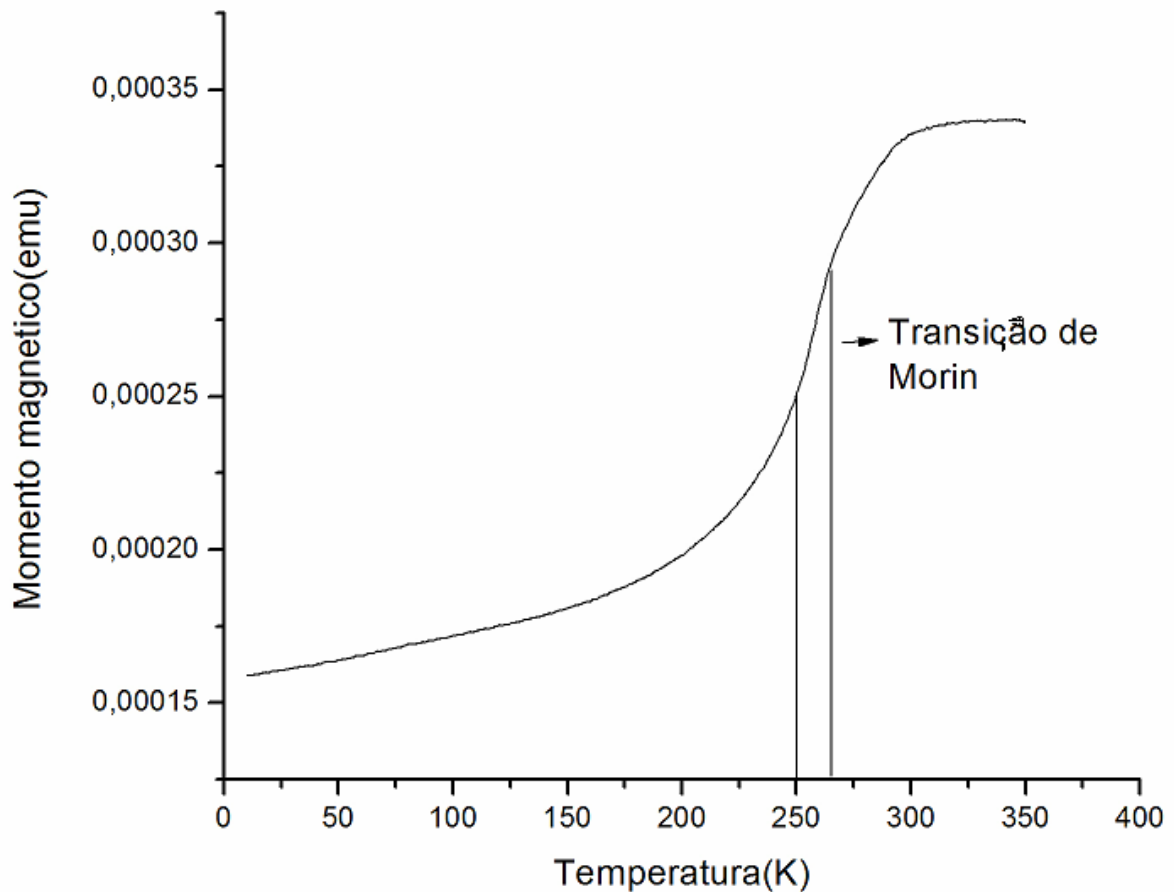
Fonte: o próprio autor

### 5.5 Análises Magnéticas

Os dados obtidos da magnetização da amostra de hematita natural de Paraguai são representados na Figura 19. A magnetização é estudada em função da temperatura ( $M$  vs  $T$ ) e aplicando um campo magnético externo, obtidas em protocolos ZFC. Após do resfriamento a 10 K, um campo magnético externo é aplicada e a magnetização da

amostra é registrada durante o aquecimento. A magnetização em função da temperatura mostra uma transição no intervalo de 250 - 260 K, que é conhecido como transição de Morin ( $T_M$ ) (Figura 19).

**Figura 19** – Magnetização em função da temperatura da amostra do mineral hematita de Paraguai, em ZFC e á 1 kOe.



Fonte: o próprio autor

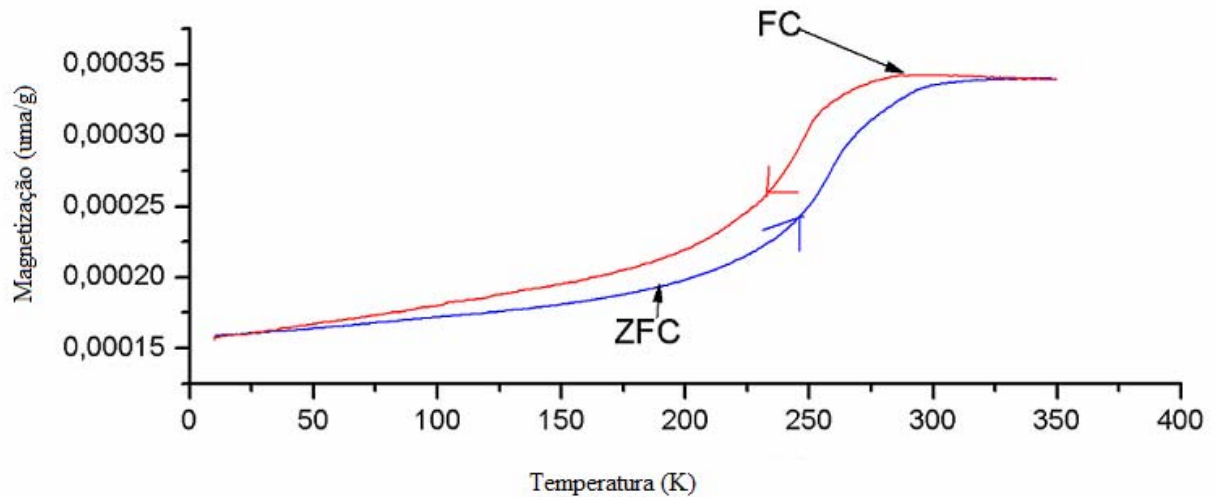
A transição de Morin tem sido explicada com base na concorrência de dois tipos de anisotropia. A anisotropia de íon único provocada pela o acoplamento de spin-orbita que tende a fazer a rotação se alinham ao longo do eixo (111), e a anisotropia de dipolo magnético o giro alinhe em plano (111) (GUPTA et al. 2011).

A transição de Morin é derivado do máximo da  $dM/dt$  da curva. Veja-se também que a transição de Morin depende do campo magnético externo aplicado (GUPTA et al. 2011).

Na figura 19 podemos observar como a magnetização vai aumentando a medida que a temperatura aumenta (os spins se alinham ao campo magnético externo

aplicado). Também podemos observar que a magnetização alcança seu ponto máximo a  $T_B \approx 300$  K, o qual é chamado temperatura de bloqueio.

**Figura 20** – Curva de histereses Magnetização em função da temperatura em protocolos ZFC e FC.



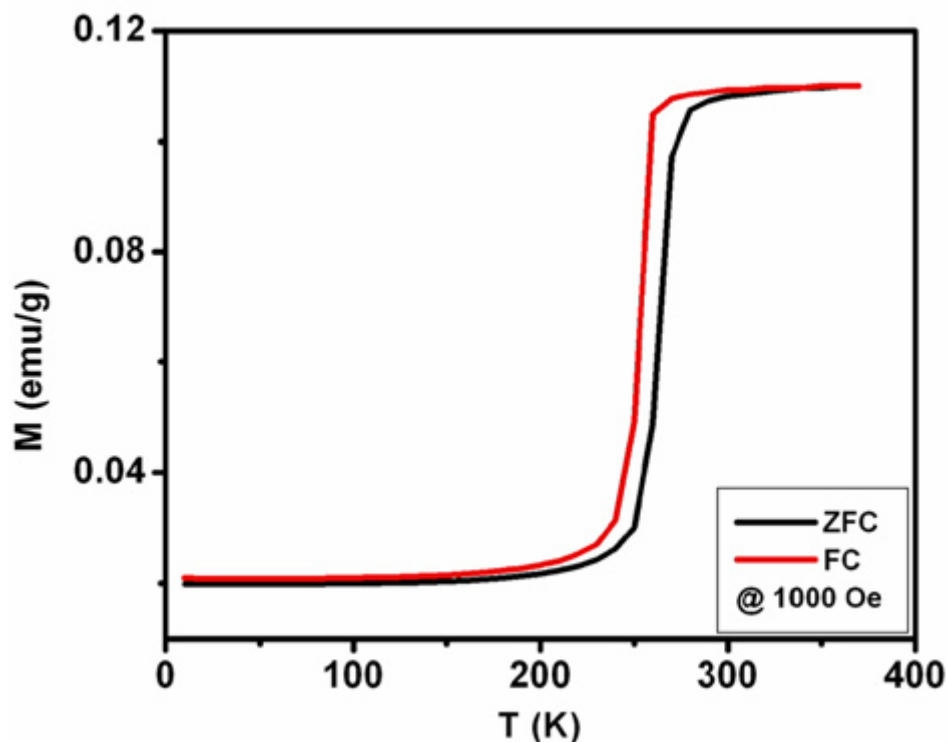
Fonte: o próprio autor

Após do resfriamento a 10 K, um campo magnético externo é aplicada e a magnetização da amostra e registrada durante aquecimento (em vermelha figura 20). Para a medição da FC, a magnetização é gravada enquanto resfriada da amostra sob um campo externo aplicado (em azul figura 20).

Em azul observa-se a curva com o aumento da temperatura ZFC e curva vermelha observado com a diminuição da temperatura FC (Figura 20); aqui também se observa a curva de histereses formada. Em baixa temperatura tem um comportamento Curie que sugere a presença de impurezas paramagnéticas isoladas.

Segundo KITTEL (1978) quando uns campos magnéticos externos e aplicados a um material ferromagnético observaram o conhecido efeito de histereses, o seja a magnetização no via a zero quando o campo externo e removido.

**Figura 21** – Gráfico da magnetização em função da temperatura para óxido de ferro a 1000 Oe.



Fonte: GUPTA (2011)

A magnetização versus temperatura mostra uma transição em 260,1 K (figura 21), que é conhecido como a transição de Morin ( $T_M$ ). Observou-se que a transição de Morin depende em medições ZFC-ZF (figura 21); e pelo baixo campo magnético aplicado, as curvas ZFC-FC sobrepõem cada a outra a baixa temperatura e separadas uns dos outros em alta temperatura. A sobreposição das curvas ZFC-FC em temperatura mais alta está relacionada com o comportamento superparamagnético do óxido de ferro (GUPTA et al. 2011).

É bem conhecido que a seguir a transição de Morin, a rotação é orientada em direções antiparalela ao longo do eixo  $c$ , e mostra propriedade antiferromagnética, enquanto acima de transição de Morin, o spin apresenta uma ligeira inclinação e ferromagnetismo fraco é observado. A inversão de spin surge por efeito da interação dos termos anisotrópicos magnéticos que concorrem, um de natureza de íon único e favorecendo o alinhamento dos momentos ao longo do eixo  $c$ , e outro de natureza dipolar e favorecendo o alinhamento no plano basal. O estado superposto na curva (figura 21) abaixo  $T_M$  e curvas separadas em alta temperatura acima  $T_M$  são as características de antiferromagnetismo e fraco ferromagnetismo respectivamente. (GUPTA et al. 2011).

## CONCLUSÃO

Analisando a amostra do mineral hematita de Paraguai por RPE, esta apresenta linhas de absorção em  $g \approx 2$  que foi atribuído a grande concentração de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  possivelmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O sinal existente de RPE em temperatura ambiente foi atribuído ao efeito fraco ferromagnético. Os valores de  $g = 2,007 \pm 0,001$  foram atribuídos a um centro de defeito  $E'$ , induzidos pela radiação natural no quartzo. Os valores de  $g = 3,7$  foram atribuídos a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em quartzo. Os valores de  $g = 4,3$  foram atribuídos a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria com distorção rômica. Os valores de  $g = 7,1$  foram atribuídos a íons  $\text{Fe}^{3+}$  em simetria octaédrica com distorção tetragonal.

A falta de sinal de RPE no intervalo de 253-263K se lê atribui a transição magnética que sofre a amostra ao passar do estado fraco ferromagnética ao estado antiferromagnético chamado transição de Morin.

Analisando a amostra do mineral de Paraguai por DRX, comprovamos que se trata de um mineral contendo hematita, quartzo e epidota.

Com as análises de magnetometria VSM da amostra do mineral hematita de Paraguai, se observam no intervalo de 250-260K uma transição de Morin histerética e dependente do campo de resfriamento. Um comportamento Curie na amostra sugere a presença de impurezas paramagnéticas isoladas.

## REFERÊNCIAS

- ABRAGHAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions**. Oxford: Clarendon Press, 1970.
- ARDELEAN, I.; PETEANU, M.; SIMON, V.; CIORCAS, F.; IONCU, V. Structural investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TeO<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SrO glasses by EPR. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 947-949, 2001.
- BALENA, S.P.; MESSERSCHMIDT, J.; TOMAZONI, J. C.; GUIMARÃES, E.; PEREIRA, B. F.; PONZONI, F.J.; BLUM, W. E. H.; MANGRICH, A. S. Use of Fe<sup>3+</sup> Ion Probe to Study Intensively Weathered Soils utilizing Electron Paramagnetic Resonance and Optical Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Brazil, v. 22, n. 9, p. 1788-1794, 2011.
- BARBANA, V. M. **Caracterização de espécies paramagnéticas em sementes por ressonância paramagnética eletrônica**. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina.
- BENSIMON, Y.; DEROIDE, B.; DIJOUX, F.; MARTINEAU, M. Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 1623-1632, 2000.
- CARBONE, C.; DI BENEDETTO, F.; MARESCOTTI, P.; SAGREGORIO, C.; SORACE, L.; LIMA, N.; ROMANELLI, M.; LUCCHETTI, G.; CIPRIANI, C. Natural ferrous oxide and – oxyhydroxide nanoparticles: an EPR and SQUID Investigation. **Mineralogy and Petrology**, v. 85, p. 19-32, 2005.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2<sup>nd</sup> Edition, Darmstadt: Wiley-VCH, 2003, 664p.
- CRANGLE, J. **Solid State Magnetism**. Edward Arnold, London, 1991.
- CUBAS, N.; GARCETE, A.; MEINHOLD, K. D.; FIGUEREDO, L.; BENITEZ, J.C.; GONZÁLEZ, M. E.; BURGATH, K.; HÖHNDORF, A. **Mapa Geológico de la República de Paraguay**. Hoja Villa Florida 5468. Texto Explicativo. Dirección de Recursos Minerales (MOPC). Instituto Federal de Geociencias y Recursos Naturales (BGR). Asunción, 1998, 74p. Disponível em: <[http://www.geologiadelparaguay.com.py/Villa\\_Florida.pdf](http://www.geologiadelparaguay.com.py/Villa_Florida.pdf)>. Acesso em: 10 jul. 2014.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S. R. **Elements of X- Ray Diffraction**. Terceira edição. Prentice Hall, 2001.
- CUMMINS, D.R.; RUSSELL, H. B.; JASINSKI, J. B.; MENON, M.; SUNKARA, M. K. Iron Sulfide (FeS) Nanotubes Using Sulfurization of Hematite Nanowires. **Nano Letters**, v. 13, p. 2423-2430, 2013.
- DREES, L. R.; ULERY, A. L. **Methods for Soil Analysis**, part 5- Mineralogical methods. SA book series 5, Madison, Wisconsin, USA, 2008.

ECKEL, E.B. **Geology and Mineral Resources of Paraguay – A Reconnaissance**. 1959. Disponível em: <<http://www.geologiadelparaguay.com.py/Eckel-1959.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Cuántica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas**. 18ª Edição, Editora Campus, 1979, 928 p.

GUPTA, R.K.; GHOSH, K.; DONG, L.; KAHOL, P.K. Structural and magnetic properties of nanostructures iron oxide. **Physica e low dimensional System & Nanostructures**, v. 43, p. 1095-1098, 2011.

GUSKOS, N.; PAPADOPOULOS, G. J.; LIKODIMOS, V.; PATAPIS, S.; YARMIS, D.; PRZEPIERA, A.; 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.

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

JEOL. **Intruccion Manual**. Japán, (1975), 64 p.

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

LOMBARDI, K.; 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.

MAPAS PARAGUAY. Disponível em: [http://mapasparaguay.com/caapucu\\_paraguari.html](http://mapasparaguay.com/caapucu_paraguari.html). Acesso em 11. Jul. 2014.

**MINERALOGY DATABASE. Hematite mineral data**. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/hematite.shtml>>. Acesso em 4. jun. 2014.

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

MUKHOPADHYAY, S.; SUSHKO, P. V.; MASHKOV, V. A.; SHLUGER, A.L. Spectroscopic features of dimer and dangling bond E' centres in amorphous silica. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 1311-1318, 2005.

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

PAN, Y.; NILGES, M. J.; MASHKOVTSSEV, R. I. Radiation-induced defects in quartz: a multifrequency EPR study and DFT modelling of new peroxy radicals. **Mineralogical Magazine**, v. 77, p. 519-535, 2009.

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.

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

SILVA, L. **Estruturas Químicas dos Ácidos Húmicos de Sedimentos de Mangue e o Nível de Poluição ambiental**. 2001.66 f. Dissertação (Mestrado em Inorgânica). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

SIQUEIRA, R. E. **Ressonância Paramagnética Eletrônica no estudo do solo da região de Araucária-PR**. 2008.84 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

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.

SREEKANTH CHAKRADHAR, R. P.; YASODA, B.; LAKSHMANA RAO, J.; GOPAL, N. O. Mixed alkali effect in Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and EPR and optical absorption study. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 1646-1656, 2006.

STESMANS, A.; CLÉMER, K.; AFANAS'EV, V. V. Primary <sup>29</sup>Si hyperfine structure of E' centers in nm-sized silica: Probing the microscopic network structure. **Physical Review B, Condensed matter and materials physics**, v. 77, 094130, p. 1-9, 2008.

VUGMAN, N. V., HERBST, M. H. **Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear: Introdução á 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.

YOGI, A.; VARSHNEY, D. **Cu doping of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub>)**: Effect on the structural and magnetic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. v. 21, p. 38-44, 2014.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

## Descrição geológica da Mina López

O lugar de afloramento, geologicamente se chama “Suíte Magmática Caapucú” e foi datada como de  $(531\pm 5 \text{ Ma})$ , pelo método Rb-Sr, o qual corresponde ao Paleozoico Inferior, ou Eocámbrico (ECKEL, 1959).

As rochas da Suíte Magmática Caapucú não estão afetadas por metamorfismo regional e pliegamiento, pero processos autometamórficos e hidrotermales alteraram em partes as rochas especialmente na vizinhança das falhas ou em zonas cataclásticas que formaram mineralizações de pirofilita, sulfuro e óxidos de ferro (ECKEL, 1959).

A Suíte Magmática Caapucú em uma fase post-tectónica ao final do Ciclo Brasileiro intrujo ao Complexo Rio Tebicuary e ao Grupo Paso Pindó, reunindo rochas magmáticas constituídas principalmente por granitos, pórfidos de granito/riolita e riolitas do Proterozoico Superior a Eocámbrico  $(531\pm 5 \text{ Ma})$ , pelo método Rb-Sr (ECKEL, 1959).

As características tectónicas da Suíte Magmática de Caapucú reflexa ausência de pregamentos durante o Ciclo Brasileiro. Por outro lado, estas rochas magmáticas depois de sua consolidação ha sofrido uma tectónica de distensão e cisalhamento, cuja atividade já se havia iniciado no Câmbrico estendendo-se até o Terciário. Sendo estas responsáveis da formação de falhas normais e zonas cataclásticas com alteração hidrotermal em rochas efusivas, como também alocação de basalto (Mesozoico) em forma de diques (ECKEL, 1959).

## ANEXO B

### Preparação da hematita sintética

A hematita foi sintetizada a partir da mistura de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{HNO}_3$  ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) em recipiente de vidro com capacidade de 2L. Será aquecido a  $98^\circ\text{C}$ , em seguida será adicionado 16,6 g de nitrato férrico, com vigorosa agitação até completa homogeneização. A mistura deverá ser recolocada sobre aquecimento e deixada durante sete dias. O precipitado formado será filtrado e lavado com água ultra pura e então liofilizado (SCHWERTMANN; CORNELL, 1991).