



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

DANIEL FARINHA VALEZI

**TRANSIÇÃO MAGNÉTICA DO MINERAL GOETHITA POR  
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

---

Londrina  
2013

DANIEL FARINHA VALEZI

**TRANSIÇÃO MAGNÉTICA DO MINERAL GOETHITA POR  
RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

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  
2013

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

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

V168t Valezi, Daniel Farinha.

Transição magnética do mineral goethita por ressonância paramagnética eletrônica/  
Daniel Farinha Valezi. – Londrina, 2013.  
88 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro  
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

Inclui bibliografia.

1. RPE – Teses. 2. Antiferromagnetismo – Teses. 3. Paramagnetismo –  
Temperatura de Néel– Teses. 4. Simulação de espectros – 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

DANIEL FARINHA VALEZI

# TRANSIÇÃO MAGNÉTICA DO MINERAL GOETHITA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

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

## BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro  
Universidade Estadual de Londrina



---

Prof. Dra. Marilene Turini Piccinato  
Universidade Estadual de Londrina



---

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior  
Universidade Estadual de Maringá

Londrina, 12 de março de 2013.

***À Deus, aos meus pais Natal e Cássia, por  
me darem a oportunidade de chegar até  
aqui, sempre me incentivando.***

***Aos meus familiares que sempre me  
apoiaram, em especial minha vó Dulce,  
meu tio Berto e minha irmã Camila.***

***Ao pessoal do TDS, pela amizade, horas  
incontáveis de Video Game, Rock n' Roll e  
cerveja barata juntos.***

***À Lalah por ter me aguentado até agora,  
sempre me incentivado e dando força.***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pela orientação, disponibilidade e amizade.

À Marilene T. Piccinato pela ajuda com o programa de simulação de espectros.

À Cristine E. A. Carneiro pela síntese de amostras e ajuda nas discussões.

Ao Prof. Dr. José P. P. Pinese por ter nos fornecido amostras naturais de goethita.

Ao Paulo Rogério Silva, Luís Henrique Amorin e todo o pessoal do Laboratório de Filmes Finos e Materiais e do Laboratório de Difração de Raios X, pela ajuda com alguns experimentos complementares.

Aos colegas de curso e colegas do LAFLURPE.

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

VALEZI, Daniel F. **Transição magnética do mineral goethita por ressonância paramagnética eletrônica**. 2013. 88f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

Foram caracterizadas por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) amostras sintética e natural do mineral Goethita, com o principal intuito de estudar a transição magnética, do estado antiferromagnético para o estado paramagnético, que esse mineral sofre ao alcançar certa temperatura crítica (temperatura de Néel). Apesar de não ser esperado sinal de RPE em amostras de Goethita na temperatura ambiente, devido ao seu arranjo antiferromagnético, foram observadas linhas de ressonância, de baixa intensidade nesta temperatura. Esse comportamento foi atribuído à existência de um fraco ferromagnetismo. Com o aumento da temperatura, acima de 348K para a amostra natural e 351K para a sintética, o espectro da Goethita passou a apresentar uma nova linha de RPE, que cresce em intensidade até se estabilizar em 440K. O surgimento dessa linha de ressonância foi atribuído à transição magnética que o mineral Goethita sofreu com o aumento da temperatura, além da temperatura de Néel, do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. A transição magnética não ocorreu em uma determinada temperatura, esse fato foi atribuído a não homogeneidade das amostras, em fatores como tamanho de partícula e concentração de vacâncias. Foram realizadas pela primeira vez, as simulações das linhas de RPE do mineral Goethita devida ao estado paramagnético, acima da temperatura de Néel, assim como a variação da intensidade desse sinal com o aumento da temperatura.

**Palavras-chave:** RPE. Antiferromagnetismo. Paramagnetismo. Temperatura de Néel. Simulação de espectros.

VALEZI, Daniel F. **Magnetic transition of the mineral goethite by electron paramagnetic resonance**. 2013. 88f. Master's Degree Paper (Physics Post-graduation) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

### **ABSTRACT**

Synthetic and natural samples of the mineral Goethite were characterized by EPR, with the main objective of studying the magnetic transition from the antiferromagnetic state to the paramagnetic state that this mineral undergoes upon reaching a certain critical temperature (Néel temperature). Although it will be not expected EPR signal in Goethite samples, due to its antiferromagnetic arrangement, the resonance lines were observed at room temperature. This behavior was attributed to the existence of a weak ferromagnetism. Increasing the temperature above 348K for the natural sample, and 351K for the synthetic sample, Goethite spectrum started to present a new line of RPE, which grows in intensity until it stabilizes at 440K. The appearance of this resonance line was attributed to the magnetic transition that the mineral Goethite suffered with the increase in temperature beyond the Néel temperature, from the antiferromagnetic to the paramagnetic state. The magnetic transition did not occur at a certain temperature, this fact was attributed to inhomogeneity of the samples in factors such as particle size and vacancy concentration. Were performed, for the first time, the simulations of the EPR lines of the mineral Goethite due to the paramagnetic state, above the Néel temperature, as well as, the variation of signal intensity with increasing temperature.

**Keywords:** EPR. Antiferromagnetism. Paramagnetism. Néel Temperature. Spectra simulation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** - O momento angular orbital  $L$  e o momento de dipolo magnético orbital  $\mu_l$  de um elétron  $-e$  que se move numa órbita de Bohr. O campo magnético  $B$  produzido pela carga que circula aparece indicado pelas linhas curvas. O dipolo magnético fictício que produziria um campo idêntico, longe da órbita, aparece indicado por seus pólos N e S..... 14
- Figura 2** - O momento angular orbital total  $L'$  e o momento angular de spin total  $S'$  acoplam-se formando o momento angular total  $J'$  de um átomo típico. O momento de dipolo magnético orbital total  $\mu_l'$  e o momento de dipolo magnético de spin total  $\mu_s'$  acoplam-se da mesma forma formando o momento de dipolo magnético total  $\mu'$ . Como as constantes de proporcionalidade entre  $L'$  e  $\mu_l'$  é a metade da constante de proporcionalidade entre  $S'$  e  $\mu_s'$ , o momento de dipolo total não será exatamente antiparalelo a  $J'$ ..... 22
- Figura 3** - Um elétron de um material magnético submetido a um campo magnético externo..... 26
- Figura 4** - Curva de magnetização  $M$  contra a indução magnética  $B$  numa substância paramagnética, para duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2 = 3T_1$ ..... 32
- Figura 5** - Magnetização espontânea  $M_S$  contra temperatura  $T$  num material ferromagnético.  $T_C$  é a temperatura de Curie ferromagnética ..... 34
- Figura 6** - Representação dos momentos de dipolo magnético orientados pela interação de troca no caso de: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo..... 37

<b>Figura 7 -</b>	Energia de separação de um elétron desemparelhado em um campo magnético (Efeito Zeeman). (a) Orientação aleatória dos spins se 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.....	39
<b>Figura 8 -</b>	Esquema mostrando (a) Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético $H$ (b) a forma da linha de absorção de energia do campo de micro-ondas (c) a derivada da linha de absorção .....	42
<b>Figura 9 -</b>	Formas de linha: Gaussiana e Lorentziana .....	46
<b>Figura 10 -</b>	“Esquema simplificado” de um Espectrômetro de RPE.....	47
<b>Figura 11 -</b>	Esquema de um espectrômetro de RPE típico .....	51
<b>Figura 12 -</b>	Espectrômetro de RPE JEOL (JES-PE-3X) .....	52
<b>Figura 13 -</b>	Estrutura da Goethita .....	54
<b>Figura 14 -</b>	Estrutura cristalina e magnética do mineral Goethita .....	60
<b>Figura 15 -</b>	Espectro de RPE das amostras de Goethita Sintética e Natural à temperatura ambiente .....	65
<b>Figura 16 -</b>	Espectros de RPE em diferentes temperaturas para as amostras de (a) Goethita Sintética; e (b) Goethita Natural.....	67
<b>Figura 17 -</b>	Espectros de RPE com variação de temperatura da amostra de Goethita Sintética .....	68
<b>Figura 18 -</b>	Espectros de RPE com variação de temperatura da amostra de Goethita Natural .....	69
<b>Figura 19 -</b>	Comparação dos espectros de RPE em temperatura ambiente, antes e após aquecimento, para as amostras: (a) Goethita sintética; (b) Goethita natural.. .....	75
<b>Figura 20 -</b>	Comparação entre as difrações de raios X antes e após tratamento térmico para as amostras (a) Goethita Sintética; e (b) Goethita Natural.....	76

<b>Figura 21</b> - Espectros da amostra de Goethita natural à 171°C. (a) Espectro simulado da linha devido à spins com vacâncias na vizinhança; (b) espectro simulado da linha devido à spins com vizinhança completa; (c) soma dos espectros simulados das linhas anteriores; (d) espectro experimental .....	78
<b>Figura 22</b> - Comparação entre a linha simulada (preta) e a linha experimental (cinza) da amostra de Goethita à 171°C.....	79
<b>Figura 23</b> - Simulação da linha devido às espécies com vizinhança completa da amostra de Goethita Natural à 171°C (amostra no estado paramagnético).....	80
<b>Figura 24</b> - Variação da linha de ressonância (simulada) devida às espécies com vizinhança completa (estado paramagnético) da amostra de Goethita Natural .....	81
<b>Figura 25</b> - Variação da intensidade da linha de ressonância (simulada) devida às espécies com vizinhança completa (estado paramagnético) da amostra de Goethita Natural, em função da temperatura.....	82
<b>Figura 26</b> - Comparação das integrais dos sinais de RPE (simulados) de Goethita Natural devido a: (a) Efeito paramagnético (amostra à 171°C e levando em conta apenas o sinal devido à espécies com vizinhança completa); (b) Efeito ferromagnético (amostra à temperatura ambiente).....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -Números quânticos dos elétrons nos átomos.....	25
<b>Tabela 2</b> -Valores da razão de largura de linha à meia altura por largura de linha pico a pico para as linhas Gaussiana e Lorentzianas .....	46
<b>Tabela 3</b> -Bandas que operam espectrômetros de RPE .....	48

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÁTOMOS E DA MATÉRIA</b> .....	13
1.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÁTOMOS .....	13
1.1.1	Momento de Dipolo Magnético Orbital.....	13
1.1.2	Momento de Dipolo Magnético De Spin.....	17
1.1.3	Momento de Dipolo Magnético Total .....	19
1.1.4	Números Quânticos e Orbitais Atômicos .....	23
1.2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA MATÉRIA.....	25
1.2.1	Diamagnetismo.....	26
1.2.2	Paramagnetismo.....	29
1.2.3	Ferromagnetismo e Outros Tipos de Ordenamento Magnético .....	33
<b>2</b>	<b>RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)</b> .....	38
2.1	FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA.....	38
2.2	PRINCIPAIS PARÂMETROS DA RPE.....	43
2.2.1	O Fator $g$ .....	43
2.2.2	Intensidade da Integral do Sinal .....	43
2.2.3	Largura de Linha.....	44
2.2.4	Forma da Linha de RPE .....	45
2.3	ESPECTRÔMETRO DE RPE .....	47
2.3.1	Cavidade Ressonante .....	48
2.3.2	Configuração em Ponte .....	49
2.3.3	Braço de Referência .....	50
2.3.4	Modulação e Amplificação.....	50
2.3.5	Sistema Completo .....	51
<b>3</b>	<b>GOETHITA</b> .....	53
3.1	ESTRUTURA E MORFOLOGIA.....	53
3.2	FATORES DE INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DO MINERAL GOETHITA.....	55
3.2.1	Substituições de Al na Estrutura.....	55
3.2.2	Área de Superfície .....	55
3.3	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO.....	56
3.3.1	Propriedades Eletrônicas.....	56

3.3.2	Propriedades Magnéticas .....	58
3.4	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DA GOETHITA .....	58
3.5	TRANSFORMAÇÃO: GOETHITA – HEMATITA .....	61
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>62</b>
<b>5</b>	<b>DETALHES EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
6.1	SINAL DE RPE EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	65
6.2	TRANSIÇÃO MAGNÉTICA .....	67
6.3	TEMPERATURA DE NÉEL .....	72
6.4	TRANSIÇÃO MAGNÉTICA VS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS.....	74
6.5	SIMULAÇÕES DE ESPECTROS .....	77
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>

# 1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÁTOMOS E DA MATÉRIA

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) tem como base o seu funcionamento na interação de um campo magnético externo com campos magnéticos internos de átomos. Por esse motivo é de grande importância e interesse que seja apresentado, antes de discutirmos a técnica, as propriedades magnéticas dos átomos e da matéria, além disso, o embasamento teórico será igualmente importante para as discussões dos resultados experimentais que serão tratados nesse trabalho.

Inicialmente, para que se possam entender as propriedades magnéticas da matéria, é conveniente estudarmos as propriedades individuais dos átomos.

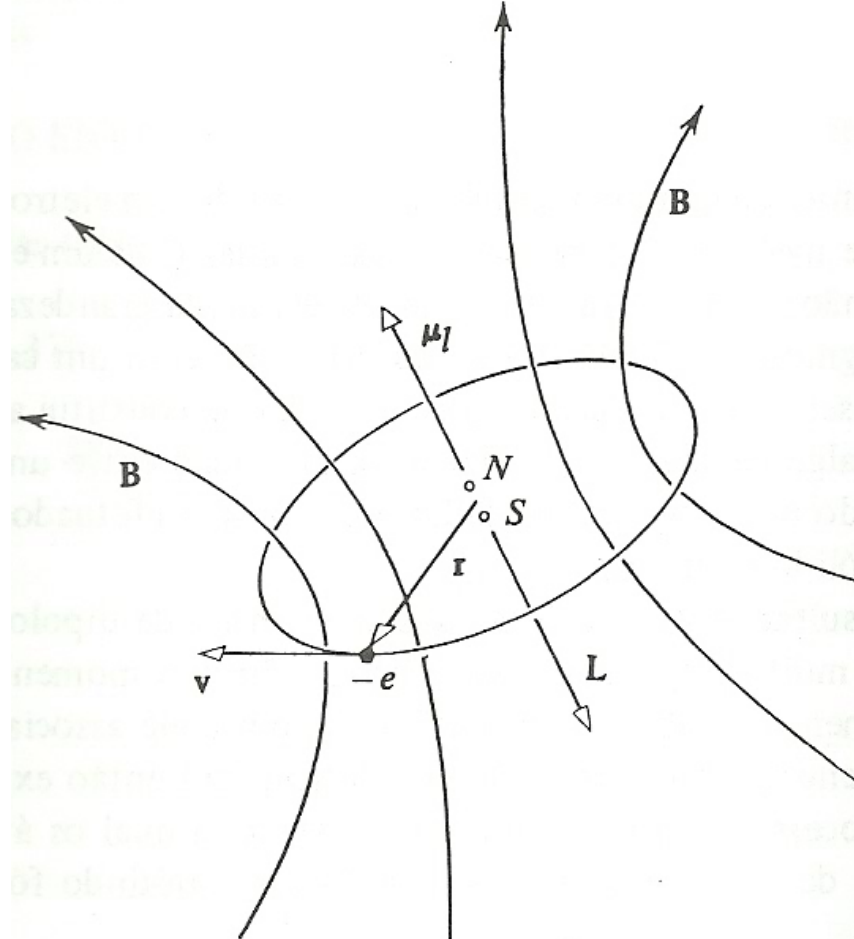
## 1.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS ÁTOMOS

Se pudéssemos observar um material magnético qualquer, em escala atômica, veríamos que suas propriedades magnéticas têm origem em pequenas correntes elétricas, causadas pelos movimentos dos elétrons, no interior dos átomos (GRIFFITHS, 1999), ou seja, o magnetismo tem origem em fenômenos elétricos. Esses fenômenos são discutidos nas subseções a seguir.

### 1.1.1 Momento de Dipolo Magnético Orbital

Para entendermos essa grandeza, momento de dipolo magnético, vamos inicialmente considerar um elétron, de carga  $-e$ , e massa  $m$ , descrevendo um movimento circular com velocidade  $v$ , numa órbita de Bohr de raio  $r$ . O elétron orbitando em torno do núcleo possui um momento angular associado e, além disso, gera um campo magnético, como será melhor discutido a seguir. A figura 1 representa o caso em questão:

**Figura 1** - O momento angular orbital  $L$  e o momento de dipolo magnético orbital  $\mu_l$  de um elétron  $-e$ , que se move numa órbita de Bohr. O campo magnético  $B$  produzido pela carga que circula aparece indicado pelas linhas curvas. O dipolo magnético fictício que produziria um campo idêntico, longe da órbita, aparece indicado por seus polos N e S.



Fonte: Eisberg e Resnick (1979).

A carga orbitando em torno do núcleo equivale a uma corrente, essa corrente tem intensidade (EISBERG; RESNICK, 1979):

$$i = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (1)$$

onde  $T$  é o período orbital do elétron,  $e$  é a carga eletrônica,  $v$  a velocidade do elétron e  $r$  o raio da órbita de Bohr. Sabemos da teoria do eletromagnetismo que uma corrente elétrica produz em suas vizinhanças um campo magnético, e que no caso de uma corrente circular, esse campo se comporta, a grandes distâncias, como um campo magnético gerado por um dipolo magnético situado no centro da órbita e orientado perpendicularmente ao seu plano (MACHADO, 2005). Para uma corrente  $i$

numa órbita de área  $A$ , o módulo do momento de dipolo magnético orbital  $\mu_l$  do dipolo equivalente é dado por (MACHADO, 2005):

$$\mu_l = IA \quad (2)$$

A direção do momento de dipolo magnético é perpendicular ao plano da órbita, no sentido indicado na figura 1. Na equação acima,  $\mu_l$  é igual ao produto da intensidade dos polos pela distância que os separa. Essa grandeza é a intensidade do dipolo magnético. O módulo do momento angular orbital  $L$ , ao qual esse momento de dipolo magnético está associado é (EISBERG; RESNICK, 1979)

$$L = mvr \quad (3)$$

Como a carga do elétron é negativa, o momento de dipolo magnético  $\mu_l$  e o momento angular orbital  $L$  são antiparalelos (EISBERG; RESNICK, 1979).

Substituindo a equação (1) em (2):

$$\mu_l = IA = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{evr}{2} \quad (4)$$

dividindo por (3):

$$\frac{\mu_l}{L} = \frac{evr}{2mvr} = \frac{e}{2m} \quad (5)$$

Nota-se que a razão expressa acima é uma combinação de constantes universais, assim, podemos escrever essa equação em função do magnéton de Bohr dado por

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m} \quad (6)$$

que constitui uma unidade natural de medida do momento de dipolo magnético atômico (EISBERG; RESNICK, 1979). Portanto, temos:

$$\frac{\mu_z}{L} = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} \quad (7)$$

A grandeza  $g_l$  é denominada fator  $g$  orbital. Aparentemente essa grandeza foi introduzida aqui sem necessidade alguma, porém ela será necessária para preservar a simetria de outras equações que tratam de fatores diferentes de 1. Reescrevendo essa equação vetorialmente:

$$\mu_l = - \frac{g_l \mu_B}{\hbar} L \quad (8)$$

Foi feito até aqui, para chegarmos à relação entre  $\mu_l$  e  $L$ , um tratamento clássico, porém uma abordagem quântica do fenômeno nos levaria aos mesmos resultados. Considerando isso, apresentaremos agora as expressões quânticas corretas para a intensidade e componente  $z$  do momento de dipolo magnético orbital (EISBERG; RESNICK, 1979)

$$\mu_l = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} L = \frac{g_l \mu_B}{\hbar} \sqrt{l(l+1)} \hbar = g_l \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (9)$$

$$\mu_{lz} = - \frac{g_l \mu_B}{\hbar} L_z = - \frac{g_l \mu_B}{\hbar} m_l \hbar = - g_l \mu_B m_l \quad (10)$$

onde, foram usadas as relações:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (11)$$

$$L_z = m_l \hbar \quad (12)$$

que são relações de quantização, assim como para o caso do momento linear onde temos o equivalente quântico  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ . Tendo:

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, +l - 1, +l \quad (13)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (14)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

As relações para  $L$  e  $L_z$  são obtidas justamente substituindo  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  por esses seus equivalentes quânticos na expressão clássica para o momento angular (EISBERG; RESNICK, 1979).

### 1.1.2 Momento de Dipolo Magnético de Spin

Com a experiência de Stern-Gerlach, em 1922, e mais tarde com a experiência de Phipps e Taylor, em 1927, fomos levados a acreditar que deveria existir mais um momento de dipolo magnético no átomo, além do orbital, que não tinha sido levado em consideração até o presente momento (EISBERG; RESNICK, 1979). Esse momento de dipolo em questão trata-se do momento de dipolo magnético de spin.

Se pudéssemos nos dar a liberdade de pensar sem muito rigor, seria possível justificar classicamente a existência do spin do elétron supondo que, de forma análoga ao caso que o elétron orbitando em torno do núcleo gera uma corrente elétrica, e conseqüentemente possui um momento de dipolo magnético associado, portanto um campo magnético; o elétron girando em torno do seu próprio eixo gera assim uma corrente devido à sua carga em rotação, e conseqüentemente um dipolo magnético (EISBERG; RESNICK, 1979). Porém, não é correto pensar dessa maneira. O elétron não é uma partícula clássica. Sendo assim, são necessários quatro números quânticos para especificar seus estados quânticos. Os três primeiros são para descrever a posição do elétron no espaço tridimensional, o quarto aparece por ser necessário também descrever a orientação espacial do seu spin. Para uma partícula pontual clássica só se justificam três números quânticos (EISBERG; RESNICK, 1979).

O fato importante é que o momento de dipolo magnético de spin existe, é uma grandeza bem determinada, uma característica intrínseca do elétron, assim como sua carga e massa (MACHADO, 2005). O spin do elétron está

fundamentado dentro de uma sólida estrutura teórica, é previsto pela teoria quântica relativística formulada por Dirac em 1929 (EISBERG; RESNICK, 1979), e foram feitas confirmações experimentais por diversas experiências (EISBERG; RESNICK, 1979).

Como visto na sessão anterior, os elétrons girando em torno do núcleo dão origem a um momento de dipolo magnético orbital, que são na verdade, momentos de dipolo magnéticos induzidos. Os momentos de dipolo magnético de spin são considerados momentos de dipolo magnéticos intrínsecos (MACHADO, 2005).

Assim, o elétron possui um momento de dipolo magnético intrínseco  $\mu_s$ , conseqüência da existência de um momento angular intrínseco  $S$  (Spin). A intensidade do momento angular de spin  $S$ , e sua componente  $S_z$ , estão associados a dois números quânticos,  $s$  e  $m_s$ , por relações de quantização idênticas às do momento angular orbital  $L$ , equações (11) e (12) (EISBERG; RESNICK, 1979). Isto é,

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (16)$$

$$S_z = m_s \hbar \quad (17)$$

Da mesma forma, o momento de dipolo magnético de spin também esta relacionado com o momento angular de spin, analogamente ao caso orbital. Isto é,

$$\mu_s = - \frac{g_s \mu_B}{\hbar} S \quad (18)$$

$$\mu_{s_z} = - g_s \mu_B m_s \quad (19)$$

onde,  $g_s$  é denominado fator  $g$  de spin (EISBERG; RESNICK, 1979).

De observações experimentais temos que  $\mu_{s_z}$  só pode admitir dois valores iguais em valor absoluto e de sinais opostos. Os valores possíveis de  $m_s$ , assim como no caso dos números quânticos  $m_l$  e  $l$ , diferem de uma unidade e variam de  $-s$  a  $+s$ . Pode-se, portanto concluir que os dois valores possíveis de  $m_s$  são

$$m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \quad (20)$$

e que  $s$  tem valor único de (EISBERG; RESNICK, 1979):

$$s = \frac{1}{2} \quad (21)$$

Experimentos realizados medindo a separação dos feixes dos átomos de hidrogênio determinaram o valor da grandeza  $g_s m_s$ , que aparece na equação (19). Dentro da precisão experimental, encontrou-se que  $g_s m_s = \pm 1$ . Como foi mostrado que  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ , assim teremos  $g_s = 2$  (EISBERG; RESNICK, 1979).

### 1.1.3 Momento de Dipolo Magnético Total

Em um experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), as informações da amostra em estudo são obtidas graças à interação do campo magnético externo, aplicado com o campo magnético interno da amostra. Esse campo magnético interno é devido, entre outros motivos, ao campo magnético gerado pelo dipolo magnético de spin. A interação desse campo magnético devido ao spin, com outros campos magnéticos internos da amostra, refletem as características da vizinhança em que o elétron desemparelhado se encontra.

Uma das interações importantes que ocorrem é a chamada interação spin-órbita. Trata-se da interação entre o momento de dipolo magnético do spin eletrônico, com o momento de dipolo magnético orbital (EISBERG; RESNICK, 1979).

Caso não existisse a interação spin-órbita, os momentos orbital e de spin,  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ , seriam independentes um do outro e precessionando aleatoriamente, em torno do eixo dos  $z$ , mantendo constante suas intensidades e componentes  $L$ ,  $L_z$ ,  $S$ ,  $S_z$  (EISBERG; RESNICK, 1979).

Um campo magnético interno que tem a orientação de  $\mathbf{L}$  atua sobre o elétron e produz um torque sobre seu momento de dipolo magnético de spin, orientado com  $\mathbf{S}$ . Esse torque produz um acoplamento entre  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  fazendo a orientação de um depender da do outro. Assim, esses vetores passam a

precessionar em torno de sua soma  $\mathbf{J}$ , em vez de precessionar aleatoriamente, em torno do eixo z. O momento angular total  $\mathbf{J}$  é dado por

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (22)$$

Esse momento angular total mantém constante  $J$  e  $J_z$ , enquanto  $J_x$  e  $J_y$  flutuam em torno de zero (EISBERG; RESNICK, 1979).

A intensidade e a componente z de  $\mathbf{J}$  são especificadas por relações de quantização idênticas aos casos do momento angular orbital e momento de spin, tendo dois números quânticos,  $j$  e  $m_j$ , como segue (EISBERG; RESNICK, 1979)

$$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar \quad (23)$$

$$J_z = m_j \hbar \quad (24)$$

sendo, os valores possíveis para os números quânticos  $m_j$  e  $j$ :

$$m_j = -j, -j+1, \dots, +j-1, +j \quad (25)$$

$$j = l + 1/2, l - 1/2 \quad (26)$$

$$j = 1/2, \text{ se } l = 0 \quad (27)$$

tendo,  $m_j = m_l + m_s$  (EISBERG; RESNICK, 1979).

Podemos escrever o momento de dipolo magnético total  $\boldsymbol{\mu}$ , devido aos momentos de dipolo magnético orbital e de spin,  $\boldsymbol{\mu}_l$  e  $\boldsymbol{\mu}_s$ , somando dessa vez sobre todos os elétrons, da seguinte forma

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \mathbf{L}_1 - \frac{g_l \mu_B}{\hbar} \mathbf{L}_2 - \dots - \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S}_1 - \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{S}_2 - \dots \quad (28)$$

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} [(\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \dots) + 2(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \dots)] \quad (29)$$

onde, foram usados  $g_l = 1$  e  $g_s = 2$  (EISBERG; RESNICK, 1979). Considerando que o átomo obedece ao acoplamento  $LS$ , os momentos angulares orbitais individuais se acoplam para compor o momento orbital total  $L'$ , e da mesma maneira, os momentos de spin se acoplam para compor  $S'$ . Assim, ficamos com

$$\mu = -\frac{\mu_B}{\hbar} [L' + 2S'] \quad (30)$$

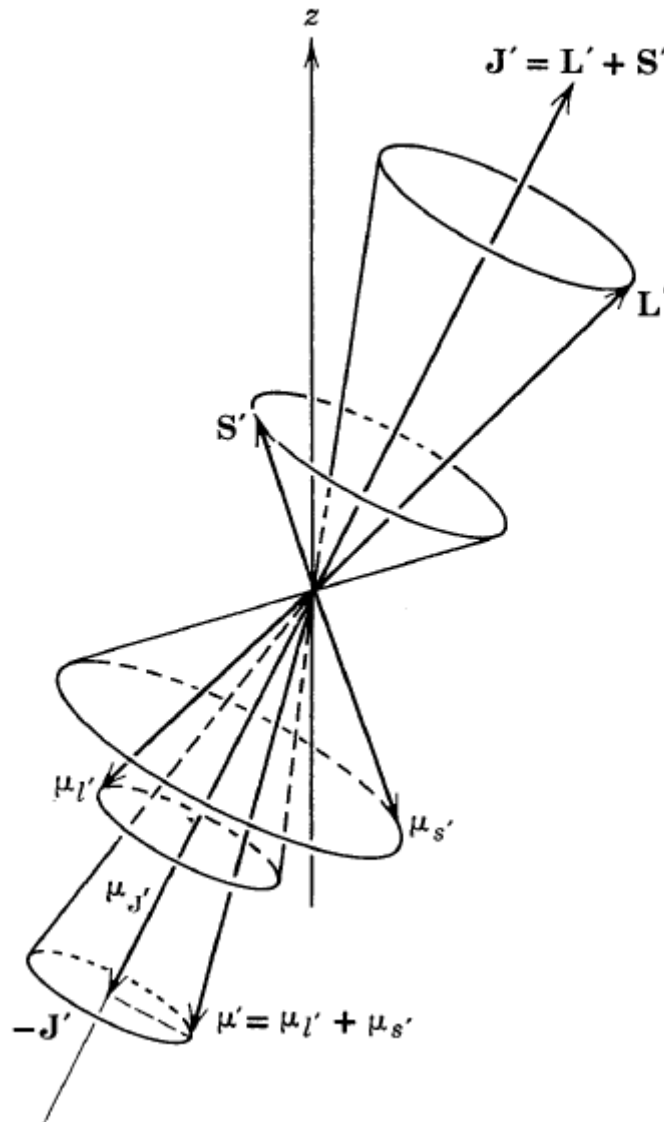
Nesse caso, o momento angular total do átomo fica

$$J' = L' + S' \quad (31)$$

Vemos que o momento de dipolo magnético total do átomo não é antiparalelo ao seu momento angular total. Isso acontece basicamente pela diferença dos fatores  $g$  orbital e de spin (EISBERG; RESNICK, 1979).

O esquema mostrando como ficam os momentos angulares, orbital, de spin e total, e seus respectivos momentos de dipolo magnéticos, é mostrado na figura 2.

**Figura 2** – O momento angular orbital total  $L'$  e o momento angular de spin total  $S'$  acoplam-se formando o momento angular total  $J'$  de um átomo típico. O momento de dipolo magnético orbital total  $\mu_l'$  e o momento de dipolo magnético de spin total  $\mu_s'$  acoplam-se da mesma forma formando o momento de dipolo magnético total  $\mu'$ . Como as constantes de proporcionalidade entre  $L'$  e  $\mu_l'$  é a metade da constante de proporcionalidade entre  $S'$  e  $\mu_s'$ , o momento de dipolo total não será exatamente antiparalelo a  $J'$ .



**Fonte:** Eisberg e Resnick (1979)

Dessa maneira podemos relacionar o momento de dipolo magnético total com o momento angular total, da seguinte forma

$$\mu' = -\frac{g\mu_B}{\hbar} J' \quad (32)$$

Da mesma maneira, sua componente z:

$$\mu_z^e = -g\mu_B m_j \quad (33)$$

A grandeza  $g$ , que aparece nas equações que relaciona momento de dipolo magnético e momento angular, é denominada fator  $g$  de Landé. Considerando apenas um elétron desemparelhado, o fator de Landé é dado por

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (34)$$

Observe que quando  $s = 0$  e então  $j = l$ , ou seja, momento puramente orbital, o fator de Landé fica  $g = 1 = g_l$ . Quando  $l = 0$  e  $j = s$ , ou seja, momento puramente de spin, seu valor será  $g = 2 = g_s$  (EISBERG; RESNICK, 1979). Voltaremos a discutir adiante, com mais detalhes o fator  $g$ . Veremos que esse fator é de grande importância para a Ressonância Paramagnética Eletrônica, pois para os casos em que esse fator é modificado pelo ambiente em que se encontra o íon, o valor de  $g$  pode diferir do fator de Landé, refletindo assim o comportamento da vizinhança em que o íon se encontra (POOLE, 1967) (ORTON, 1968).

#### 1.1.4 Números Quânticos e Orbitais Atômicos

Cabe aqui ser feita uma pequena consideração sobre os números quânticos, como os que aparecem nas equações (13), (14) e (15), para um melhor entendimento. Nessas equações de quantização aparecem  $l$  e  $m_l$ , que são, juntamente com  $n$ , os três números quânticos que descrevem o comportamento do átomo. Esses números quânticos são trazidos pela equação de Schroedinger para o átomo. O fato de aparecerem três números quânticos é uma consequência da equação de Schroedinger, independente do tempo, conter três variáveis, uma para cada coordenada espacial. Por especificar a energia total do átomo,  $n$  geralmente é conhecido como número quântico principal; pelo momento angular azimutal ou orbital do átomo depender de  $l$ , conhecemos  $l$  como número quântico de momento angular (ou número quântico azimutal); se o átomo se encontrar em um campo magnético externo, existirá uma dependência de sua energia com  $m_l$ , por isso  $m_l$  é

geralmente conhecido como número quântico magnético (EISBERG; RESNICK, 1979).

O número quântico principal ( $n$ ) é um número inteiro que indica os níveis de energia, sendo  $n = 1$  para o primeiro nível,  $n = 2$  para o segundo, e assim por diante. Pode-se dizer que  $n$  especifica a energia do orbital. O número quântico  $n$  é obtido resolvendo a equação de Schroedinger com a energia potencial adequada. No caso do átomo de hidrogênio é a energia potencial de Coulomb do elétron. Em um átomo de hidrogênio, todos os orbitais atômicos com o mesmo valor de  $n$  tem a mesma energia e diz-se que eles pertencem à mesma camada do átomo (ATKINS; JONES, 2006).

O segundo número quântico ( $l$ ), que é também necessário para especificar um orbital pode ter os valores:  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ , como apresentado em (14). Existe um conjunto de valores de  $l$  para cada valor de  $n$ . Para  $n = 3$ , por exemplo,  $l$  pode assumir qualquer um de três valores, 0, 1 e 2. Os orbitais de uma camada com número quântico principal  $n$ , portanto, caem em  $n$  grupos (cada qual identificado por um valor diferente de  $l$ ), que são chamados de subcamadas. Existe somente uma subcamada do nível  $n = 1$  ( $l = 0$ ), duas no nível  $n = 2$  ( $l = 0$  e 1), três no nível  $n = 3$  ( $l = 0, 1$  e 2), e assim por diante. Todos os orbitais com  $l = 0$  são chamados de orbitais  $s$ ; os de  $l = 1$  são chamados de orbitais  $p$ ; os de  $l = 2$  são chamados de orbitais  $d$ ; e os de  $l = 3$  são chamados de orbitais  $f$ . Valores maiores de  $l$  são possíveis, porém não vem ao propósito desse texto entrar em mais detalhes (ATKINS; JONES, 2006).

O terceiro número quântico necessário para especificar um orbital é o número quântico magnético  $m_l$ , que distingue entre si orbitais de uma subcamada. Esse número quântico pode assumir valores:  $m_l = l, l - 1, \dots, -l$ . Existem  $2l + 1$  valores diferentes de  $m_l$  para cada valor de  $l$  e, portanto,  $2l + 1$  orbitais em uma subcamada de número quântico  $l$ . Assim, quando  $l = 1$ ,  $m_l = +1, 0, -1$ ; pode-se dizer que uma subcamada com  $l = 1$  tem três orbitais (ATKINS; JONES, 2006).

Existe também um quarto número quântico a ser considerado, o número quântico magnético de spin. Como se sabe, um elétron tem dois estados de spin possíveis, "spin up" e "spin down". Esses dois estados possíveis de spin são distinguidos por um quarto número quântico,  $m_s$ . Este número quântico só pode assumir dois valores:  $+1/2$  e  $-1/2$  (ATKINS; JONES, 2006).

Dessa forma, os elétrons são descritos por quatro números quânticos, como é mostrado na tabela 1.

**Tabela 1** - Números quânticos dos elétrons nos átomos.

NÚMEROS QUÂNTICOS	SÍMBOLO	VALORES	ESPECÍFICA
PRINCIPAL	$n$	1, 2, ...	CAMADAS
MOMENTO ORBITAL ANGULAR	$l$	0, 1, ..., $n - 1$	SUBCAMADAS $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ $s, p, d, f, \dots$
MAGNÉTICO	$m_l$	$l, l-1, \dots, -l$	ORBITAIS DE SUBCAMADAS
MAGNÉTICO DE SPIN	$m_s$	+1/2, -1/2	ESTADO DE SPIN

**Fonte:** Modificado de Atkins e Jones (2006).

Para construir a configuração eletrônica de um determinado elemento, usa-se o princípio da exclusão de Pauli, que pode ser enunciado da seguinte maneira: “Dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos”; esse enunciado vem do fato de que a função de onda total, de um sistema composto por dois férmions idênticos, deve ser antissimétrica (EISBERG; RESNICK, 1979). Além disso, deve-se obedecer à regra de Hund, que faz com que os elétrons sejam adicionados aos diferentes orbitais com spins paralelos até completá-los, antes de emparelhar dois elétrons em um dos orbitais. Esse “procedimento” ocorre dessa maneira por dar a configuração do átomo que corresponde à energia total mais baixa (ATKINS; JONES, 2006).

## 1.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA MATÉRIA

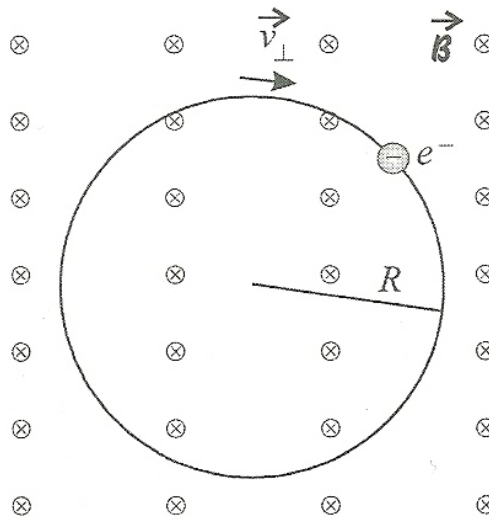
Toda a matéria se compõe, fundamentalmente, de átomos e cada átomo possui elétrons em movimento (REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1982). Como visto nas sessões anteriores, esses elétrons em movimento geram os momentos de dipolo magnético e, portanto, campos magnéticos.

Um pedaço qualquer de matéria pode ter diferentes comportamentos magnéticos, dependendo de algumas características relacionadas aos seus momentos de dipolo magnético. Alguns dos diferentes tipos de comportamentos serão discutidos nas subseções a seguir.

### 1.2.1 Diamagnetismo

Quando certa porção de matéria é exposta a um campo magnético externo, o campo aplicado produz uma força magnética sobre os elétrons que giram em torno do núcleo. Essa força magnética exercida sobre os elétrons é sempre perpendicular ao campo e à velocidade, o que faz com que os elétrons descrevam um movimento, que é de uma forma geral uma hélice ou espiral, em torno das linhas de campo. A figura a seguir mostra um esquema de um elétron sujeito a esse campo magnético (MACHADO, 2005).

**Figura 3** - Um elétron de um material magnético submetido a um campo magnético externo.



Fonte: Machado (2005)

Na figura 3 é mostrada a componente perpendicular da velocidade do elétron em relação ao campo magnético. A componente paralela ao campo é constante, pois o elétron, nessa direção, não é submetido à força nenhuma. No entanto, na direção perpendicular, o movimento é circular uniforme e a força magnética age como força centrípeta. É interessante notar que, quando o campo

magnético é orientado como mostra a figura 3, a força magnética faz com que o elétron descreva órbitas circulares no sentido horário, independentemente de como é inicialmente sua velocidade  $v$ . Isso pode ser verificado usando a regra da mão direita (MACHADO, 2005).

O movimento circular do elétron no sentido horário é equivalente a uma corrente  $i$ , circulando no sentido anti-horário. Como já discutido na sessão 1.1.1, o elétron girando dá origem a um momento de dipolo magnético induzido, conhecido como momento de dipolo magnético orbital.

Os campos magnéticos gerados pelos dipolos magnéticos orbitais se contrapõem ao campo magnético externo  $\mathbf{B}$ , de forma a resultar em um campo total. O campo devido aos dipolos é, portanto, sempre oposto ao campo magnético externo, de forma que o campo interno no material (campo total) é menos intenso do que o campo externo. Esse fenômeno é o que conhecemos como Diamagnetismo (MACHADO, 2005).

O efeito que está sendo levado em conta aqui é o dos momentos de dipolo magnético orbital, porém, ainda temos os momentos devido ao spin. Uma característica importante dos momentos de dipolo magnético de spin é que eles procuram sempre se organizarem aos pares nos orbitais, de modo que o momento magnético de um par de elétrons se anula (MACHADO, 2005). Assim, em geral, átomos que possuem nenhum, ou muito poucos elétrons desemparelhados, apresentam magnetização, devido aos momentos de spin, nula, ou muito próxima de zero, ou seja, não apresentam magnetização permanente apreciável. Os materiais que satisfazem essas exigências são os diamagnéticos (REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1982).

Uma consideração muito importante a ser feita é que, como toda porção de matéria possui átomos e, portanto, elétrons orbitando em torno do seu núcleo, temos então que toda e qualquer porção de matéria é diamagnética. Entretanto, esse caráter diamagnético pode ser mascarado por outros efeitos, como por exemplo, o paramagnetismo ou o ferromagnetismo como veremos mais adiante (MACHADO, 2005).

Vamos definir a grandeza chamada Magnetização, a qual tem um papel semelhante à polarização, do caso da eletrostática. A magnetização é a soma dos momentos magnéticos de dipolo num volume  $V$  dividida por esse volume, ou seja, (MACHADO, 2005)

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i \quad (35)$$

Como vimos, na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos reagem de forma a produzir um campo de indução próprio, que modificará o campo original. Os momentos de dipolo magnético, que podem ser considerados como correntes microscópicas, são fontes de indução magnética  $\mathbf{B}$  exatamente como as correntes macroscópicas. Podemos escrever

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (36)$$

onde  $\mathbf{B}$  está relacionado com correntes microscópicas, como dito, e  $\mathbf{H}$ , que é chamado de intensidade do campo magnético, está associado somente a correntes macroscópicas (EISBERG; RESNICK, 1979).

Para certos materiais magnéticos, é observado empiricamente que a magnetização  $\mathbf{M}$  é proporcional à intensidade do campo magnético  $\mathbf{H}$ , da seguinte forma

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (37)$$

onde a grandeza  $\chi$  é adimensional e é conhecida como susceptibilidade magnética (EISBERG; RESNICK, 1979). Pode-se também expressar a magnetização  $\mathbf{M}$  da seguinte maneira

$$\mathbf{M} = \frac{\chi \mathbf{B}}{\mu_0 (1 + \chi)} \quad (38)$$

Para o caso em que  $\chi$  é muito menor que 1, então  $\mathbf{M} \cong \chi \mathbf{B} / \mu_0$ . Assim, a contribuição dos momentos magnéticos para  $\mathbf{B}$ , na equação (36) será pequena. Esse é o caso dos materiais diamagnéticos (e também dos paramagnéticos, como veremos), ou seja, a contribuição dos momentos magnéticos para o campo total será muito pequena (EISBERG; RESNICK, 1979).

Além disso, como foi visto, a contribuição dos momentos de dipolo magnético, no caso de um material diamagnético, é no sentido de contraposição ao campo aplicado, ou seja, a magnetização tem sentido oposto ao campo. Dessa forma é natural esperar que a susceptibilidade magnética de materiais diamagnéticos seja negativa. Materiais diamagnéticos não supercondutores em geral apresentam uma susceptibilidade magnética inferior a  $10^{-5}$  em módulo. Devido a essa susceptibilidade magnética negativa e muito pequena, na presença de gradientes de campos de indução magnética intensos, as substâncias diamagnéticas são repelidas, porém, fracamente (EISBERG; RESNICK, 1979).

### 1.2.2 Paramagnetismo

Em um material paramagnético, ao contrário do caso dos diamagnéticos, os átomos (ou moléculas) do sistema possuem momentos magnéticos permanentes, devido aos elétrons desemparelhados nos orbitais. Porém, na ausência de um campo magnético externo, e para temperaturas suficientemente altas, a magnetização ainda é nula, pois a orientação dos momentos de dipolo é totalmente aleatória, devido à agitação térmica (REITZ; MILFORD; CHRISTY, 1982).

Se um campo de indução magnética  $\mathbf{B}$  for aplicado no material, esse campo tenderá a orientar os momentos de dipolo paralelamente a si. A orientação paralela ao campo é preferida, pois a energia é menor quando o momento de dipolo magnético é paralelo ao campo do que antiparalelo. Como consequência disso, temos um campo de indução magnético que se soma ao campo aplicado. Portanto, no caso de materiais paramagnéticos, temos uma susceptibilidade positiva. Para materiais paramagnéticos típicos  $\chi \sim 10^{-4}$ . Os efeitos diamagnéticos são comparativamente desprezíveis (EISBERG; RESNICK, 1979).

Como dito, a tendência do campo magnético orientar os momentos de dipolo é contrariada pela agitação térmica, que tende a tornar aleatória a direção dos dipolos magnéticos, ou seja, esses efeitos “competem” um com o outro. Dessa maneira é esperado que a susceptibilidade seja dependente da temperatura, seu valor será dado pela relação de intensidades entre a energia térmica  $kT$  e a energia de interação magnética -  $\mu \cdot \mathbf{B}$ . A susceptibilidade, portanto, decresce com a

temperatura. Curie observou que para campos fracos e temperaturas não muito baixas, a susceptibilidade pode ser expressa como

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (39)$$

Essa é a chamada Lei de Curie, onde a constante  $C$  é positiva e característica do material paramagnético (EISBERG; RESNICK, 1979).

Uma questão importante em relação às exigências básicas para um sólido se comportar de forma paramagnética, é que os momentos de dipolo magnético estejam suficientemente isolados, de forma que os átomos possam agir independentemente uns dos outros. Isso deve acontecer pois, se as funções de onda se superpuserem de forma significativa, a exigência da mecânica quântica relativa à indistinguibilidade de partículas, tenderá a emparelhar os momentos de dipolo magnéticos (EISBERG; RESNICK, 1979).

Vamos fazer o cálculo agora, da susceptibilidade paramagnética, considerando um caso simples em que o sistema, colocado em um campo magnético  $\mathbf{B}$ , contém átomos separados e que a única contribuição para o momento de dipolo magnético total, vem de um elétron desemparelhado com momento angular de spin com duas orientações espaciais possíveis. Iremos chamar de  $n$  o número de momentos de dipolo magnético desemparelhados por unidade de volume;  $n_-$  a densidade volumétrica de momentos paralelos ao campo aplicado e  $n_+$  a densidade volumétrica de momentos antiparalelos ao campo, de forma que  $n = n_- + n_+$ . Iremos considerar também, que a energia potencial magnética é  $-\mu B$ , para o caso de uma orientação paralela do momento de dipolo magnético  $\mu$ , e  $\mu B$  para uma orientação antiparalela. A população para cada um dos estados de energia, segundo a distribuição de Boltzmann, será  $n_- = cn e^{\mu B/kT}$  e  $n_+ = cn e^{-\mu B/kT}$ , onde  $c$  é uma constante de proporcionalidade. A magnetização então fica

$$M = \mu(n_- - n_+) = \mu cn \left( e^{\mu B/kT} - e^{-\mu B/kT} \right) \quad (40)$$

Considerando o momento resultante médio, definido como  $\bar{D} = M/n$ , tem-se

$$\bar{\mu} = \frac{M}{n} = \frac{\mu c n \left( e^{\mu B / kT} - e^{-\mu B / kT} \right)}{(n_- + n_+)} \quad (41)$$

$$\bar{\mu} = \mu \frac{c n \left( e^{\mu B / kT} - e^{-\mu B / kT} \right)}{c n \left( e^{\mu B / kT} + e^{-\mu B / kT} \right)} \quad (42)$$

$$\bar{\mu} = \mu \frac{\left( e^{\mu B / kT} - e^{-\mu B / kT} \right)}{\left( e^{\mu B / kT} + e^{-\mu B / kT} \right)} \quad (43)$$

A situação mais freqüente é quando  $\mu B \ll kT$ , nesse caso podemos expandir as exponenciais, obtendo

$$\bar{\mu} \cong \mu \frac{\left( 1 + \mu B / kT \right) - \left( 1 - \mu B / kT \right)}{\left( 1 + \mu B / kT \right) + \left( 1 - \mu B / kT \right)} = \frac{\mu^2 B}{kT} \quad (44)$$

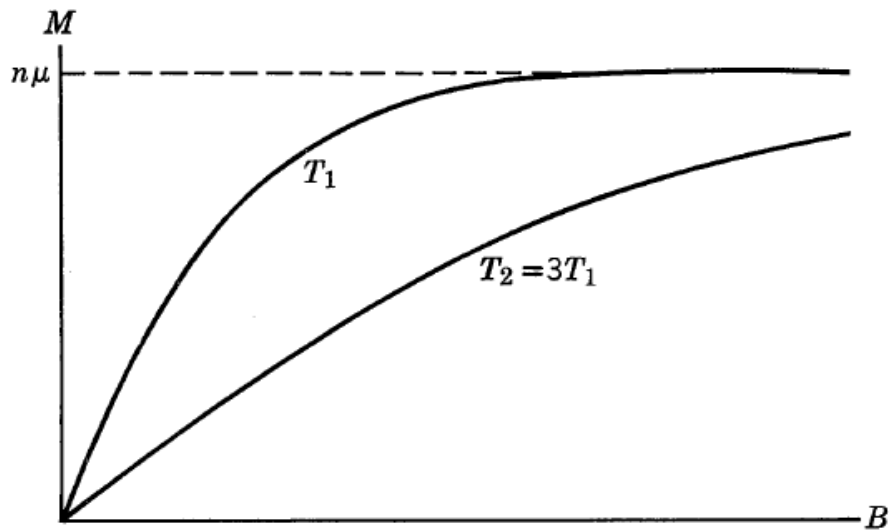
A susceptibilidade paramagnética finalmente será dada por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n \bar{\mu}}{H} \cong \frac{n \mu^2 B}{kT H} \cong \frac{\mu_0 n \mu^2}{kT} \quad (45)$$

onde foi usado (38), para o caso de  $\chi$  pequeno, quando  $B \cong \mu_0 H$ . Se na equação (45) agruparmos as constantes de forma que  $C = \mu_0 n \mu^2 / k$ , reconhecemos a lei de Curie, e vemos que a susceptibilidade varia inversamente com a temperatura. Se observarmos a equação (43), é possível notar que se o campo aplicado  $B$  é removido, teremos  $\bar{\mu} = 0$ , ou seja, não haverá magnetização resultante. A equação mostra matematicamente o fato de que, em um material paramagnético, a magnetização resultante depende da presença de um campo  $B$  e, na ausência deste, a agitação térmica torna totalmente aleatória as direções dos dipolos, resultando numa magnetização nula (EISBERG; RESNICK, 1979).

A figura 4 mostra a magnetização, dada pela equação (43), em função de um campo  $B$  aplicado, para diferentes temperaturas. Quanto menor o campo aplicado e maior for a temperatura, a magnetização se aproxima de uma linha reta. Quando  $B$  cresce muito, a magnetização satura, ou seja, todos os momentos de dipolo desemparelhados se orientam na direção do campo aplicado. A intensidade do campo necessária para produzir a saturação, cresce com o aumento da temperatura (EISBERG; RESNICK, 1979).

**Figura 4** - Curva de magnetização  $M$  contra a indução magnética  $B$ , numa substância paramagnética, para duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2 = 3T_1$ .



Fonte: Eisberg e Resnick (1979).

Uma consideração importante a ser feita é que, a relação de Curie mostrada acima não se aplica a metais, sendo somente válida para materiais paramagnéticos não metálicos. Isso se deve ao fato de que as considerações feitas para chegarmos à equação (45), levaram em conta a distribuição clássica de Boltzmann, pois os elétrons estavam associados a átomos diferentes e podiam ser identificados por sua localização. Para o caso de metais seria necessário usarmos a distribuição de Fermi, pois os elétrons, nesse caso, se comportam como um gás de Fermi de partículas indistinguíveis. Com essa consideração, seria obtida susceptibilidade paramagnética menor do que a apresentada aqui, e praticamente independente da temperatura, o que é de fato a característica dos metais (EISBERG; RESNICK, 1979).

### 1.2.3 Ferromagnetismo e Outros Tipos de Ordenamento Magnético

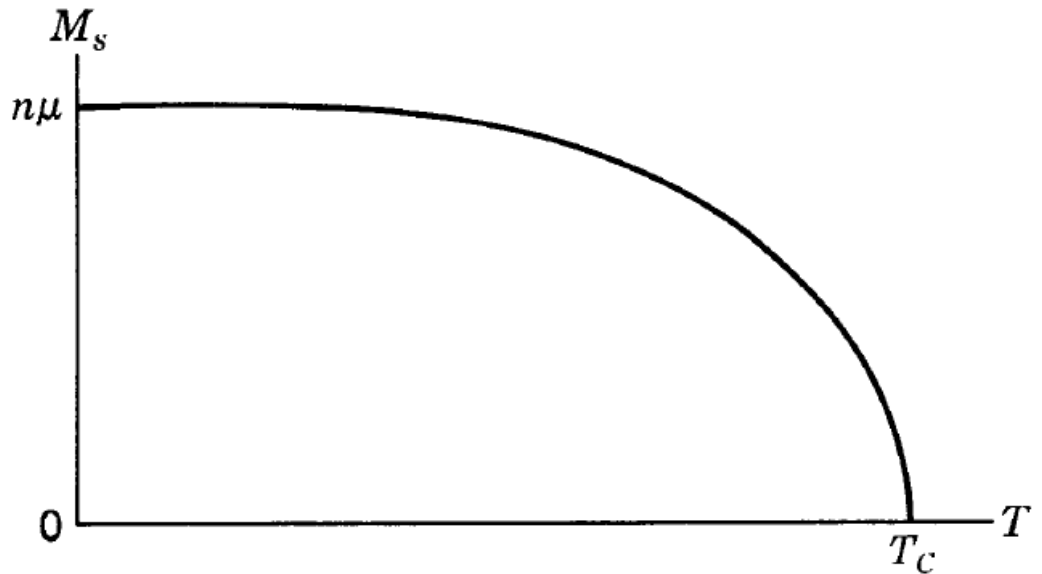
Devido a certas interações magnéticas, em alguns sólidos, íons magnéticos individuais têm momentos de vetor médio que não desaparecem abaixo de certa temperatura crítica. Tais sólidos são considerados *ordenados magneticamente* (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

O ordenamento magnético não é por si só característica suficiente para um sólido se comportar como ferromagnético, já que os momentos individuais podem ou não se acumular até a densidade de magnetização líquida para o sólido como um todo. Caso o façam, tal ordenamento magnético microscópico será revelado pela existência de uma densidade de magnetização macroscópica, e isso ocorre mesmo na ausência de um campo magnético externo. Essa magnetização macroscópica é conhecida como magnetização espontânea; quando o estado é ordenado, conhecemos como Ferromagnetismo (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Ferromagnetismo é, portanto, a existência de uma magnetização espontânea em um material, que persiste mesmo na ausência de um campo de indução magnética externo. É importante citar que essa magnetização espontânea, está geralmente presente em pequenas regiões do material (EISBERG; RESNICK, 1979).

Vamos agora apresentar algumas características importantes do ferromagnetismo. A temperatura, assim como no caso do paramagnetismo, possui forte influência nos materiais ferromagnéticos, fazendo a magnetização espontânea variar de acordo com esta. A magnetização atinge um máximo a  $T = 0K$  e cai a zero a uma temperatura  $T_C$ , característica do material, denominada temperatura de Curie ferromagnética. Isso é de fato esperado pois quando  $T = 0K$  a agitação térmica atinge seu estado de mínima energia e a interação magnética mantém os momentos com o alinhamento máximo. A figura 5 representa esse comportamento (EISBERG; RESNICK, 1979).

**Figura 5** - Magnetização espontânea  $M_s$  contra temperatura  $T$  num material ferromagnético.  $T_C$  é a temperatura de Curie ferromagnética.



**Fonte:** Eisberg e Resnick (1979).

Quando a temperatura do material é elevada acima de  $T_C$ , a agitação térmica torna-se tão grande que destrói o alinhamento dos momentos e esses materiais se tornam paramagnéticos e apresentam uma susceptibilidade magnética dada pela relação

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (46)$$

sendo esta uma relação de Curie modificada, onde  $\chi$  não é definida para temperaturas inferiores a  $T_C$  (EISBERG; RESNICK, 1979).

Os materiais ferromagnéticos possuem também outra característica importante: esses materiais não possuem todo seu volume magnetizado numa mesma direção; ao invés disso, possuem muitas pequenas regiões com orientações preferenciais, denominadas domínios, que podem estar orientadas ao acaso uns em relação aos outros (EISBERG; RESNICK, 1979). Por esse motivo, a magnetização de um material ferromagnético só é de fato observada se for aplicado previamente um campo magnético externo. Embora exista a magnetização espontânea, as direções dos domínios podem estar orientadas de tal maneira que se cancelam mutuamente, gerando uma magnetização macroscópica resultante nula. Os

domínios existem pelo fato de que a energia de um cristal grande não é mínima quando ele está magnetizado uniformemente (EISBERG; RESNICK, 1979).

Apesar de um material ferromagnético necessitar de um campo magnético externo para apresentar magnetização, isso não quer dizer que tal material não pode possuir um magnetismo permanente na ausência do campo externo. Quando um campo magnético externo é aplicado a um material ferromagnético, observamos o conhecido efeito de histerese, ou seja, a magnetização não vai a zero quando o campo externo é removido. Isso se deve ao fato de que os limites dos domínios não retornam totalmente às suas posições originais quando o campo externo é removido. O movimento das “paredes limites” dos domínios não é em geral reversível, e é influenciado pelas imperfeições cristalinas. Dessa forma, o material permanece magnetizado mesmo depois da remoção do campo magnético externo. Esse efeito é conhecido como magnetismo permanente (EISBERG; RESNICK, 1979).

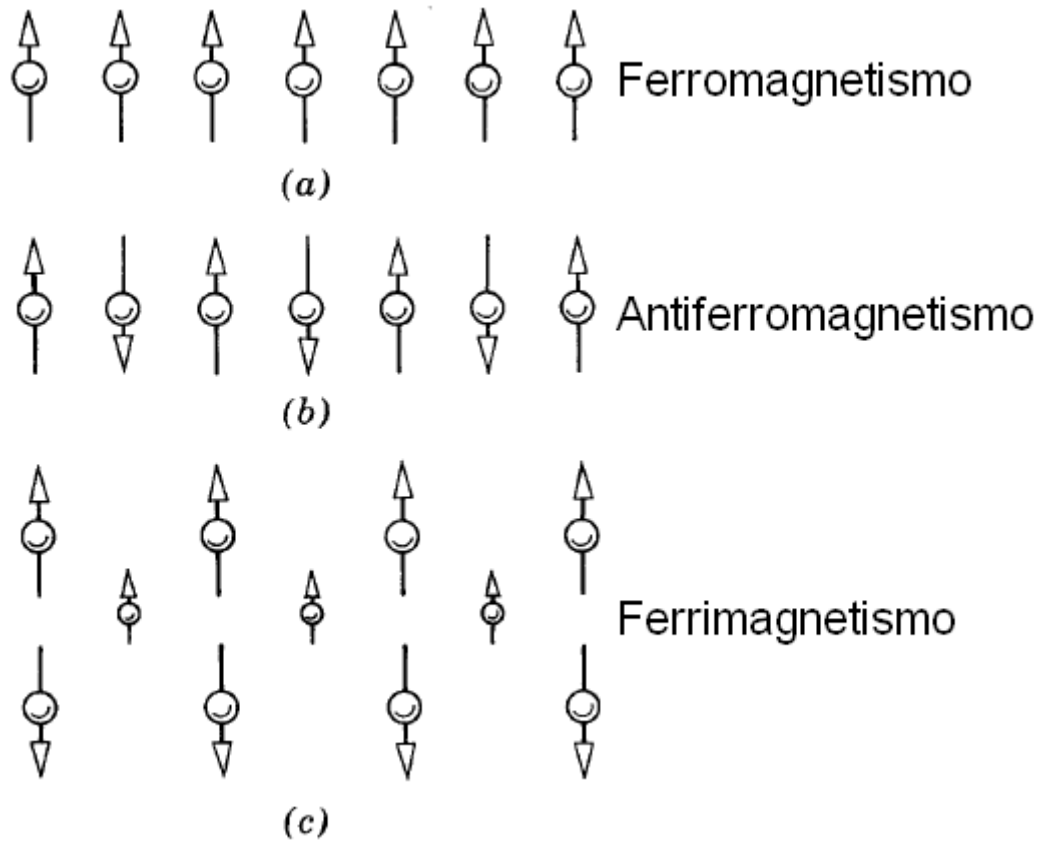
A teoria que explica os fenômenos ferromagnéticos é baseada na Mecânica Quântica. O acoplamento de spins, que origina os fenômenos ferromagnéticos, é considerado como devido a uma forte interação de troca que tem lugar no átomo. Basicamente, a magnetização é devida a spins paralelos. No caso, por exemplo, da camada 3d do átomo de ferro, os elétrons se orientam de modo que seus spins sejam paralelos (nesse caso isso ocorre porque tal configuração reduz a energia do átomo). Em outras palavras, dois elétrons 3d ficam mais afastados, em média, se seus spins forem paralelos do que antiparalelos (devido ao princípio de exclusão). Estando mais afastados, sua energia de repulsão coulombiana é menor. Dessa maneira, um único átomo de ferro é magnético por apresentar um momento de dipolo magnético de spin permanente, basicamente devido à interação entre coordenadas de spin e de espaço imposta pela exigência quântica referente à troca de coordenadas de partículas indistinguíveis (EISBERG; RESNICK, 1979).

Além das interações de troca entre spins, em um mesmo átomo, também ocorre uma forte interação de troca entre átomos adjacentes. Essa interação de troca levará também a um acoplamento de spins, isto é, os spins totais de átomos adjacentes. Essa interação de troca pode levar o sistema a uma situação em que a menor energia ocorra quando os spins, de pares adjacentes de átomos, forem paralelos. Quando o sistema satisfaz essa condição, temos o fenômeno do ferromagnetismo. Uma situação muito interessante e importante ocorre quando a

interação de troca faz com que a menor energia do sistema ocorra quando os spins de pares adjacentes de átomos forem antiparalelos. Quando isso ocorre, temos o fenômeno do antiferromagnetismo (EISBERG; RESNICK, 1979).

Existem, de fato, outros tipos de ordenamentos magnéticos além dos citados até o momento. É importante falar além do ferromagnetismo, o já citado antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. No caso de materiais antiferromagnéticos, como o  $\text{MnO}_2$  por exemplo, a interação de troca força átomos vizinhos a assumirem orientações de spins antiparalelos. Tais materiais apresentam um magnetismo externo muito pequeno ou mesmo nulo. Quando aquecidos acima de certa temperatura crítica, que é característica de cada material e chamada de temperatura de Néel, tais materiais tornam-se paramagnéticos, pois a energia dada ao sistema devido à agitação térmica destrói a orientação antiparalela dos spins. No caso de substâncias ferrimagnéticas, a interação de troca força, assim como no caso do antiferromagnetismo, os spins a se alinharem antiparalelamente. Porém nesse caso as substâncias são formadas por dois tipos diferentes de íons magnéticos, de módulos diferentes do momento de dipolo. Dessa maneira a magnetização não se anula. Os efeitos magnéticos são intermediários entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo, e aqui também a interação de troca desaparece quando o material é aquecido acima de certa temperatura característica (EISBERG; RESNICK, 1979). A figura 6 esquematiza, de forma simplificada, esses três tipos de ordenamentos magnéticos.

**Figura 6** - Representação dos momentos de dipolo magnético orientados pela interação de troca no caso de: (a) ferromagnetismo, (b) antiferromagnetismo e (c) ferrimagnetismo.



**Fonte:** Eisberg e Resnick (1979).

## 2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

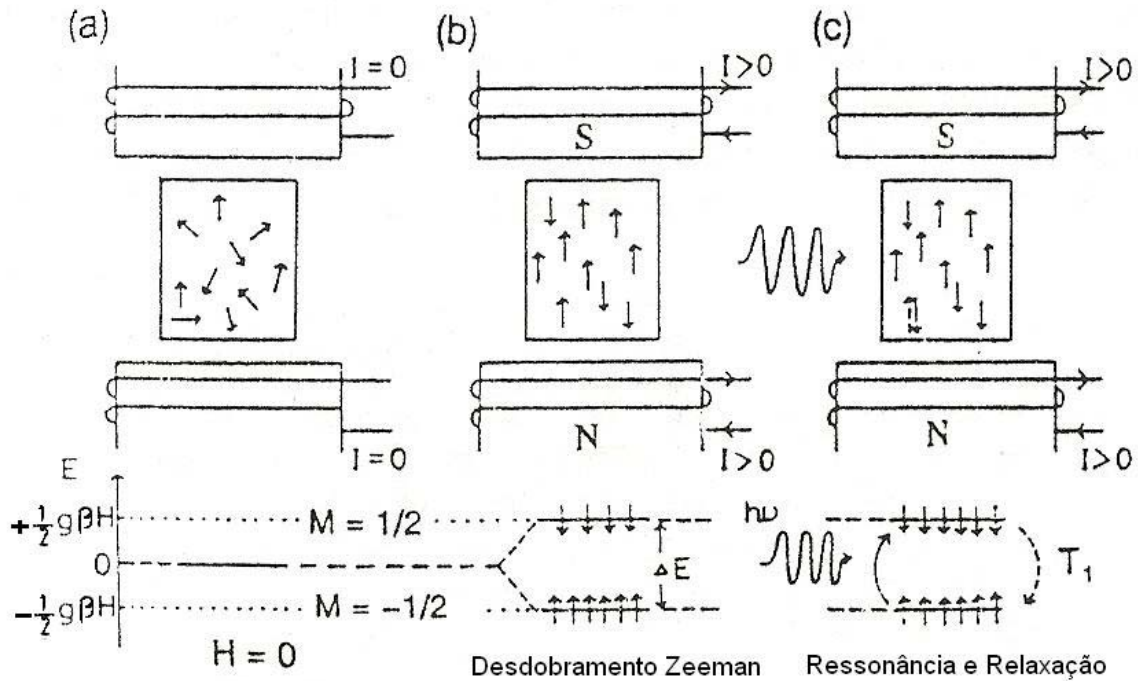
A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ou Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) é um método físico não destrutivo de observação de absorção ressonante de energia de micro-ondas por uma amostra, geralmente paramagnética, na presença de um campo magnético. Baseia-se na existência do spin eletrônico e na interação de seu momento magnético associado com um campo magnético efetivo, resultante de um campo externo aplicado (Efeito Zeeman) e de campos internos gerados por núcleos magnéticos que estejam nas proximidades. A Ressonância Paramagnética Eletrônica foi descoberta por Zavoisky (1945), após a segunda guerra mundial, graças ao desenvolvimento das técnicas de micro-ondas utilizadas em radares (IKEYA, 1993) (VUGMAN; HERBST, 2007).

### 2.1 FUNCIONAMENTO DA TÉCNICA

Como já explicado no capítulo anterior, o paramagnetismo tem origem na existência de momentos de dipolos magnéticos permanentes. Um átomo ou molécula que contem elétrons desemparelhados possui um momento angular não nulo e, conseqüentemente, um momento magnético (ORTON, 1968).

Se um desses dipolos magnéticos for colocado na presença de um campo magnético externo  $H$  uniforme, o dipolo, que tem inicialmente sua direção aleatória (figura 7 (a)), tenderá a ter sua direção alinhada com a do campo (precessará na direção do campo magnético), podendo ter o mesmo sentido ou sentido contrário ao do campo magnético (figura 7 (b)). Esses dois estados são energeticamente diferentes e são chamados de “spin up” e “spin down”. Um spin, que tenha sido 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 spin-rede” ( $T_1$ ), como mostrado na figura 7 (c). O retorno dos spins para o nível mais baixo de energia também pode ocorrer devido à interação entre spins, e esse tempo característico é chamado de “tempo de relaxação spin-spin” ( $T_2$ ) (IKEYA, 1993).

**Figura 7** – 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.



Fonte: Modificado de Ikeya (1993).

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

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

$$N_i \propto \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (47)$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right) \quad (48)$$

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

Portando, no equilíbrio térmico, pela equação (48), tem-se que  $N_1 > N_2$ . Isso quer 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. Entretanto, essa configuração tenderia a levar rapidamente o sistema para um estado onde  $N_2 = N_1$ , e a absorção de energia cessaria. Essa situação em geral não acontece, pois ocorre perda de energia do spin para a rede (ou por interações entre spins), como já citado acima (ORTON, 1968). Porém, se o campo de micro-ondas é intenso suficiente para promover todos os spins para o nível de energia superior ou se, o tempo de relaxação é longo o suficiente para a população do nível superior não ser restaurada ao nível inferior, um decréscimo na intensidade do sinal é observado. Essa situação é conhecida como saturação (IKEYA, 1993).

A absorção de energia pelo sistema paramagnético ocorre devido ao efeito Zeeman, que revela a possibilidade de desdobramento de dois níveis de energia para um elétron desemparelhado, ou seja, spin paralelo ou antiparalelo ao campo. O desdobramento dos níveis de energia ocorre devido à presença do campo magnético, que remove a degenerescência do sistema. A diferença de energia entre estes níveis é

$$\Delta E = g\beta H M_s \quad (49)$$

onde passamos a chamar de  $\beta$  o magnéton de Bohr e  $g$  é o fator espectroscópico (IKEYA, 1993).

Para uma espécie paramagnética que possui um elétron desemparelhado e o único momento magnético é aquele associado ao spin,  $S = 1/2$ , quando se aplica um campo magnético externo, os spins podem assumir dois valores possíveis,  $M_s = +1/2$  e  $M_s = -1/2$  (VUGMAN; HERBST, 2007).

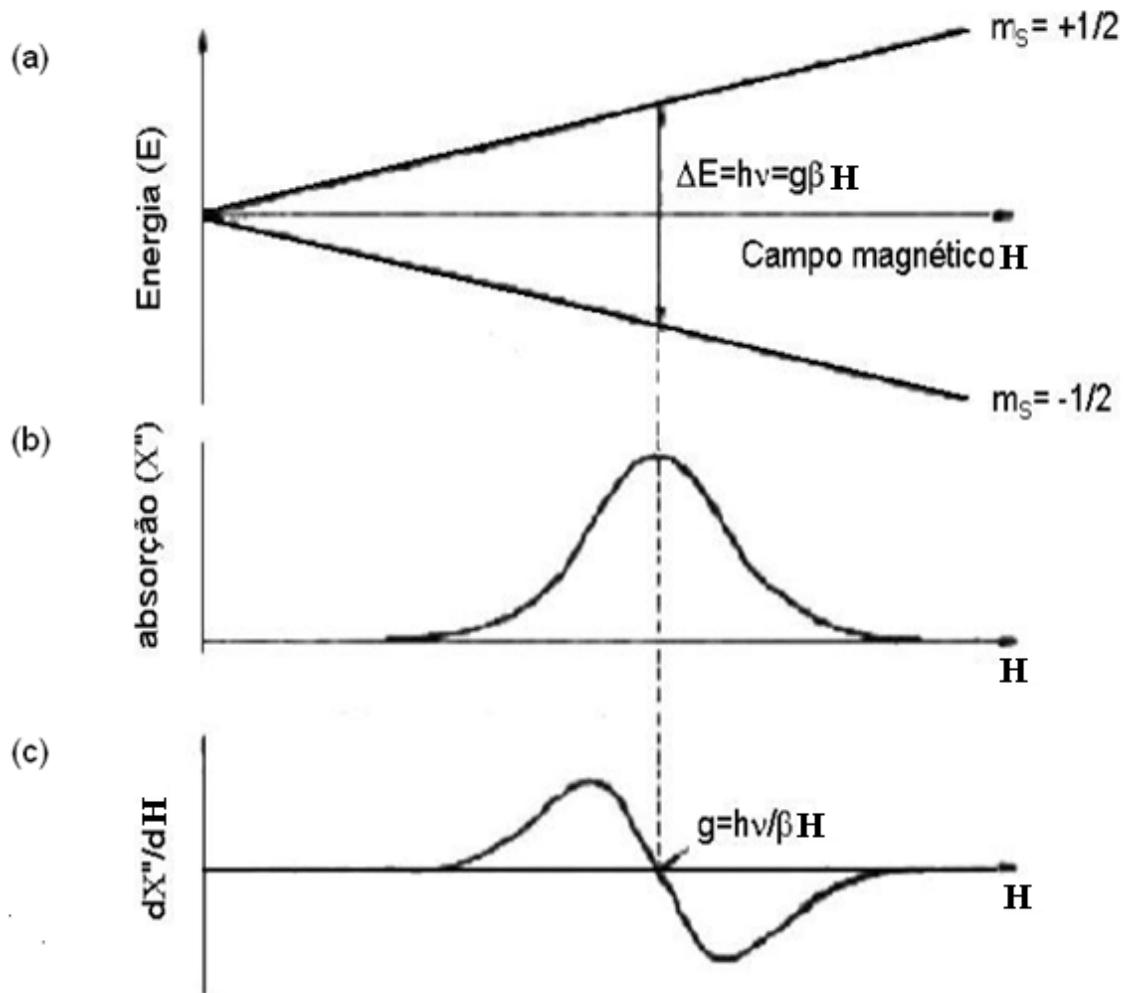
Quando é introduzida no sistema uma perturbação dependente do tempo (campo de micro-ondas), poderá ocorrer absorção ressonante de energia, se a frequência associada à perturbação for igual à frequência associada à diferença de energia entre os dois níveis (VUGMAN; HERBST, 2007).

O aproveitamento máximo da perturbação ocorrerá quando esta for perpendicular ao campo magnético aplicado. Portanto, sendo  $\nu$  a frequência da perturbação e  $h\nu$  a energia do fóton associado ( $E = h\nu$ ), a condição de ressonância fica dada pela seguinte relação básica (VUGMAN; HERBST, 2007):

$$h\nu = g\beta H \quad (50)$$

Quando a condição de ressonância é satisfeita, o sistema absorve energia do campo de micro-ondas. Essa energia faz com que ocorra uma inversão na direção do spin. No momento da transição, um sistema eletrônico apropriado, que faz parte dos espectrômetros de RPE, detecta a absorção de energia, ou usualmente sua primeira derivada. A figura 8 mostra um esquema com o desdobramento dos níveis de energia, a linha de absorção de energia e a derivada dessa linha (VUGMAN; HERBST, 2007).

**Figura 8** - Esquema mostrando (a) Desdobramento dos níveis de energia do spin eletrônico na presença de um campo magnético  $H$  (b) a forma da linha de absorção de energia do campo de micro-ondas (c) a derivada da linha de absorção.



**Fonte:** Modificado de Vugman e Herbst (2007).

Para que a condição de ressonância seja alcançada em laboratório, pode ser variado a frequência  $\nu$ , o campo magnético  $H$ , ou ambos. Por razões técnicas, em um experimento típico de RPE, mantém-se fixa a frequência do campo de micro-ondas e varia-se o campo magnético. As espécies paramagnéticas sofrerão absorção de energia conforme a condição de ressonância é satisfeita para cada espécie, resultando em um sinal de RPE (ou conjunto de sinais) no espectro.

## 2.2 PRINCIPAIS PARÂMETROS DA RPE.

A interpretação dos espectros de RPE deve ser feita de uma forma rígida e quantitativa, em termos do tipo de interação dos elétrons desemparelhados com o ambiente, características do orbital ocupado pelo elétron, ou a natureza do movimento molecular. Nesta sessão serão apresentados os principais parâmetros usados na interpretação de espectros de RPE.

### 2.2.1 O Fator $g$

O fator  $g$ , ou fator espectroscópico tem grande importância para a análise de espectros de RPE. Como visto no capítulo anterior, é dado pela equação (34) e aparece originalmente nas equações que relacionam momento magnético e momento angular, sendo conhecido como fator de Landé. Para os casos em que o fator é modificado pelo ambiente em que se encontra o íon, o valor de  $g$  pode diferir do valor do fator de Landé. Dessa maneira, o fator  $g$  reflete o comportamento da vizinhança em que o íon se encontra. É esse fator  $g$  efetivo que é conhecido como fator espectroscópico.

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.

### 2.2.2 Intensidade da Integral do Sinal

Considerando uma linha de absorção de um espectro de RPE, onde a potência de microonda não é alta suficiente para que ocorra saturação e que, a modulação usada no experimento é pequena comparada com a largura de linha, a área integrada dessa linha revela a diferença na população dos spins nos níveis de energia. Dessa forma, o valor da absorção de energia de micro-ondas é proporcional ao número total de elétrons desemparelhados na amostra (POOLE, 1967).

A intensidade da integral é proporcional ao número de spins de uma amostra, em comparação com um marcador de campo magnético com parâmetros bem definidos (POOLE, 1967).

### 2.2.3 Largura de Linha

Até agora foi discutido a absorção de energia pelo sistema de spins como ocorrendo em um valor particular de campo magnético. Na prática a absorção de energia se estende em um intervalo de campo magnético, centrado no  $g$  da amostra em questão e se estendendo para ambos os lados (ORTON, 1968). A largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ) é definida como a distância entre o pico máximo e o pico mínimo da derivada da curva de absorção (IKEYA, 1993). Ela fornece um parâmetro suplementar caracterizando as condições de absorção.

As formas de linha são determinadas pelos tipos de interação entre o sistema de spins e sua vizinhança, enquanto a largura de linha depende da intensidade da interação e do tempo de relaxação (ALGER, 1968). As duas principais interações, que produzem aumento na largura de linha de ressonância, são as já citadas Interações Spin-Rede e Interação Spin-Spin.

A interação Spin-Rede é a interação que existe entre o spin do elétron desemparelhado e sua vizinhança (rede cristalina ou sistema molecular). Neste caso, a energia absorvida pelo spin é restaurada para a rede ou para todo o sistema molecular, o qual provê absorção de ressonância 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. Pelo princípio da incerteza de Heisenberg, pode-se concluir que a largura de linha é inversamente proporcional ao tempo de relaxação. (SAIFUTDINOV et. al., 2001).

No caso da interação Spin-Spin, as trocas de energia ocorrem entre spins, ao invés de ocorrer entre spin e a rede cristalina ou com o sistema molecular (SAIFUTDINOV et. al., 2001).

#### 2.2.4 Forma da Linha de RPE

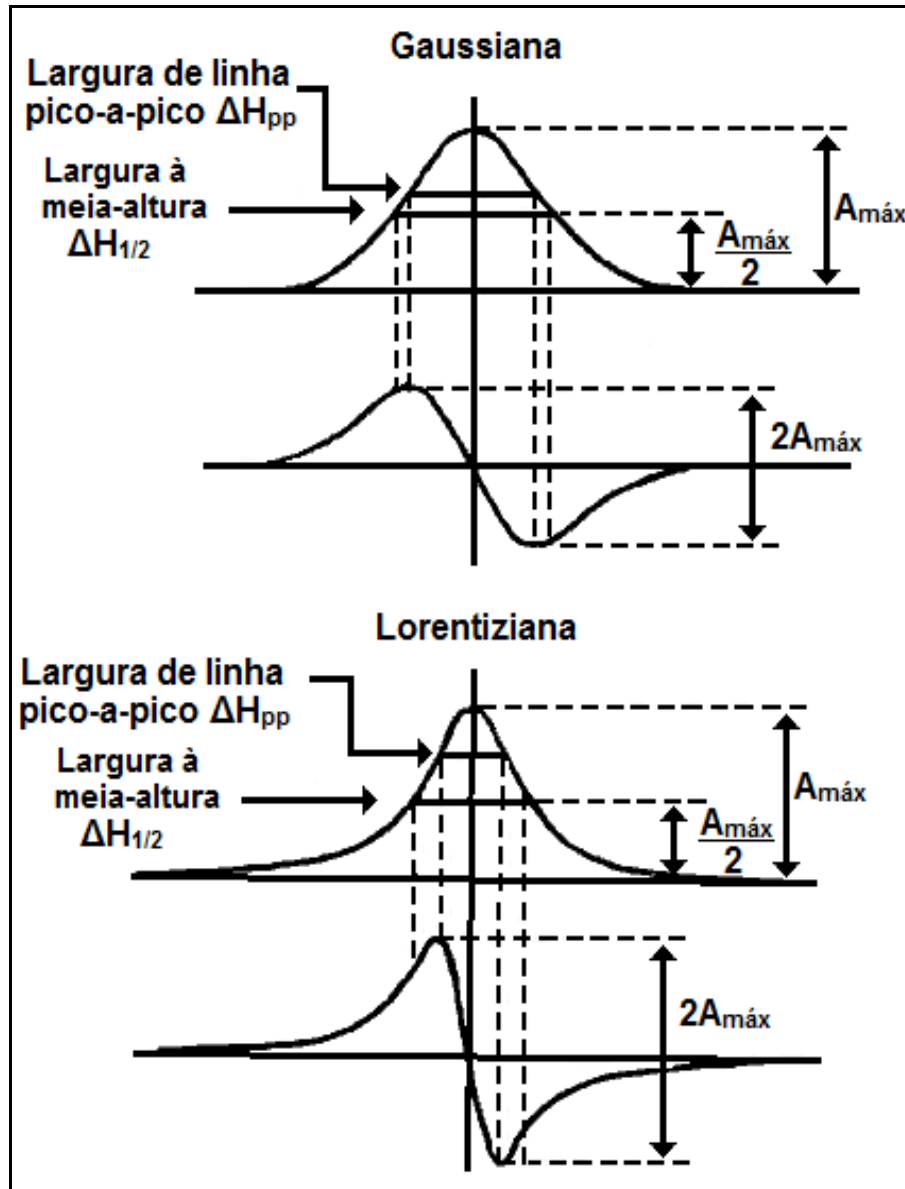
Os espectros de RPE representam a derivada primeira das linhas de absorção de micro-ondas, em função linear do campo magnético aplicado. As linhas de absorção são linhas: gaussiana (mais localizadas), lorentziana (linhas com “caudas” mais alongadas) ou a composição das duas. A figura 10 mostra a forma dessas linhas. A composição depende do problema específico: interações estáticas geralmente levam ao predomínio de gaussianas; interações dinâmicas favorecem as linhas lorentzianas (VUGMAN; HERBST, 2007).

Além da já citada largura de linha pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ), existe também a largura de linha à meia altura ( $\Delta H_{1/2}$ ). As duas larguras de linha podem ser relacionadas através da seguinte razão

$$R = \frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}} \quad (51)$$

O valor de  $R$  determina a relação entre o formato gaussiano e lorentziano. A figura 9 mostra esses parâmetros, e exibe como medir as diferentes larguras de linha em um espectro de absorção e em sua primeira derivada. A tabela 2 mostra valores da razão (51) para linhas gaussianas e lorentzianas.

Figura 9 – Formas de linha: Gaussiana e Lorentziana.



Fonte: Modificado de Ikeya (1993).

Tabela 2 – Valores da razão de largura de linha à meia altura por largura de linha pico a pico para as linhas Gaussiana e Lorentzianas.

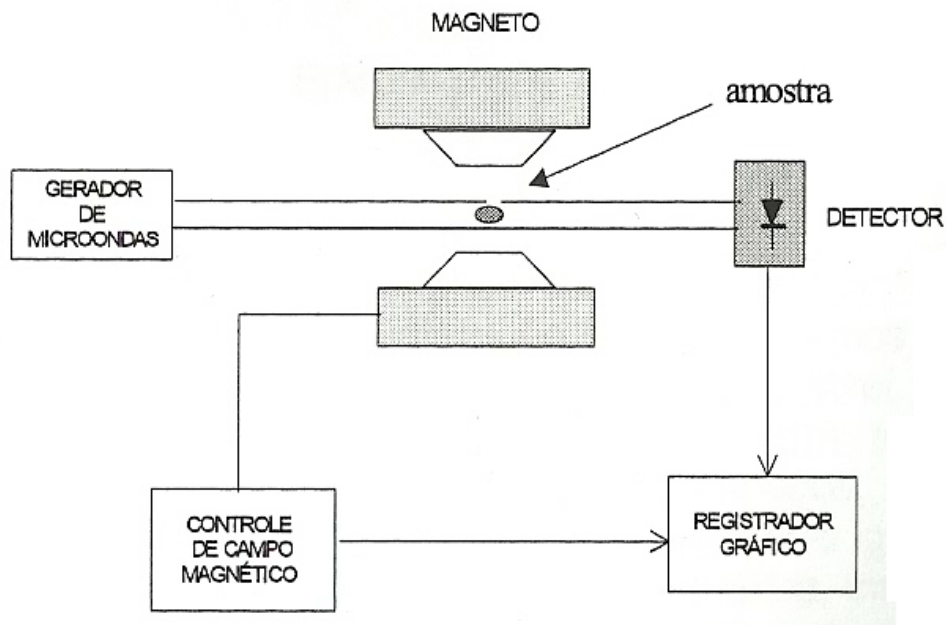
Forma de Linha	$\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}}$
Gaussiana	1,177
Lorentziana	1,732

Fonte: Modificado de Ikeya (1993).

### 2.3 ESPECTRÔMETRO DE RPE

De forma simplificada, um espectrômetro de RPE é formado por uma fonte de energia eletromagnética, um eletroímã e um detector. 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 da 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 intensidade nas frequências, onde houver ressonância (VUGMAN; HERBST, 2007). A figura 10 mostra esse “esquema simplificado”.

**Figura 10** – “Esquema simplificado” de um Espectrômetro de RPE.



**Fonte:** Vugman e Herbst (2007).

A grande maioria dos espectrômetros de RPE opera na faixa de frequências dos Giga-Hertz. Essa faixa 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 3 (VUGMAN; HERBST, 2007):

**Tabela 3** - Bandas que operam espectrômetros de RPE.

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

Fonte: Do autor.

A condução da onda eletromagnética é feita por um guia de onda, que é uma estrutura metálica tubular de seção reta transversal, usualmente retangular ou circular (VUGMAN; HERBST, 2007).

O guia de onda, que conduz o campo de micro-ondas, passa por dentro de uma bobina que gera um campo magnético. A bobina fica posicionada de tal maneira, que o campo magnético gerado por ela seja perpendicular ao eixo do guia de onda, e também ao vetor do campo magnético da onda eletromagnética que atravessa o guia. A amostra paramagnética é introduzida na cavidade ressonante, que fica na posição central da bobina (VUGMAN; HERBST, 2007).

Alguns sistemas mais sensíveis e apropriados que fazem parte de um espectrômetro de RPE comum serão apresentados a seguir.

### 2.3.1 Cavidade Ressonante

A intensidade da microonda que emerge do gerador é pequena para os fins que ela é utilizada. Para que uma intensidade significativa fosse obtida, seria necessário utilizar uma grande potência no gerador de micro-ondas, o que poderia complicar a relação entre a amplitude do sinal que chega e a sua diminuição na condição de ressonância (VUGMAN; HERBST, 2007).

Para resolver esse problema, o sistema completo conta com uma cavidade ressonante. A cavidade ressonante é uma cavidade retangular ou cilíndrica contendo um pequeno orifício através do qual está acoplada ao guia de ondas. No interior dessa cavidade estabelecem-se campos magnéticos de micro-ondas com intensidades bem maiores do que as que emergem diretamente do gerador. A ressonância elétrica da cavidade ocorre com a formação de ondas estacionárias,

causadas por interferência construtiva da onda eletromagnética após sucessivas reflexões nas paredes da cavidade (VUGMAN; HERBST, 2007).

### 2.3.2 Configuração em Ponte

É necessário que o sistema possua uma configuração chamada de ponte de micro-ondas, pois sem ela seria necessária que houvesse uma intensa absorção de energia, por parte da amostra, para que a redução do sinal do detector fosse percebida (VUGMAN; HERBST, 2007).

As pontes de micro-ondas funcionam como circuitos de propagação seletiva, interligando os ramos de guia de ondas provenientes da fonte de micro-ondas, da cavidade ressonante e do detector. Se houver equilíbrio das características de propagação (impedância característica) da micro-onda nestes três ramos, o sinal proveniente do gerador vai integralmente para a cavidade ressonante, nada chegando ao detector (VUGMAN; HERBST, 2007).

São dois os tipos de dispositivos que podem ser empregados na ponte de micro-ondas. Um deles é a Junção T híbrida ou “T mágico”, que nada mais é do que uma junção em forma de duplo T, que explora as configurações características de campos elétricos e magnéticos, em cada um dos guias acoplados. O outro tipo de dispositivo é o circulador de ferrita. Esse se baseia nas propriedades unidirecionais de propagação da micro-onda, em blocos de cerâmica ferromagnética (VUGMAN; HERBST, 2007).

Ajustando de forma adequada o acoplamento da cavidade ao seu ramo de guia de ondas, todo sinal é absorvido na cavidade, pois a passagem da micro-onda para o interior da cavidade não é submetida a uma transição abrupta da impedância característica. Dessa forma nenhum sinal chega ao detector, a absorção é percebida pois, quando o campo magnético chega ao valor que satisfaz a condição de ressonância, o aumento de absorção de micro-ondas por parte da amostra altera a impedância característica da cavidade, fazendo com que passe a haver uma reflexão de micro-ondas, que vão então chegar ao detector, gerando um sinal proporcional (VUGMAN; HERBST, 2007).

### 2.3.3 Braço de Referência

Detectores de micro-ondas normalmente usados utilizam diodos semicondutores. Com isso surge um problema: a intensidade do sinal de micro-ondas que provêm da cavidade pode ser pequena demais para ser detectado (VUGMAN; HERBST, 2007).

É necessário que se introduza no sistema um dispositivo de polarização chamado de braço de referência. Esse dispositivo retira uma pequena fração da micro-onda diretamente do gerador, então se ajusta a amplitude para que seja o suficiente para que o diodo funcione na região linear de operação. Ajusta-se também a fase desta micro-onda para que seja a mesma do sinal proveniente da cavidade, havendo assim a soma destes sinais. Caso esse processo não fosse realizado, poderia ocorrer o cancelamento parcial, ou até mesmo total, se as fases fossem diferentes (VUGMAN; HERBST, 2007).

### 2.3.4 Modulação e Amplificação

Para que o sinal possa ser convenientemente registrado é necessário que haja uma amplificação. O problema é que o sinal detectado é predominantemente composto de sinais de baixa frequência e baixa intensidade, pois a varredura do campo magnético é feita de forma lenta. Nesta região de baixas frequências situa-se a maior parte do ruído elétrico existente nos dispositivos eletrônicos que compõe o sistema. Esses ruídos podem mascarar as informações contidas no sinal, caso seja amplificado juntamente com ele. Como o ruído e o sinal ocupam a mesma faixa de frequência, não há maneira de eliminar um sem também perder o outro (VUGMAN; HERBST, 2007).

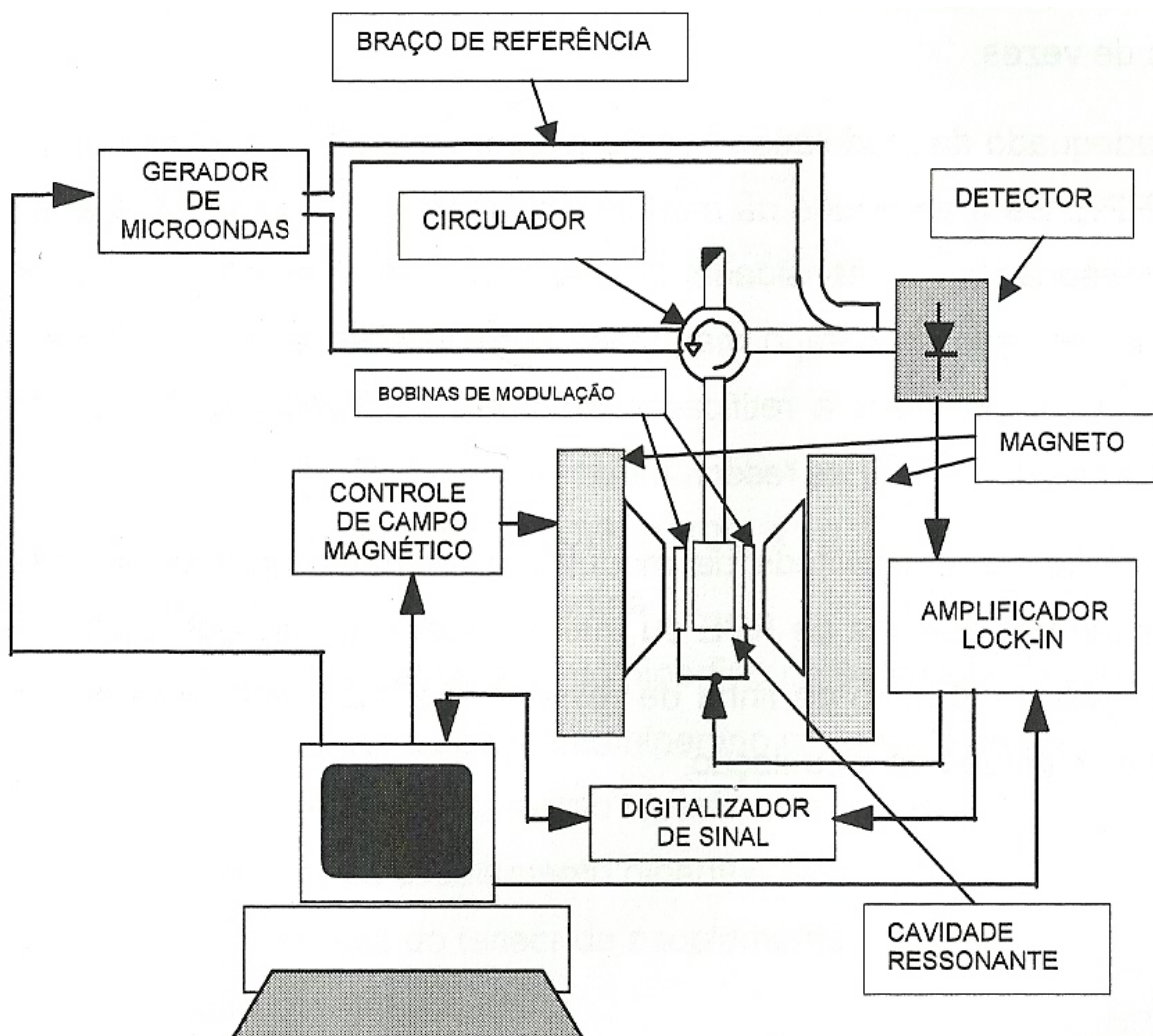
Nesse caso se faz uso de uma técnica chamada modulação. Essa técnica possibilita deslocar a informação contida no sinal detectado, para regiões de maior frequência, de forma a evitar os ruídos, ou seja, a amplificação do sinal de RPE é feita de forma a remover o ruído por amplificação seletiva em frequência. A frequência de oscilação usada neste campo de modulação vai de algumas dezenas de Hz até cerca de 100 kHz, que é o valor mais comumente usado (VUGMAN; HERBST, 2007).

A frequência do sinal detectado é a mesma da modulação do campo magnético. Depois de amplificado, usando-se um equipamento chamado de amplificador *lock-in*, o sinal é restituído à sua faixa de frequências original por um processo chamado de retificação síncrona. Após esse processo, o sinal obtido corresponderá à derivada primeira da linha de ressonância (VUGMAN; HERBST, 2007).

### 2.3.5 Sistema Completo

As informações das sessões anteriores mostram o funcionamento de um espectrômetro de RPE típico. A figura 11 exibe um esquema com todos os sistemas descritos.

**Figura 11** – Esquema de um espectrômetro de RPE típico.



Fonte: Vugman e Herbst (2007).

A figura 12 mostra a foto do espectrômetro em que foram realizadas as medidas. Trata-se de um espectrômetro de RPE JEOL (JES-PE-3X), do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) da Universidade Estadual de Londrina.

**Figura 12 - Espectrômetro de RPE JEOL (JES-PE-3X).**



Fonte: Do autor.

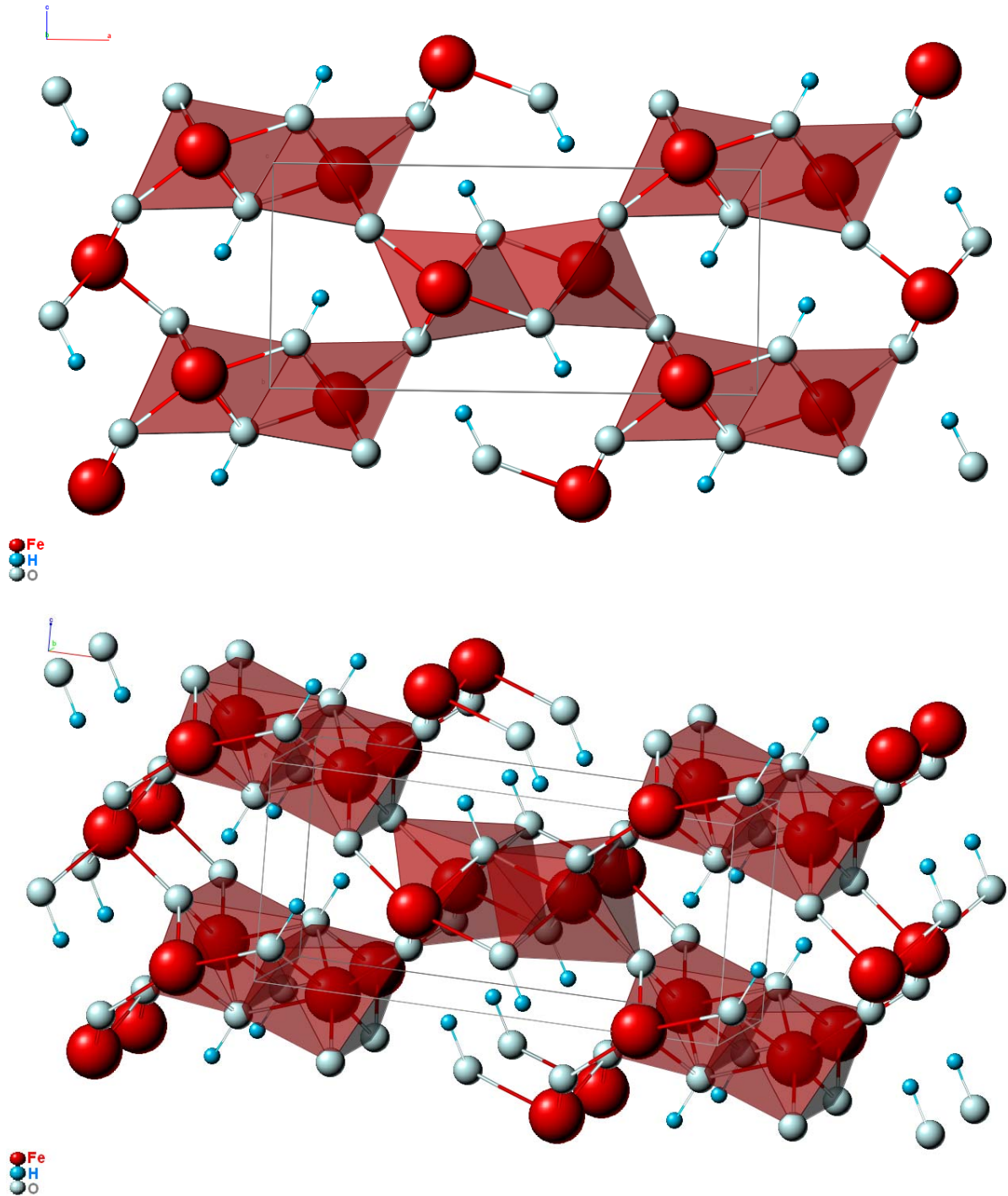
### 3 GOETHITA

O mineral Goethita é um oxihidróxido de ferro, de fórmula química  $\alpha$ -FeOOH. Este mineral é um dos compostos de ferro mais abundantes na natureza e faz parte de vários tipos de solos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), assim como os minerais Hematita, Ferridrita e Caulinita (SIQUEIRA et. al., 2011). A Goethita está contida nos solos e sedimentos, nos produtos de erosão das rochas e nos produtos de corrosão do aço. Nomeada em 1815 por Johann Wolfgang von Goethe, 1749-1832, a goethita é um dos óxidos de ferro mais termodinamicamente estáveis à temperatura ambiente e é produto final de muitas transformações. Em um agregado massivo, na forma de cristal, a goethita tem coloração marrom escura, ou preta, enquanto o pó é amarelo, e é responsável pela coloração de muitas rochas e solos. Este mineral tem sido usado como pigmento amarelo para produção de tintas e toners de impressora, assim como precursora para a produção de partículas magnéticas para materiais de memória magnética. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

#### 3.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA

A goethita consiste num arranjo de ânions com estrutura hexagonal compacta (HPC - *Hexagonal Close Packed*) ( $O^{2-}$  e  $OH^-$ ), com íons de  $Fe^{3+}$  ocupando metade dos interstícios octaédricos dentro de uma camada. Os íons de ferro são distribuídos em duas fileiras, separados por duas fileiras de sítios vazios. Cada íon de ferro está circundado por três  $O^{2-}$  e três  $OH^-$  que resulta em  $FeO_3OH_3$ , uma estrutura octaédrica. Esta distribuição apresenta uma simetria ortorrômbica com  $a = 0,9956$  nm,  $b = 0,30215$  nm e  $c = 0,4608$  nm (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). A figura 13 representa a estrutura da Goethita.

Figura 13 - Estrutura da Goethita.



Fonte: Mineralogy Database (2012).

Apesar de o mineral goethita apresentar uma grande variedade de formas e tamanhos, possui essencialmente uma morfologia básica – Acicular. Cristais aciculares de goethita podem diferir em comprimento de alguns poucos décimos de nanômetros a vários microns. Cristais macroscópicos de goethita natural podem ser maiores que vários milímetros (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

## 3.2 FATORES DE INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS DO MINERAL GOETHITA

### 3.2.1 Substituições de Al na Estrutura

É possível que ocorra substituições de cátions na estrutura da Goethita. Uma das substituições mais comuns e que traz efeitos interessantes é a substituição por Alumínio. Essa substituição ocorre com certa frequência em amostras naturais de Goethita devido à considerável abundância de Al em solos e rochas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

No caso da substituição por Al, os átomos de Fe da estrutura da Goethita podem ser substituídos pelos átomos de Al. O Al é cerca de 17% menor que o  $\text{Fe}^{3+}$ . Mais de um terço do  $\text{Fe}^{3+}$  da goethita pode ser substituído por Al. Os cristais de Goethita se tornam menores com o aumento da concentração de Al. Esse aumento de Al na estrutura também causa um aumento na concentração de defeitos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

O campo magnético hiperfino diminui com o aumento de Al na estrutura. Isso é esperado pois o Al (diamagnético) não contribui para o campo magnético. O campo magnético hiperfino também é reduzido conforme o tamanho do cristal diminui. Portanto ambos, substituição por Al e tamanho do cristal, devem ser considerados para a variação do campo magnético hiperfino (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### 3.2.2 Área de Superfície

Existe uma relação inversa entre área de superfície e tamanho de partícula. Como o tamanho de partícula/cristalinidade é governado fortemente pelo ambiente químico experimentado durante o crescimento do cristal, a área de superfície de um óxido de ferro depende do método de síntese e no caso de óxidos de ferro naturais, do ambiente onde foi formado (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Portanto, como dito acima, o tamanho de partícula, e assim, a área de superfície de um óxido de ferro e também a porosidade, dependem fortemente das condições sob as quais o cristal teve seu crescimento. Por exemplo, altas taxas de crescimento a baixas temperaturas podem levar a um cristal com baixo

ordenamento, com área de superfície de mais de várias centenas de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , enquanto baixa área de superfície pode crescer a altas temperaturas e baixa taxa de formação (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Existem vários fatores que influenciam no crescimento de um cristal de óxido de ferro, como por exemplo, temperatura, fonte de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou outros complexos de ferro) ou até presença de impurezas ou substituições de íons como Al, Mn e Si. Como o tamanho da partícula é um resultado da interação entre esses vários fatores, é difícil prever qual será a área de superfície de uma preparação em particular. Geralmente a área de superfície do mineral goethita pode diferir de 8 a  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Se o mineral goethita é submetido a um processo de desidroxilação, a área de superfície, em geral, aumenta inicialmente conforme a expulsão de água leva à formação progressiva de microporos em forma de fenda, e cai rapidamente após aquecimento acima de  $300\text{-}350^\circ\text{C}$  conforme os microporos são transformados em mesoporos e a sinterização se toma conta do processo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### 3.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO

#### 3.3.1 Propriedades Eletrônicas

Nos óxidos de ferro, como na Goethita, por exemplo, é a camada eletrônica 3d do Fe que determina as propriedades elétricas, magnéticas e espectroscópicas. Por isso, o orbital contendo esse elétron é de grande interesse. As configurações eletrônicas dos íons de ferro,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , que se encontram nos óxidos de ferro são a seguinte:  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ;  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Na camada 3d ( $n = 3$ ,  $l = 2$ ), existem cinco orbitais disponíveis (ver sessão 1.1.4) cada um com uma orientação diferente no espaço. Três desses orbitais são conhecidos como  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , e  $d_{xz}$  (quando juntos são chamados de  $t_{2g}$ ). Estes orbitais possuem quatro lóbulos, que são as regiões com maior probabilidade de encontrar o elétron, ou seja, com densidade eletrônica mais alta. Esses lóbulos estão direcionados entre os eixos de coordenadas. O segundo conjunto de orbitais consiste de  $d_z^2$  e  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ), os quais possuem seus lóbulos direcionados ao longo

dos eixos. Em um átomo isolado esses cinco orbitais são degenerados (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Em um sólido, entretanto, os átomos não estão isolados e os elétrons dos íons de Fe interagem com os dos outros íons, o que leva a uma mudança no estado de energia do íon. Em óxidos de ferro e oxi-hidróxidos os cátions são coordenados de forma octaédrica e/ou tetraédrica em relação aos íons negativos  $O^{2-}$  e  $OH^-$ . Dessa forma, com as interações eletromagnéticas do Fe com esses íons negativos, os orbitais  $d$  do Fe não possuem mais todos a mesma energia, como no caso em que o Fe está isolado (livre). Esses elétrons  $d$  nos orbitais direcionados ao longo dos eixos de coordenadas experimentam uma maior repulsão dos ligantes negativos do que aqueles entre os eixos, pois eles estão ao longo dos eixos cartesianos e sofrem uma maior aproximação dos ligantes. Como resultado disso, os cinco orbitais  $d$  são divididos em dois conjuntos de diferentes energias. A magnitude da diferença de energia entre os conjuntos de orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  é escrita como  $\Delta$  ou  $10Dq$  (desdobramento do campo cristalino). Em um sítio octaédrico, o conjunto  $t_{2g}$  possui menor energia, enquanto o inverso ocorre em um sítio tetraédrico (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Em óxidos de ferro, o  $Fe^{3+}$  está no estado em que cada elétron  $d$  ocupa um orbital separado, de modo que todos os cinco elétrons estão desemparelhados, isso em ambas as configurações, octaédrica e tetraédrica. Para a configuração octaédrica, o estado fundamental é  $(2t_{2g})^3(4e_g)^2$ , isto é, os três primeiros elétrons entram no nível  $t_{2g}$  e os elétrons restantes no nível  $e_g$ . O estado fundamental para a configuração tetraédrica do  $Fe^{3+}$  é  $(e_g)^2(t_{2g})^3$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Para a configuração octaédrica, o estado  $t_{2g}$  é estabilizado por uma energia equivalente a  $2/5\Delta$  ( $\Delta$  é da ordem de  $10000\text{ cm}^{-1}$  a  $20000\text{ cm}^{-1}$ ) e o estado  $e_g$  é estabilizado por  $3/5\Delta$ . A energia de estabilização é chamada de Energia de Estabilização de Campo Cristalino (Crystal Field Stabilization Energy, ou a sigla CFSE). Essa energia varia para diferentes configurações ( $t_{2g}$  e  $e_g$ ) em diferentes íons de diferentes compostos e pode privilegiar uma determinada simetria ou outra, além disso, essa energia influencia várias propriedades do composto (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### 3.3.2 Propriedades Magnéticas

O principal tipo de interação magnética entre íons de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios adjacentes em um sólido é a interação de troca (Exchange). Essa interação tende a causar um alinhamento paralelo ou antiparalelo nos spins. Em óxidos de ferro, os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  são cercados por íons de  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$ . Dessa forma, a interação de troca se dá de maneira indireta, sendo mediada por um dos ligantes. Esse processo é chamado de interação de super-troca (super-exchange). Elétrons desemparelhados nos orbitais  $e_g$  dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  interagem magneticamente com os elétrons dos orbitais  $p$  dos íons  $\text{O}^{2-}$  e, contanto que o cátion e o ligante estejam próximos o suficiente para permitir acoplamento dos seus elétrons, ocorre um efeito de acoplamento em corrente através do cristal. Existe uma dependência dessa interação com o comprimento da ligação Fe-O e, principalmente, com o ângulo da ligação. As interações de troca são fortes quando os ângulos das interações do  $\text{Fe}^{3+}$  são  $120\text{-}180^\circ$  e muito mais fracas quando os ângulos são de  $90^\circ$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A origem do campo magnético hiperfino em óxidos de ferro é a polarização dos elétrons interiores pelos elétrons  $3d$  do próprio átomo. Menores contribuições também podem vir da polarização dos elétrons  $s$  pelos elétrons  $3d$  dos cátions vizinhos. O campo magnético hiperfino aumenta rapidamente com a queda da temperatura abaixo da temperatura de ordenamento (temperatura de Néel ou temperatura de Curie) e, em temperaturas baixas o suficiente, pode alcançar a saturação. O campo magnético hiperfino diminui conforme cátions diamagnéticos, como o Al, entram na estrutura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### 3.4 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DA GOETHITA

Entre as propriedades físicas da Goethita, as magnéticas vêm sendo as mais difíceis de serem interpretadas e ainda não foram completamente compreendidas.

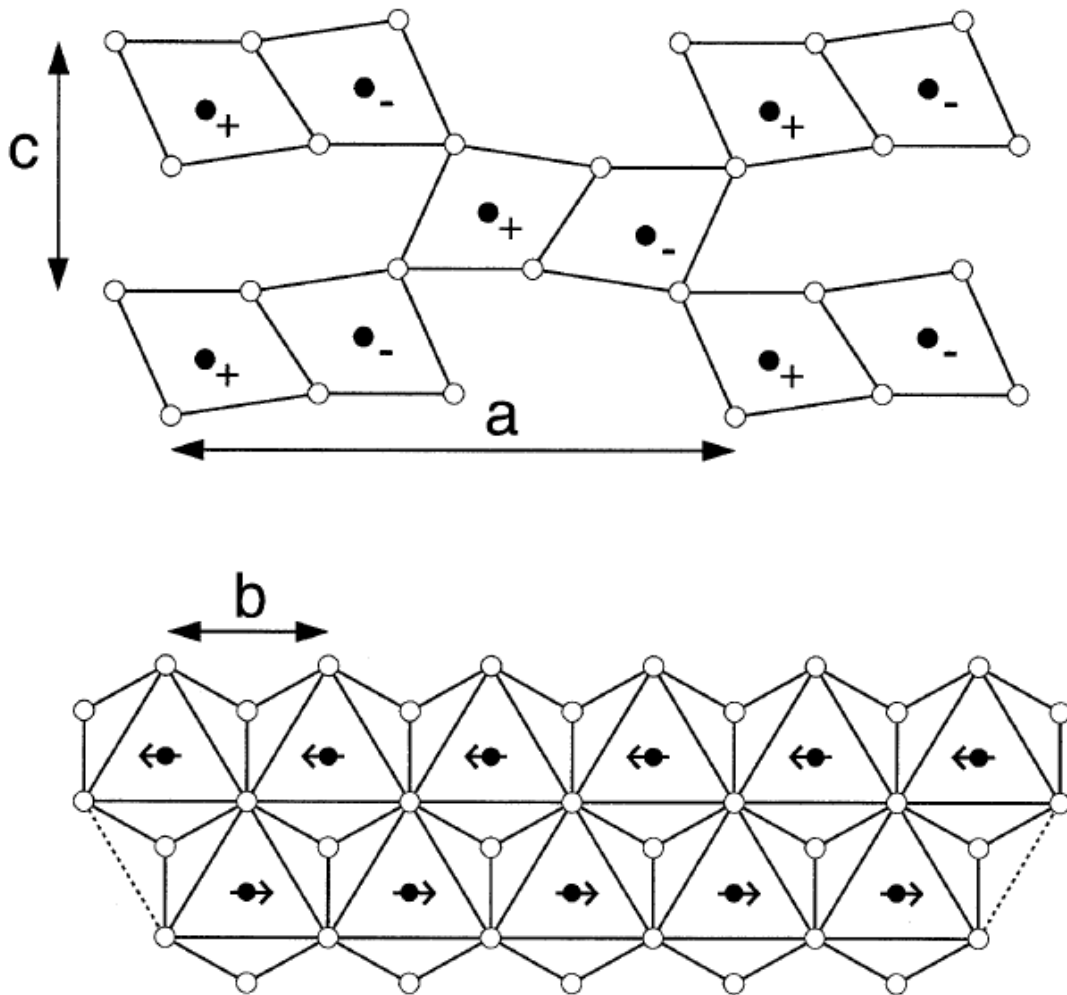
Em temperatura ambiente a Goethita apresenta comumente comportamento antiferromagnético. Esse seu comportamento é influenciado por sua relativamente baixa constante de anisotropia ( $10^{-3} \text{ J.m}^{-3}$ ) e pelo tamanho de partícula e substituições de Al na estrutura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Esse

mineral apresenta também um fraco ferromagnetismo. Esse comportamento parece ser devido a um número não balanceado de spins, causado provavelmente por defeitos (DUNLOP; OZDEMIR, 1997). O comportamento magnético da Goethita é algo que tem sido bastante estudado, inclusive recentemente, porém, várias explicações e estudos propostos permanecem controversos.

A maioria dos livros básicos e artigos afirmam que o mineral Goethita possui uma temperatura de Néel de 400K, apesar de esse valor poder variar segundo vários parâmetros (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Essa variação, segundo relatada, pode chegar a uma diferença de 261 a 398K, dependendo de fatores como cristalinidade, substituições na estrutura e concentração de vacâncias (BOCQUET; POLLARD; CASHION, 1992). Goethita bem cristalinizada costuma apresentar temperatura de Néel entre 393 e 403K (ÖZDEMIR; DUNLOP, 1996).

No estado antiferromagnético (abaixo da temperatura de Néel), os spins presentes no mineral Goethita estão orientados ao longo do eixo b, com os spins “para cima” e “para baixo” em correntes alternadas do octaedro, como mostra a figura 14 (na figura, os índices + e – representam diferentes orientações dos spins, por exemplo, para cima e para baixo, respectivamente). A interação de troca mais forte ocorre entre o vértice do octaedro, em cadeias contínuas, onde a ligação  $Fe_1-O-Fe_2$  faz um ângulo de  $124^\circ$ . A interação de super-troca entre a borda do octaedro (isto é, no interior das cadeias duplas) são fracas devido ao baixo ângulo de ligação (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

**Figura 14 - Estrutura cristalina e magnética do mineral Goethita.**



- Oxigênio
- Ferro

Fonte: (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Experimentos com difração de nêutrons mostraram que as células magnéticas e cristalográficas são as mesmas. Partículas menores que 15-20nm mostram comportamento super-paramagnético à temperatura ambiente e partículas menores que 8nm, abaixo de 77K. O comportamento super-paramagnético de Goethita microcristalina tem sido atribuído ao baixo acoplamento magnético entre cristalitos e à relativa alta concentração de defeitos de vacâncias (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### 3.5 TRANSFORMAÇÃO: GOETHITA – HEMATITA

Uma característica dos óxidos de ferro é que, sobre determinadas condições, eles podem se converter em outros. Sob condições apropriadas quase todo óxido de ferro pode se converter em pelo menos outros dois. Esses processos de conversão têm importante papel em processos de corrosão e em vários outros processos naturais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

O composto polimorfo  $\text{FeOOH}$  pode ser desidratado (perda de  $\text{H}_2\text{O}$ ) e se tornar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , quando sob influência de calor ou stress mecânico,  $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A decomposição de Goethita ( $\text{FeOOH}$ ) em Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) por aquecimento ocorre diretamente sem nenhuma fase intermediária. A temperatura de transformação geralmente depende da cristalinidade e taxa de substituição de Al na estrutura. Por exemplo, conforme a cristalinidade aumenta, a temperatura de transformação da Goethita em Hematita pode mudar de 260 para 320°C (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Hematitas obtidas por meio desse processo, em baixas temperaturas, retêm a morfologia acicular do mineral precursor (Goethita, no caso), porém, a temperaturas  $> 600^\circ\text{C}$  o processo de sinterização leva a uma Hematita com partículas irregulares (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

## 4 OBJETIVOS

A presente dissertação de Mestrado faz parte de um projeto mais amplo que visa o estudo de espécies paramagnéticas presentes em sedimentos marinhos e terrestres, utilizando métodos de análise, que possibilitem a identificação das fontes antropogênicas do tipo industrial e urbana, e a avaliação da toxicidade de possíveis contaminantes para o homem e a outros seres vivos que habitem este ecossistema, assim como no tempo de permanência destes no ambiente. Existe atualmente grande interesse no conhecimento destas interações, pois a preocupação com o meio ambiente torna-se cada vez maior em todo o mundo.

Nos últimos anos foram realizados diversos estudos pelo nosso grupo de pesquisa sobre espécies paramagnéticas presentes em solos (SIQUEIRA et. al., 2011), rochas (VALEZI, 2010), minerais (PORTUGAL, 2010) e sementes (BARBANA, 2012). Esse tipo de estudo possui grande importância, pois o solo, as rochas e os minerais formam a maior parte sólida do nosso. O estudo por RPE traz a oportunidade de entendermos melhor a estrutura desses materiais.

Dando continuidade a essa série de estudos, temos como objetivo nessa dissertação estudar as propriedades magnéticas do mineral Goethita com a variação da temperatura; mais especificamente, estudar por RPE a transição que ocorre no mineral Goethita, do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. Os estudos foram feitos tanto com amostra natural quanto sintética.

## 5 DETALHES EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

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

A amostra de Goethita Natural foi cedida pelo Museu de Geologia da UNESP de Rio Claro, tendo sido retirada originalmente da pedreira municipal da cidade de Antônio Pereira, Minas Gerais, Brasil.

As amostras foram submetidas a análises por difratometria de raios X (DRX), às quais comprovaram, por comparações com fichas cristalográficas disponíveis na literatura que, ambas as amostras tratam-se realmente do mineral Goethita, sem presença significativa de contaminantes ou outros tipos de minerais.

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizados em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) operando em banda X ( $\sim 9,5 \text{ GHz}$ ), do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina. As medidas com a amostra de Goethita sintética foram realizadas com a amostra na forma de pó, enquanto que as medidas da amostra de Goethita natural foram realizadas tanto na forma de pó como na forma de pequenas lascas de aproximadamente 5 mm de comprimento e 2mm de espessura. Para a amostra natural, a forma em lasca foi escolhida para realização dos experimentos por apresentar sinal mais intenso. As amostras foram medidas em tubos de quartzo de 4 mm de diâmetro, nas medidas em temperatura ambiente e em tubos de 3mm de diâmetro, nas medidas com variação de temperatura. Os experimentos com variação de temperatura foram realizados com o controlador de temperatura variável (JES-VT-3A), que acoplado ao espectrômetro de RPE, permite experimentos em uma faixa de temperaturas desde 100 até 570 K. Algumas medidas foram realizadas com um marcador de campo magnético de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  que foi mantido na cavidade do

espectrômetro de RPE, cujos espectros foram obtidos simultaneamente com os espectros das amostras analisadas.

As medidas com variação de temperatura foram realizadas na região de aproximadamente 300 a 444K, variando-se a temperatura em pequenos intervalos, diminuindo-se os intervalos nas regiões de maior interesse. As variações foram realizadas de forma que, para uma mesma amostra, todos os parâmetros como frequência, potência de micro-onda, amplitude, modulação do sinal, tempo de resposta e tempo de medida, fossem mantidos inalterados.

As medidas de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta$ - $2\theta$ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura  $2\theta$  utilizado foi de 5 a  $80^\circ$ , com passo angular de  $0,030^\circ$ . O tempo de contagem por ponto foi de 4,0 segundos. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras em pó, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 2 segundos.

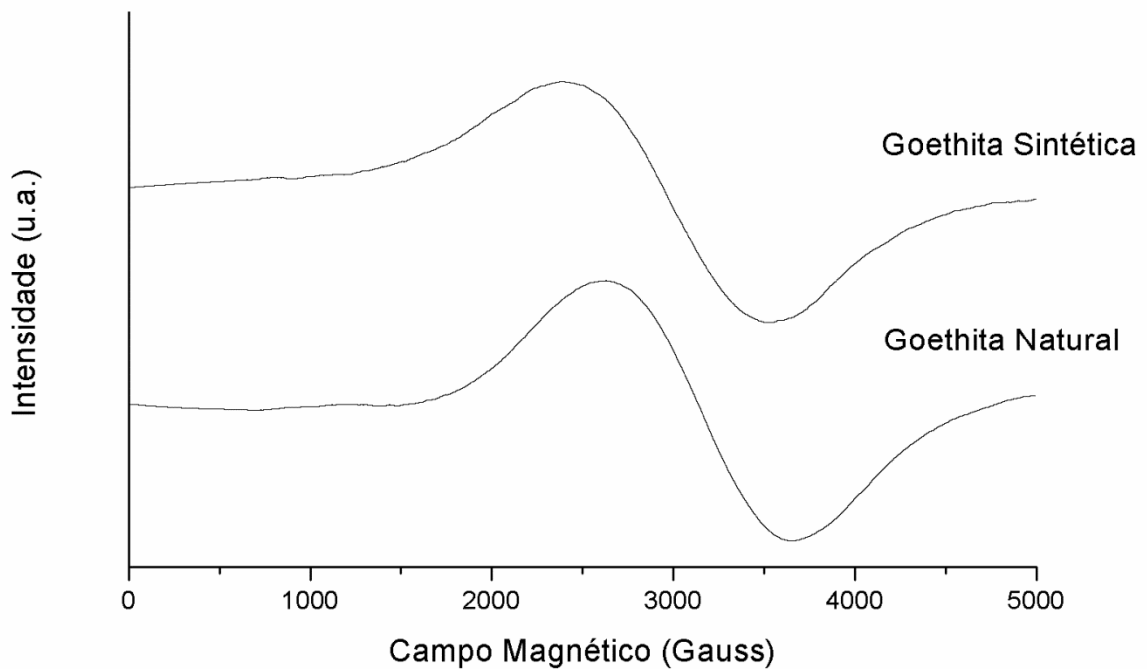
Os dados foram obtidos usando-se o programa OriginPro 8 SR0 v8.0724 (B724). As simulações foram realizadas usando-se o programa WINEPR SimFonia Version 1.25 da Bruker.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 SINAL DE RPE EM TEMPERATURA AMBIENTE

O mineral Goethita, como apresentado nas sessões anteriores, possui um comportamento antiferromagnético na temperatura ambiente. Por esse motivo não deveria apresentar sinal de RPE, pois os spins se cancelam aos pares, não resultando nenhuma diferença de população de spins entre os níveis de energia. Apesar disso, o espectro de RPE de ambas as amostras, sintética e natural, apresentaram uma linha de ressonância em seu espectro à temperatura ambiente (figura 15).

**Figura 15** - Espectro de RPE das amostras de Goethita sintética e natural à temperatura ambiente.



**Fonte:** Do autor.

As linhas de ressonância das amostras de Goethita sintética e natural possuem, respectivamente, largura de linha  $\Delta H = 1120$  Gauss e  $\Delta H = 1110$  Gauss e fator espectroscópico  $g \sim 2,1$ . Ambas as linhas possuem forma Lorentziana. Tal sinal é devido aos complexos de  $Fe^{3+}$ . Essas características estão em bom

acordo com os resultados apresentas por Guskos et. al. (2002). Uma pequena desigualdade entre as linhas de ressonância das amostras é esperada, pois a amostra natural pode conter contaminantes, além de poder existir diferenças estruturais como concentrações de vacâncias distintas, etc.; esses fatores influenciam na interação entre os momentos magnéticos, conseqüentemente causando uma diferença na absorção ressonante de energia.

O sinal de ressonância do espectro de Goethita em temperatura ambiente existe pelo fato de que, apesar desse mineral ter um ordenamento antiferromagnético, ele apresenta também um ferromagnetismo fraco (DUNLOP; ÖZDEMIR, 1997). A origem desse efeito não é completamente compreendida.

Özdemir e Dunlop (1996) afirmaram que o fraco ferromagnetismo existente na Goethita é devido a um número não totalmente balanceado de spins.

Liu et. al. (2006) propuseram que o momento magnético resultante da Goethita é devido a defeitos ou substituições de cátions na estrutura.

No artigo de Banerjee (1970) foi proposto que o fraco ferromagnetismo da Goethita pode ser resultado de ligações rompidas na cadeia contínua antiferromagnética (ferro-oxigênio-ferro). Desde que as vacâncias ocorram de forma aleatória, algumas dessas ligações quebradas contêm um número ímpar de spins antiparalelos. Essas ligações são responsáveis pelo momento de spin não balanceado.

Apesar de o efeito ferromagnético da Goethita não ter sua origem completamente compreendida, é fato que ele realmente existe e é responsável pelo sinal de RPE da Goethita em temperatura ambiente mostrado na figura 15. É importante citar que os espectros de RPE da figura 15 foram obtidos com uma amplitude muito alta (foi usado um fator multiplicativo de 320), portanto esses sinais são de intensidade baixa, devido justamente ao fato de terem origem em um efeito ferromagnético fraco.

Mesmo existindo esse fraco ferromagnetismo no mineral Goethita, e esse fenômeno ser responsável por todo o sinal de ressonância que existe no espectro de RPE em temperatura ambiente, ainda assim o estado magnético predominante nesse mineral é o antiferromagnético.

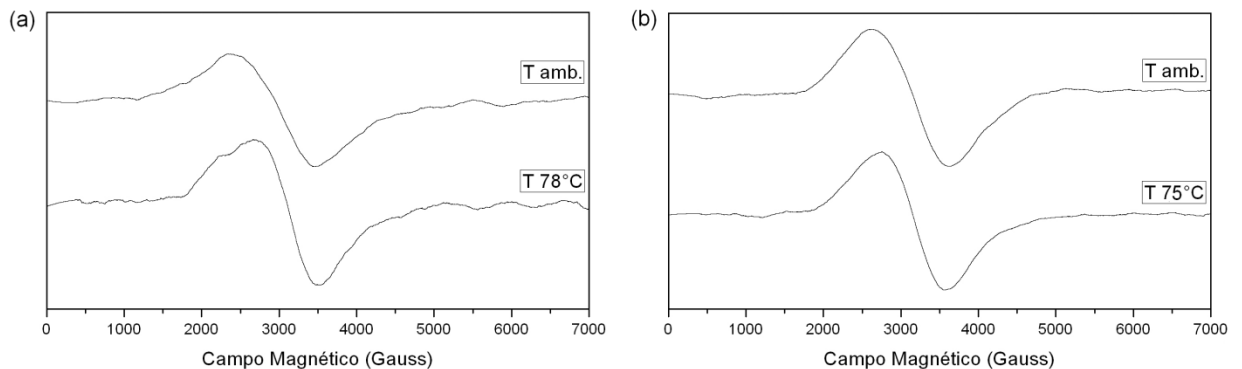
## 6.2 TRANSIÇÃO MAGNÉTICA

Como discutido na sessão 1.2.3, o estado antiferromagnético possui orientação de spins antiparalelos. Essa orientação tem uma forte dependência com a temperatura: quando um material antiferromagnético é aquecido acima de uma temperatura crítica (Temperatura de Néel), tal material torna-se paramagnético.

A mudança da resposta do sinal de RPE da Goethita em relação ao aumento da temperatura pode ser dividida em duas partes: mudanças no sinal devido às interações ferromagnéticas (que não é o foco do presente trabalho e será apresentada apenas uma breve descrição do seu comportamento); e as mudanças no sinal devido às interações antiferromagnéticas, que é o foco do trabalho.

Elevando a temperatura até aproximadamente 70°C (343K) nenhuma mudança significativa é observada no sinal de RPE, tanto no caso da amostra sintética quanto na natural. A figura 16 mostra esses resultados.

**Figura 16** - Espectros de RPE em diferentes temperaturas para as amostras de (a) Goethita Sintética; e (b) Goethita Natural.

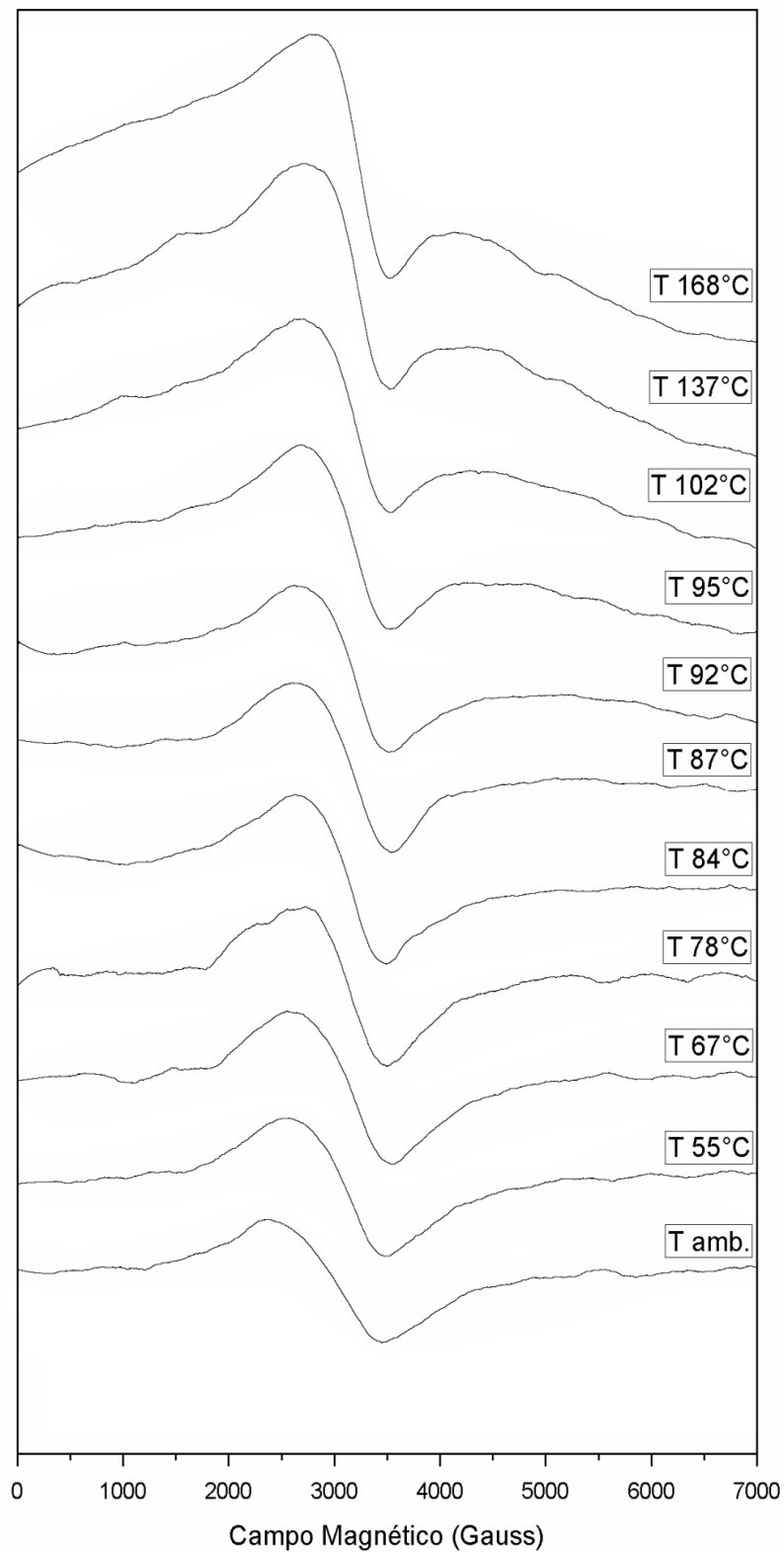


**Fonte:** Do autor.

Isso mostra que, apesar do aumento da temperatura, nenhuma mudança significativa ocorreu na amostra.

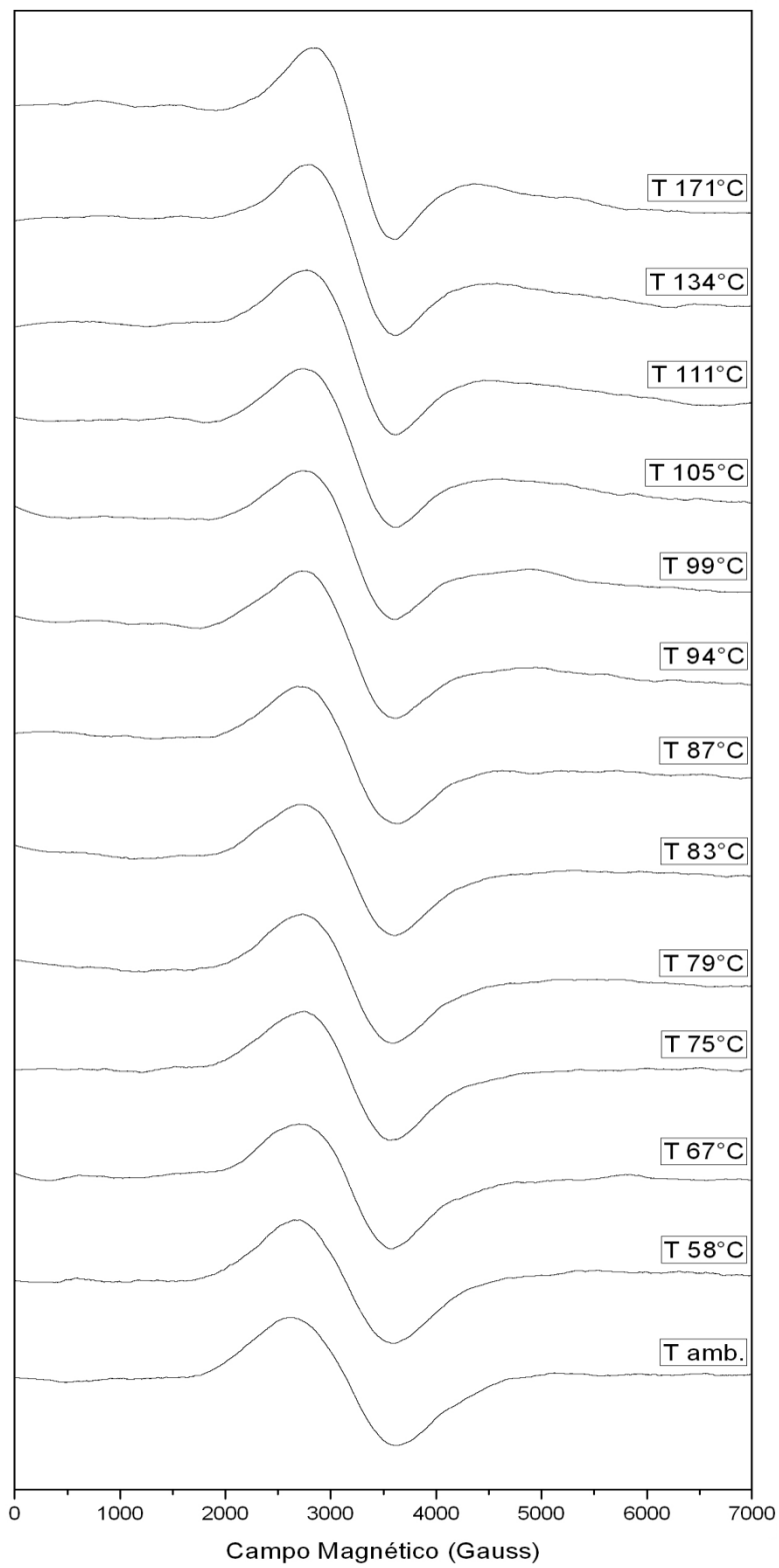
Continuando com o aumento da temperatura, foi possível perceber que o sinal de RPE começa a sofrer alterações. A linha de ressonância devido à interação ferromagnética começa sofrer uma mudança na largura de linha, na intensidade e no fator  $g$ . O mais notável e interessante a ser observado é que começa a surgir uma nova linha de RPE, como pode ser observado nos espectros das figuras 17 e 18.

**Figura 17** – Espectros de RPE com variação de temperatura da amostra de Goethita sintética.



**Fonte:** Do autor

**Figura 18** – Espectros de RPE com variação de temperatura da amostra de Goethita natural.



**Fonte:** Do autor.

Observando os espectros das figuras 17 e 18 pode-se verificar que o sinal de ressonância devido às interações ferromagnéticas, em ambas as amostras, sofreram basicamente, com o aumento da temperatura, duas mudanças: o fator  $g$  foi reduzido levemente; e a largura de linha pico a pico teve um decréscimo.

Além das mudanças na linha de RPE devido às interações ferromagnéticas, o mais importante a se notar nos espectros das figuras 17 e 18 é o surgimento de uma nova linha de RPE com o aumento da temperatura. Essa nova linha, que passa a envolver quase todo o espectro, possui uma largura extremamente grande, a qual não pode ser determinada com precisão pelo espectro experimental, assim como o seu fator espectroscópico  $g$ .

O surgimento dessa linha de RPE nos espectros das figuras 17 e 18 mostra que, antes de uma determinada temperatura (por volta de  $78^{\circ}\text{C}$  ( $351\text{K}$ )) para a amostra sintética e  $75^{\circ}\text{C}$  ( $348\text{K}$ ) para a amostra natural), as únicas espécies que contribuíam para a absorção de energia e, conseqüentemente, para o sinal de ressonância, eram as espécies que possuíam o fraco comportamento ferromagnético. As espécies que possuíam o comportamento antiferromagnético, predominantes no mineral, não absorviam energia, pois esses spins estavam todos orientados antiparalelamente, e conseqüentemente, não contribuíam para o sinal de RPE.

O aumento da temperatura é um efeito que “compete” contra o alinhamento antiferromagnético. Com o aumento da temperatura a agitação térmica tende a destruir o alinhamento, pois deixa os momentos de dipolo mais afastados entre si, de forma suficiente para que os átomos possam agir independentemente uns dos outros. Isso acontece, porque, pela exigência da mecânica quântica relativa à indistinguibilidade de partículas, com o aumento da temperatura, as funções de onda deixam de se sobreporem de forma suficiente para que ocorra o emparelhamento dos momentos de dipolo magnético (EISBERG; RESNICK, 1979). Dessa forma, o mineral, que inicialmente tinha comportamento antiferromagnético, passa a se comportar de forma paramagnética; começa a participar da absorção de energia e, conseqüentemente, a exibir sinal de RPE. Esses resultados mostram, portanto, a transição magnética que o mineral Goethita sofre com o aumento da temperatura.

Um fato muito importante a ser considerado é que o efeito ferromagnético na Goethita está intimamente ligado ao efeito antiferromagnético, ou

seja, a existência do efeito ferromagnético depende da existência do efeito antiferromagnético.

Isso ocorre, pois é necessário que exista o alinhamento antiferromagnético na Goethita para que as vacâncias, ou defeitos, existentes na estrutura, deixem o momento magnético não emparelhado. Dessa forma, a quebra do alinhamento antiferromagnético deve também destruir o efeito ferromagnético, pois apesar de continuar existindo as vacâncias na estrutura, quando a transição para o estado paramagnético ocorre, todos os spins tomam uma orientação aleatória e assim, as vacâncias não são mais responsáveis por nenhum momento desbalanceado. Portanto, as temperaturas de Curie e Néel devem coincidir, o que realmente está de acordo com a literatura (DE BOER; DEKKERS, 1997) (ÖZDEMIR; DULONP, 1996).

O sinal de RPE com  $g \sim 2,1$  que, em temperatura ambiente, é devido ao efeito ferromagnético fraco, continua existindo no espectro, mesmo após a transição para o estado paramagnético. Isso ocorre, pois esse sinal é devido a momentos não emparelhados, resultado de vacâncias na estrutura. Quando a transição ocorre, os momentos que antes estavam emparelhados antiparalelamente, e agora possuem orientação aleatória, passam a apresentar sinal de RPE, porém, além disso, os momentos com vacância na vizinhança continuam apresentando sinal de ressonância.

Quando a temperatura de Néel (e conseqüentemente a temperatura de Curie) é superada, todos os momentos passam a apresentar sinal, porém, existem agora duas espécies diferentes: uma espécie com vacância na vizinhança (que já apresentava sinal de RPE antes da transição); e uma espécie com a vizinhança completa. É de fato esperado que essas duas diferentes espécies apresentem sinais distintos, devido justamente à diferente interação que sofrem das suas vizinhanças. Um sinal de RPE tem suas características fortemente ligadas às interações que o spin em questão sofre do meio que o cerca.

É interessante observar que a linha que surge no espectro, devida ao efeito paramagnético, tem uma largura muito grande. Como a área da integral do sinal é proporcional ao número de espécies que sofrem absorção ressonante de energia, deve-se ter realmente um grande número de espécies contribuindo para o sinal, que antes da transição, não contribuía. Uma análise quantitativa será apresentada a seguir quando forem apresentadas as simulações de espectros.

O trabalho de Koksharov, Dolzhenko e Agazade (2010) mostrou resultados que se assemelham aos apresentados no presente trabalho, em alguns pontos. Entretanto, no trabalho citado, é identificada a transição de maneira diferente. Ocorreu uma mudança na linha de RPE em certa temperatura, durante a variação desta, sendo que, alguns graus acima, o sinal retorna à forma que tinha antes. Ou seja, o sinal de RPE sofre uma mudança que os autores identificam como indicação da transição, porém, em seguida o sinal retorna ao estado anterior à transição.

Os autores Franco e Santana (2009) mostraram resultados de um estudo de transição magnética por RPE do composto  $\text{La}_{0.998}\text{Sr}_{0.002}\text{CrO}_3$ , que são similares com os resultados do presente trabalho. No trabalho citado, os autores mostram o desaparecimento da linha de RPE devida ao composto em questão quando a temperatura é baixada e a transição do estado paramagnético para o antiferromagnético ocorre.

### 6.3 TEMPERATURA DE NÉEL

A temperatura em que ocorre a transição é a Temperatura de Néel do material ( $T_N$ ). No caso dos resultados do presente trabalho, essa temperatura não tem um ponto fixo, já que a transição começa em certa temperatura, aproximadamente acima de  $75^\circ\text{C}$  ( $348\text{K}$ ), e se estabiliza totalmente em aproximadamente  $170^\circ\text{C}$  ( $443\text{K}$ ). A variação da temperatura foi mostrada até esse valor, pois, imediatamente acima dessa temperatura não foram observadas mudanças significativas no espectro. Além disso, nas proximidades de  $200^\circ\text{C}$  alguns autores relatam que começa ocorrer desidratação e transformação da Goethita em Hematita.

Esse grande intervalo de temperatura ao qual a transição se estende, pode ser explicado pelo fato de ambas as amostras, sintética e natural, não possuírem homogeneidade. Medidas de RPE feitas com diferentes porções da mesma amostra apresentaram sinais que diferiam em intensidade e largura de linha, refletindo essa não homogeneidade das amostras. Isto pode ser devido a diferentes interações entre os  $\text{Fe}^{3+}$  de porções distintas da amostra, levando a outra resposta à variação da temperatura. Portanto, é como se diferentes porções da amostra

apresentassem  $T_N$  distintas. Assim o material como um todo sofre transição não em uma temperatura fixa, mas se distribuindo por certa região.

Realmente, é relatada por alguns autores uma grande variedade de temperaturas de Néel em diferentes amostras. Bocquet, Pollard e Cashion (1992) mostraram amostras distintas de Goethita, tanto naturais quanto sintéticas, que diferiam bastante entre si com relação à temperatura de Néel. A menor temperatura de Néel relatada no trabalho citado foi de  $-12^\circ\text{C}$  (261K) e a maior de  $125^\circ\text{C}$  (398K), uma diferença de 137 graus.

Bocquet e Kennedy (1992) mostraram que é possível que as partículas de Goethita por si só possam apresentar  $T_N$  diferente no material como um todo.

Bocquet e Hill (1995) afirmaram que a remoção de íons da estrutura da Goethita (aumento da concentração de vacâncias) tem forte influência na temperatura de Néel. A remoção de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  é mais efetiva na diminuição da temperatura de Néel do que a remoção de íons de oxigênio. Ainda segundo os autores, para uma determinada amostra de Goethita, uma diminuição na temperatura de Néel, em relação ao material como um todo, de  $127^\circ\text{C}$  (400K) para  $85^\circ\text{C}$  (358K), exigiu um aumento na concentração de vacâncias de ferro de 8%. Além disso, os autores mostraram que pequenos tamanhos de partículas resultam em aumento na concentração de vacâncias e conseqüentemente diminuição na temperatura de Néel.

Segundo Barrero, Vandenberghe e De Grave (1999) a temperatura de Néel tem uma queda com o decréscimo da cristalinidade e com o aumento na concentração de Al na estrutura da Goethita.

Barrero et. al. (2006) mostraram que existe uma relação da temperatura de Néel com o conteúdo total de água na estrutura da Goethita. Além disso, o conteúdo de água também influencia no comportamento magnético abaixo da temperatura de Néel. Segundo os autores, o mineral pode apresentar diferentes comportamentos com a variação do conteúdo de água, abaixo da temperatura de transição.

Todos esses resultados, mostrados pelos trabalhos citados acima, corroboram com o fato de que, se considerarmos uma amostra de Goethita que não possua uma homogeneidade, tanto de tamanho de partícula, cristalinidade, possível substituição de íons como Al na estrutura (no caso da amostra natural),

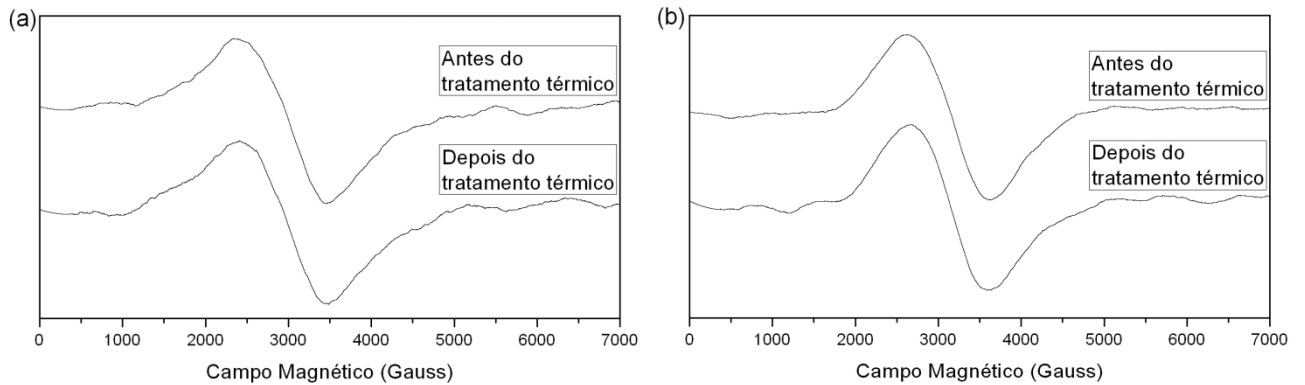
concentração de vacâncias, e até conteúdo de água na estrutura, tal amostra não apresenta uma temperatura de Néel bem determinada. Portanto, uma transição magnética como a apresentada aqui, acaba se estendendo por certo intervalo de temperatura, não ocorrendo em um ponto bem determinado. A substituição por íons, como o Al, apesar de ser algo comum em amostras naturais, não é um efeito considerado neste trabalho, visto que os resultados de DRX mostraram um grau de pureza apreciável em ambas as amostras.

#### 6.4 TRANSIÇÃO MAGNÉTICA VS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS

Outra questão importante para ser citada, em relação aos experimentos realizados sobre a transição magnética, é que essa mudança (surgimento de uma linha) no espectro de RPE, nada tem a ver com alguma mudança química nas amostras, como por exemplo, desidratação e transformação em Hematita, fenômeno esse bastante conhecido e estudado. Cornell e Schwertmann (2003) relataram que a temperatura de desidratação varia entre 260 e 320°C (533 a 593K), dependendo da cristalinidade da amostra. Martin-Hernandez e García Hernández (2010) reportaram que tal transformação começa a ocorrer em temperaturas próximas de 200°C (473K) e cessa próximo a 400°C (673K).

Dessa forma, a mudança no sinal de RPE deve-se realmente à transição magnética. Pode-se excluir a possibilidade de qualquer mudança permanente na amostra pela comparação dos sinais em temperatura ambiente, antes e depois do aquecimento. Ou seja, primeiro mediu-se as amostras sintética e natural em temperatura ambiente e após o aquecimento as amostras foram novamente submetidas a medidas por RPE, depois que o equilíbrio térmico na temperatura ambiente foi atingido. A figura 19 mostra a comparação para ambas as amostras.

**Figura 19** – Comparação dos espectros de RPE em temperatura ambiente, antes e após aquecimento, para as amostras: (a) Goethita sintética; (b) Goethita natural.

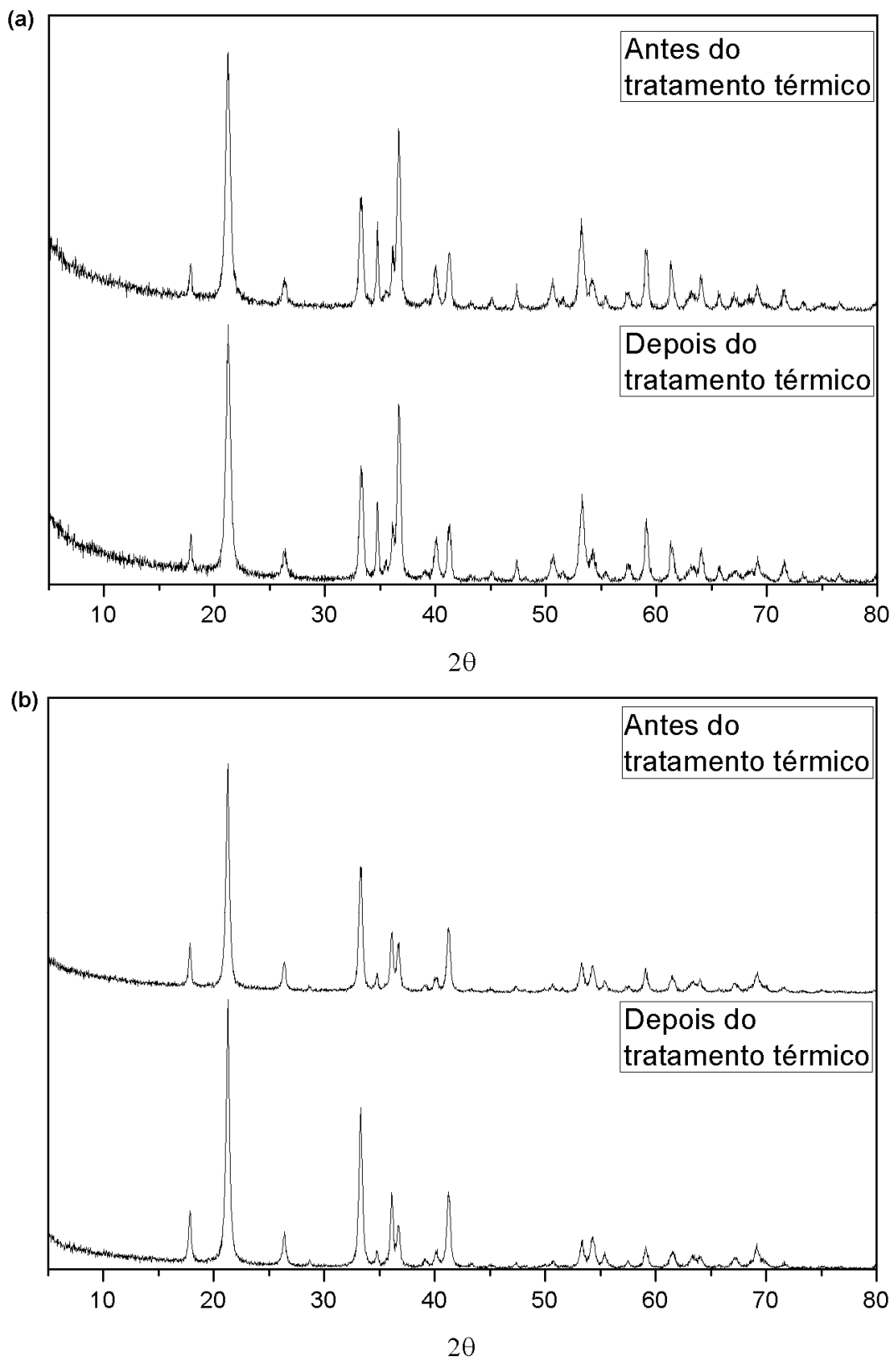


**Fonte:** Do autor.

É possível observar pela figura 19, que os espectros de RPE retornaram à forma original, após o aquecimento e sucessivo equilíbrio térmico na temperatura ambiente, mostrando que nenhuma mudança permanente ocorreu no mineral. Uma questão interessante a ser observado aqui é que, o retorno do sinal ao estado original acontece rapidamente. Além das comparações com os sinais, após o equilíbrio térmico total, foram realizadas medidas logo após a fonte de calor ser removida, o sinal de RPE retornou ao estado original poucos minutos depois, mostrando que a reorientação dos spins, e restabelecimento do estado antiferromagnético, acontece de forma rápida.

Para enfatizar a afirmação de que a mudança no sinal de RPE não tem relação com alguma mudança química que o mineral Goethita poderia sofrer com o aumento da temperatura, foram realizadas medidas de difratometria de raios X (DRX) para ambas as amostras (sintética e natural), antes e após tratamento térmico, análogo ao sofrido pelas amostras nos experimentos de RPE. A figura 20 mostra os resultados.

**Figura 20** – Comparação entre as difrações de raios X antes e após tratamento térmico para as amostras (a) Goethita sintética; (b) Goethita natural.



Fonte: Do autor.

É possível observar pela figura 20, que os picos de difração observados em ambas as amostras são os mesmos antes e após o tratamento térmico. Ocorreram pequenas mudanças nas intensidades do feixe difratado, principalmente na amostra de Goethita natural, o que é devido ao aumento da cristalinidade que ocorre em amostras quando tratadas termicamente. Isso mostra que o aquecimento das amostras nos experimentos de RPE não foi suficiente para que ocorressem mudanças químicas, como a desidratação e transformação em Hematita, por exemplo. Os resultados de DRX fortalecem a afirmação de que a mudança no sinal de RPE deve-se à transição magnética.

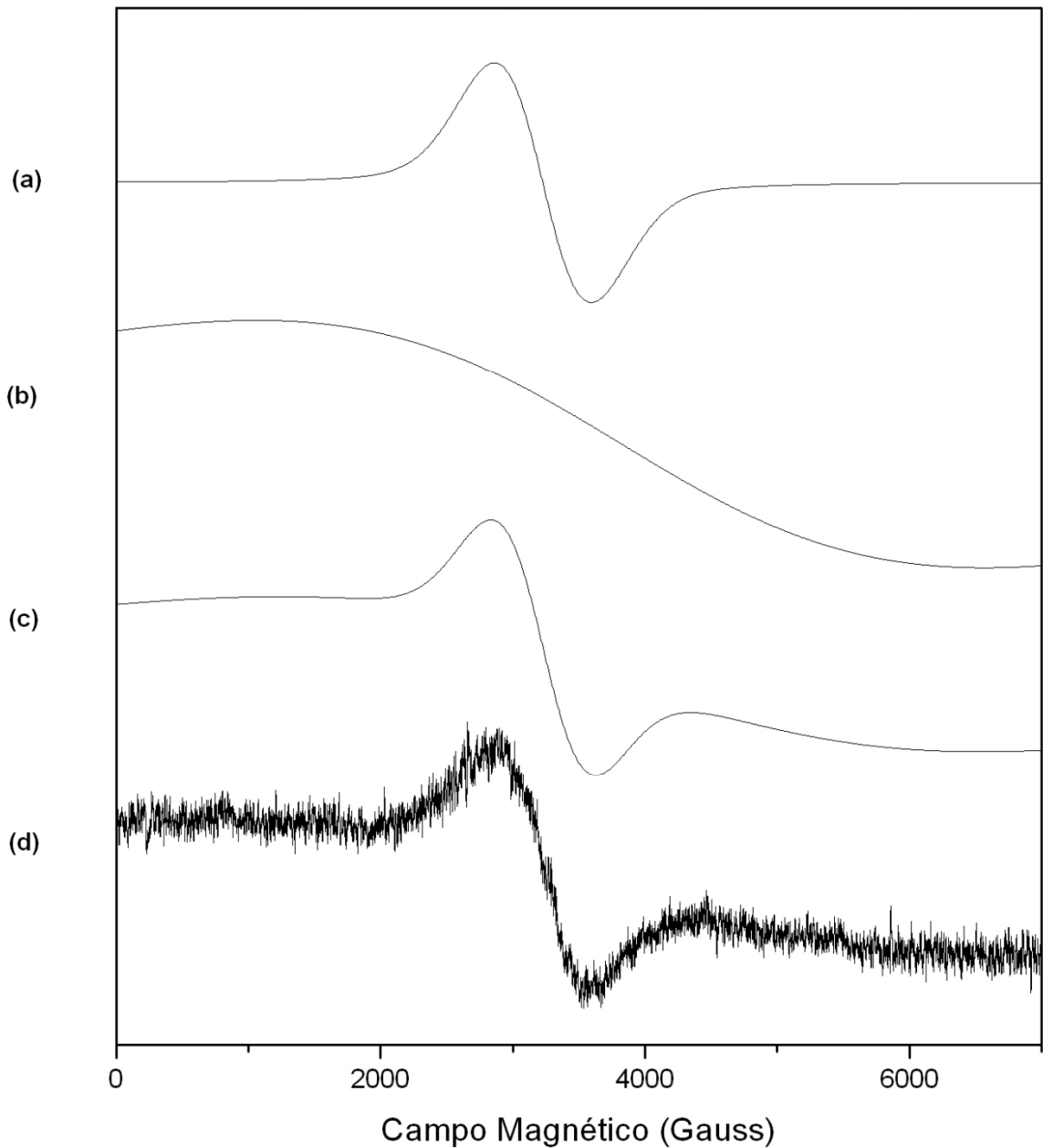
## 6.5 SIMULAÇÕES DE ESPECTROS

Com os resultados experimentais apresentados, pode-se notar que o espectro de RPE da Goethita em temperatura ambiente é formado por uma linha de ressonância, devido ao fraco ferromagnetismo presente no mineral, causado pela presença de vacâncias, que deixa spins não balanceados. Por outro lado, a uma temperatura superior à temperatura de Néel da amostra ( $T > T_N$ ), o espectro de RPE da Goethita passa a apresentar duas linhas de ressonância: a linha devido aos spins com vacâncias na vizinhança, que permanece no espectro, e uma linha devido aos spins com vizinhança completa. Ambas as linhas são, após a transição, devidas ao efeito paramagnético.

Com o intuito de separar essas linhas de ressonância do espectro, para que os parâmetros possam ser analisados de forma mais precisa, foram realizadas simulações utilizando-se o programa WINEPR SimFonia. A figura 21 mostra as linhas simuladas devido às diferentes espécies e uma comparação destas com o espectro da amostra de Goethita natural na temperatura de 171°C (444K) (amostra no estado paramagnético). Em (a) é mostrado a linha de ressonância simulada devido aos spins com vacâncias na vizinhança; em (b) é mostrado a linha de ressonância simulada devido aos spins com vizinhança completa; em (c) é mostrado a soma dos dois espectros anteriores; em (d) é mostrado o espectro real (o ruído presente nesse espectro é devido ao fato de que não foi usado nenhum tipo de filtro no espectro, diferentemente dos espectros anteriores). A figura 22 mostra a sobreposição dos espectros simulado e real. Foi realizada análise com as

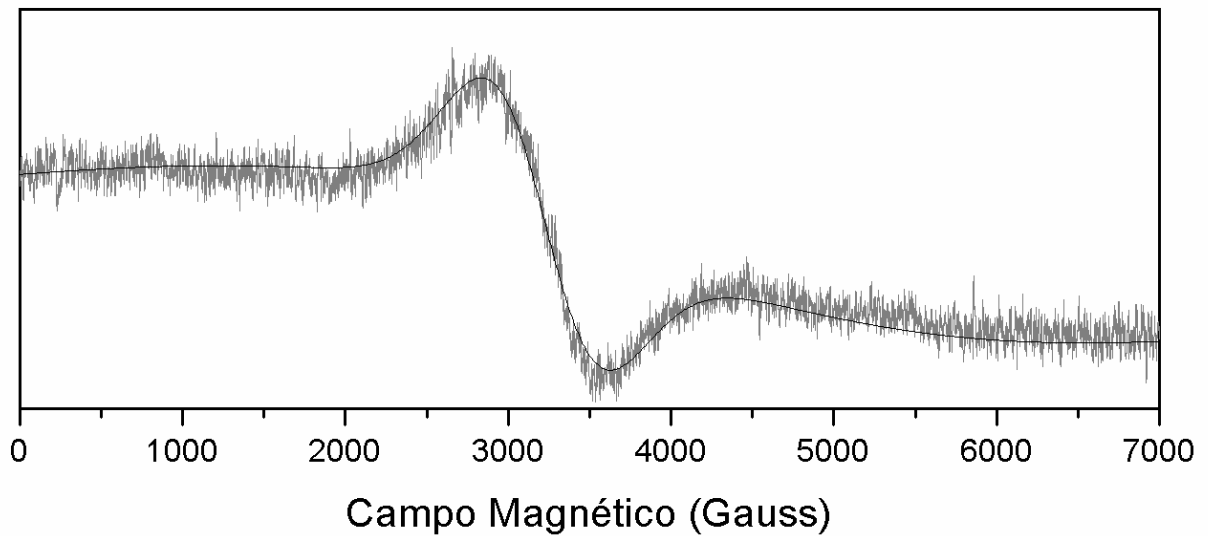
simulações da amostra natural, por ter sido a amostra à qual os espectros simulados melhor se ajustaram aos resultados experimentais.

**Figura 21** - Espectros da amostra de Goethita natural a 171°C. (a) Espectro simulado da linha devido a spins com vacâncias na vizinhança; (b) espectro simulado da linha devido a spins com vizinhança completa; (c) soma dos espectros simulados das linhas anteriores; (d) experimental.



**Fonte:** Do autor.

**Figura 22** - Comparação entre a linha simulada (preta) e a linha experimental (cinza) da amostra de Goethita a 171°C.



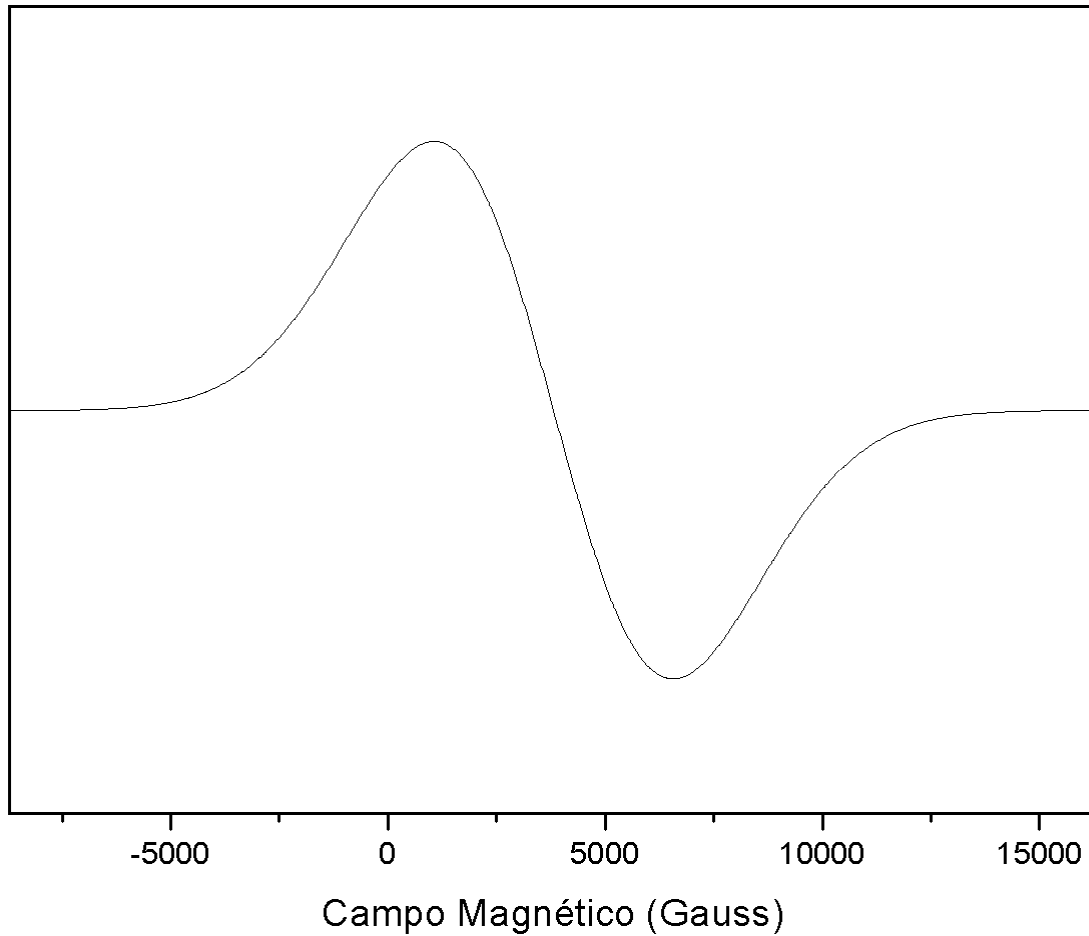
**Fonte:** Do autor.

É possível observar pelas figuras 21 e 22 que as simulações realizadas estão em bom acordo com os resultados experimentais. Dessa forma é possível obter informações mais precisas usando-se as linhas simuladas.

A linha paramagnética da Goethita natural devido às espécies com vizinhança completa a 171°C (444K) possui  $g = 1,7$ , largura de linha pico a pico de  $\Delta H_{pp} = 5500$  Gauss e a forma da linha é basicamente Gaussiana.

A figura 23 mostra a linha de ressonância simulada devida às espécies com vizinhança completa para a amostra natural a 171°C (444K) (amostra no estado paramagnético), com uma varredura maior de campo magnético, de modo que podemos observá-la de forma completa. É possível verificar por essa figura a linha de ressonância da Goethita devida às espécies com vizinhança completa no estado paramagnético. A parte da figura 23 com campo magnético negativo é apenas uma extrapolação feita na simulação para se observar a linha como um todo; em um experimento comum de RPE isso não poderia ser realizado.

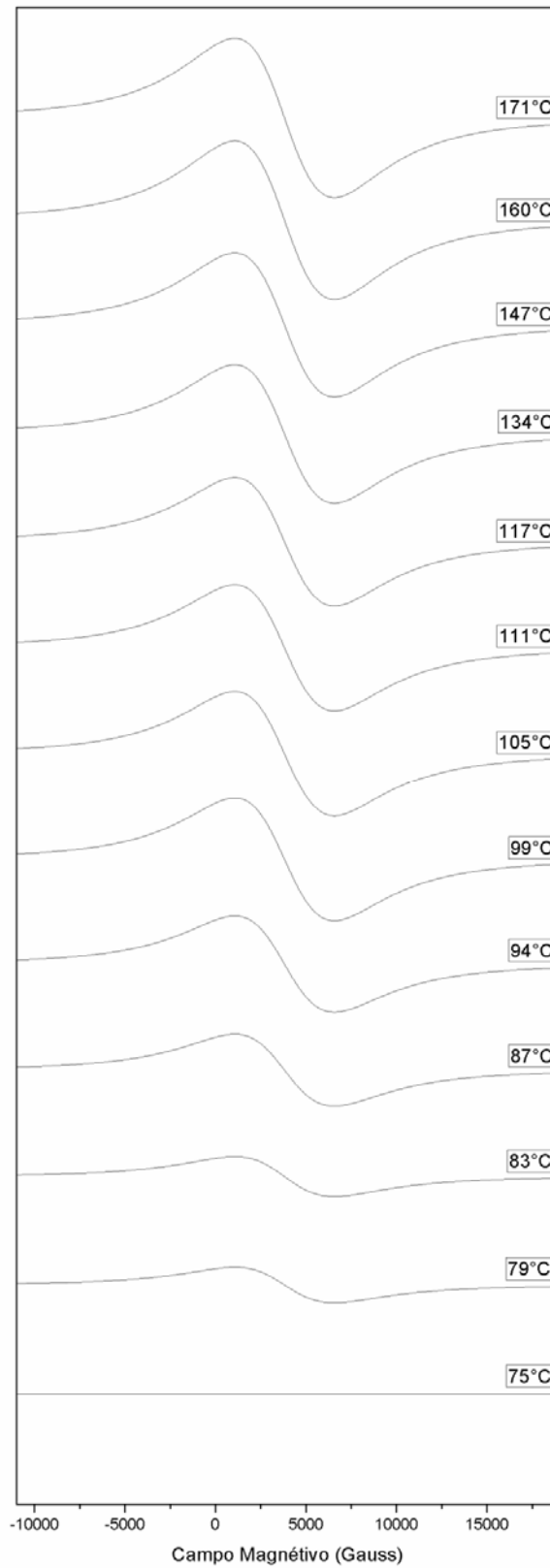
**Figura 23** – Simulação da linha devido às espécies com vizinhança completa da amostra de Goethita natural a 171°C (amostra no estado paramagnético).



**Fonte:** Do autor.

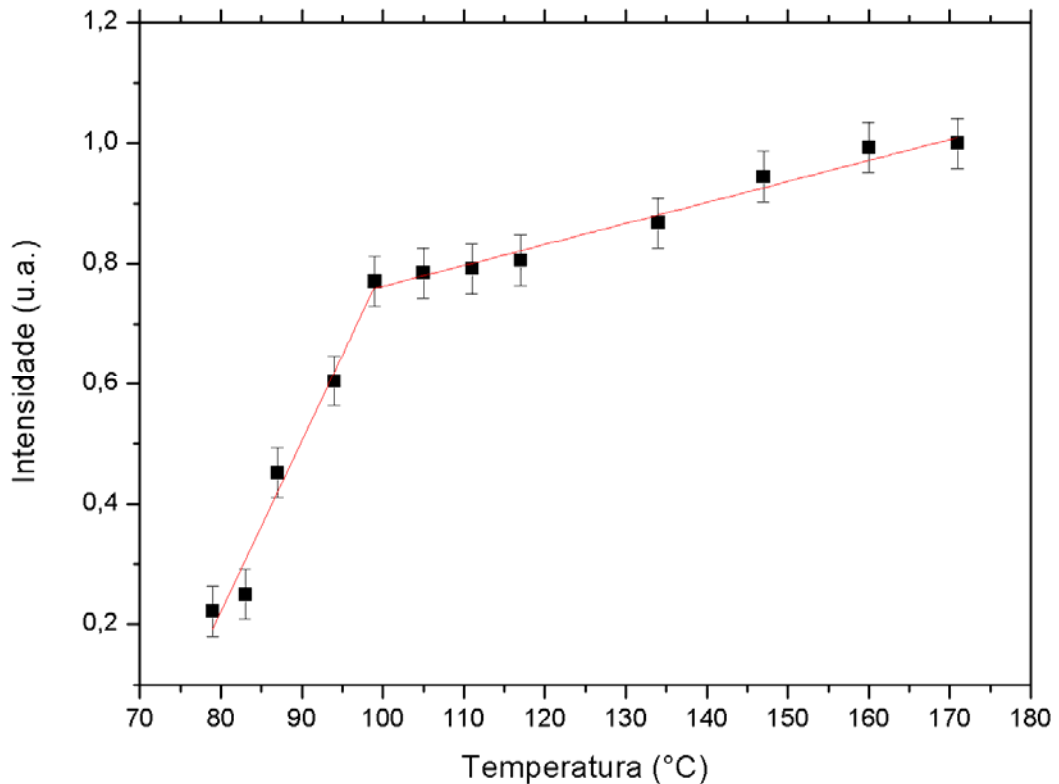
A figura 24 mostra como a linha de ressonância, devido às espécies com vizinhança completa, no estado paramagnético, varia com o aumento da temperatura, desde a temperatura que ocorre seu surgimento até onde se estabilizou. No caso da linha devido a espécies com vacâncias na vizinhança, não ocorrem grandes mudanças com a variação da temperatura. A figura 25 mostra um gráfico da variação da intensidade da linha devido às espécies com vizinhança completa em função da temperatura.

**Figura 24** - Variação da linha de ressonância (simulada) devida às espécies com vizinhança completa (estado paramagnético) da amostra de Goethita Natural.



**Fonte:** Do autor.

**Figura 25** - Variação da intensidade da linha de ressonância (simulada) devida às espécies com vizinhança completa (estado paramagnético) da amostra de Goethita Natural, em função da temperatura.



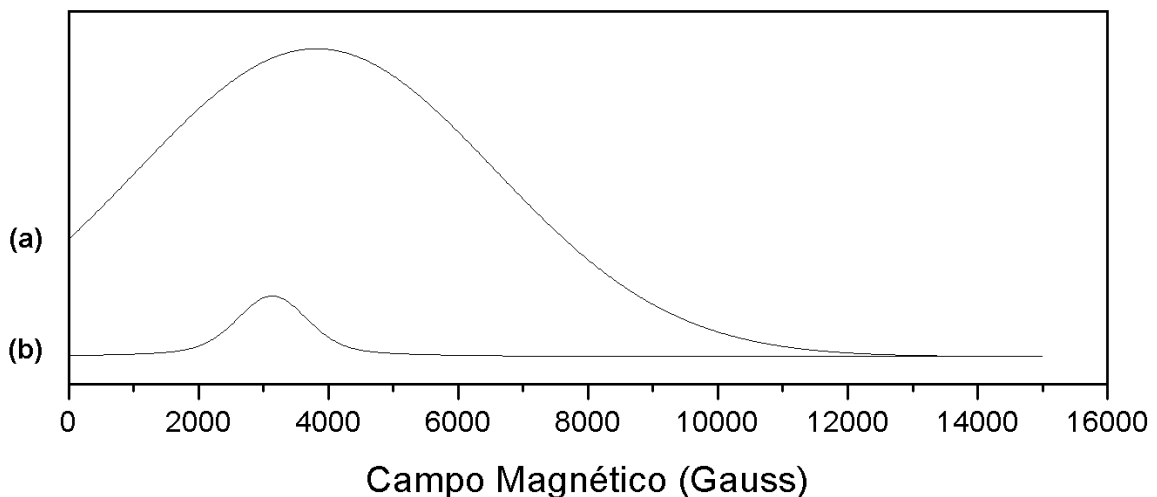
**Fonte:** Do autor.

Pela simulação da figura 24 é possível observar que até 75°C (348K), não existia nenhuma linha devida ao efeito paramagnético, ou seja, o material ainda era, com exceção da pequena porção que causava o fraco ferromagnetismo, puramente antiferromagnético. A linha devida ao efeito paramagnético começa a surgir apenas a partir de 79°C (352K). A forma, a largura de linha e o fator espectroscópico  $g$  mantiveram-se praticamente inalterados com a variação da temperatura, porém sua intensidade cresceu com o aumento da temperatura, o que pode ser observado na figura 25. O aumento da intensidade mostrou-se ocorrendo em duas taxas de crescimentos distintas; até 99°C (372K) o crescimento da linha se dá com uma taxa mais elevada, a partir dessa temperatura, a intensidade da linha cresce com uma taxa inferior. A 171°C (444K), a mudança na linha se estabilizou, ou seja, tem-se agora, um material que deve ser totalmente paramagnético. Ambas as linhas de ressonância que aparecem no espectro da

Goethita a 171°C (444K) são devidas ao efeito paramagnético, sendo a linha com  $g \sim 2,1$  devida às espécies com vacâncias na vizinhança e a linha com  $g = 1,7$  devida às espécies com vizinhanças completas. Além disso, é possível observar pelas figuras 24 e 25, de forma mais clara, a mudança gradual do estado antiferromagnético para o estado paramagnético, como já discutido anteriormente.

Com o auxílio das simulações foi realizada uma comparação entre as áreas das integrais das linhas de ressonância. Como mencionado anteriormente, a área da integral de um sinal de RPE é proporcional ao número de espécies que contribuem para o sinal. A figura 26 mostra a comparação entre as áreas das integrais dos sinais de RPE (simulados) da amostra de Goethita natural, para os casos: sinal devido ao efeito paramagnético (amostras a 171°C), considerando apenas o sinal devido aos spins com vizinhança completa; e devido ao efeito ferromagnético (amostra em temperatura ambiente).

**Figura 26** – Comparação das integrais dos sinais de RPE (simulados) de Goethita natural, devido a: (a) Efeito paramagnético (amostra a 171°C e levando em conta apenas o sinal devido a espécies com vizinhança completa); (b) Efeito ferromagnético (amostra à temperatura ambiente).



Fonte: Do autor.

Na figura 26, foi considerada, no caso da parte paramagnética, apenas a integral do sinal devido às espécies com vizinhança completa. Isso foi feito com o intuito de comparar a diferença entre o número de espécies que contribuem para o sinal, antes e depois da transição. A comparação deve ser feita apenas entre

as espécies que contribuem para o sinal antes da transição com as espécies que passam a contribuir para o sinal após a transição.

O cálculo das áreas das integrais da figura 26 mostra uma proporção de aproximadamente 1 para 25. Esse resultado mostra que realmente existe uma grande diferença entre o número de espécies que contribuem para o sinal nos diferentes estados, ou seja, a Goethita natural possui um número de espécies que contribuem para o sinal de RPE que é mais de uma ordem de grandeza maior, quando no estado paramagnético, do que antes de sofrer a transição, onde só as poucas espécies no estado ferromagnético contribuía para o sinal.

## CONCLUSÃO

As medidas de RPE das amostras de Goethita em temperatura ambiente mostraram uma linha de ressonância, com  $\Delta H_{pp} = 1120$  Gauss, no caso da amostra sintética, e  $\Delta H_{pp} = 1110$  Gauss, no caso da amostra natural, fator espectroscópico  $g \sim 2,1$ , e formato de linha basicamente lorentziano, para ambas amostras. A existência do sinal de RPE em temperatura ambiente foi atribuída ao fraco efeito ferromagnético.

Com os experimentos de variação de temperatura, a partir de  $75^{\circ}\text{C}$  ( $348\text{K}$ ), no caso da amostra natural e  $78^{\circ}\text{C}$  ( $351\text{K}$ ), no caso da amostra sintética, foram observadas duas mudanças no espectro: a linha de ressonância com  $g \sim 2,1$  teve o fator espectroscópico e largura de linha pico a pico reduzidos com o aumento da temperatura; o surgimento de uma nova linha de ressonância nos espectros.

A linha de ressonância, observada com a elevação da temperatura, foi atribuída à transição magnética do estado antiferromagnético para o estado paramagnético. A transição magnética mostrou-se gradual, ocorrendo nas temperaturas citadas e se estabilizando próximo de  $171^{\circ}\text{C}$  ( $444\text{K}$ ). A não homogeneidade das amostras em fatores como tamanho de partícula, cristalinidade, possível substituição de íons como Al na estrutura (no caso da amostra natural), concentração de vacâncias, e até conteúdo de água na estrutura, possuem forte influência na temperatura de Néel do material.

As simulações das diferentes linhas que compõem o espectro de RPE foram realizadas separadamente, isolando as linhas devidas às diferentes espécies. O resultado da sobreposição das duas linhas simuladas teve um ótimo acordo com o espectro experimental.

As simulações das linhas de RPE, com  $g = 1,7$ , devido à interação paramagnética, mostraram como a intensidade da linha cresce com o aumento da temperatura. Além disso, foi possível calcular seus parâmetros. Para o espectro a  $171^{\circ}\text{C}$  ( $444\text{K}$ ), seus parâmetros foram:  $g = 1,7$ , largura de linha pico a pico  $\Delta H = 5500$  Gauss, e forma de linha basicamente Gaussiana.

As simulações das linhas de RPE da Goethita, devida ao ordenamento paramagnético, assim como o cálculo dos seus parâmetros, foram apresentadas pela primeira vez.

## REFERÊNCIAS

- ALGER, R. S. **Electron paramagnetic resonance: Technique and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1968.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, D. N. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BANERJEE, S. K. Origin of Thermoremanence in Goethite. **Earth and planetary science letters**. v. 8, p. 197-201, March 1970.
- BARBANA, V. M. **Caracterização de espécies paramagnéticas presentes em sementes e óxidos de ferro por ressonância paramagnética eletrônica**. 2012. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina.
- BARRERO, C. A. et al. Magnetism in Non-stoichiometric Goethite of Varying Total Water Content and Surface Area. **Geophysical journal international**. v. 164, n. 2, p. 331–339, 2006.
- BARRERO, C. A.; VANDENBERGHE, R. E.; DE GRAVE, E. The Effect of Al-content and Crystallinity on the Magnetic Properties of Goethites. **Hyperfine interactions**. v.122, n. 1-2, p. 39–46, 1999.
- BOCQUET, S.; HILL, A. J. Correlation of Néel Temperature and Vacancy Defects in Fine-Particle Goethites. **Physics and chemistry of minerals**. v. 22, p. 524-528, 1995.
- BOCQUET, S.; KENNEDY, S. J. The Néel Temperature of Fine Particle Goethite. **Journal of magnetism and magnetic materials**. v. 109, p. 260-264, 1992.
- BOCQUET, S.; POLLARD, R. J; CASHION, J. D. Dynamic Magnetic Phenomena in Fine-Particle Goethite. **Physical review B**. v. 46, n. 18, p. 11657-11664, November 1992.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed. Darmstadt: Wiley-VCH, 2003.
- DE BOER, C. B.; DEKKERS, M. J. Thermomagnetic Behaviour of Hematite and Goethite as a Function of Grain Size in Various Non-Saturating Magnetic Fields. **Geophysical journal international** v. 133, p. 541-552, March 1997.
- DULONP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. **Rock magnetism: Fundamentals and Frontiers**. United Kingdom: Cambridge University Press, 1997.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, 1979.

FRANCO JUNIOR, A.; SANTANA, R. C. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) of Antiferromagnetic Nanoparticles of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $0.000 \leq x \leq 0.020$ ) Synthesized by Combustion Reaction. **Materials chemistry and physics**. V. 120, p. 225-228, October 2009.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**. 3. ed. Reed College. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

GUSKOS, N. et al. EPR and Electrical Conductivity Investigations of Three Synthetic Mineral Pigments: Hematite, Goethite and Magnetite. **Materials research bulletin**. v. 37, p. 1051-1061, March 2002.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy**. Singapore: Word Scientific Publishing, 1993.

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

LIU, Q.; YU, Y.; TORRENT, J.; ROBERTS, A.; PAN, Y.; ZHU, R. Characteristic Low-temperature Magnetic Properties of Aluminous Goethite [ $\alpha$ -(Fe, Al)OOH] Explained. **Journal of geophysical research**. v. 111, B12S34, December 2006.

MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo: Volume II**. 2. ed. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2005.

MARTIN-HERNANDEZ, F.; GARCIA-HERNÁNDEZ, M. M. Magnetic Properties and Anisotropy Constant of Goethite Single Crystals at Saturating High Fields. **Geophysical journal international**. v. 181, p. 756-761, 2010.

**MINERALOGY DATABASE. goethite mineral data**. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Goethite.shtml>. acesso em: 4 dez. 2012.

ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance: An Introduction to Transition Group Ions In Crystals**. London: ILIFFE BOOKS LTD, 1968.

ÖZDEMİR, Ö; DULONP, D. J. Thermoremanence and Néel Temperature of Goethite. **Geophysical research letters**. v. 23, n. 9, p. 921-924, May 1996.

POOLE, C. P. **Electron spin resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1967.

PORTUGAL, K. **Estudo de espécies paramagnéticas presentes em minerais por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. Rio de Janeiro: Elsevier, 1982.

SAIFUTDINOV, R. G. et al. **Electron paramagnetic resonance in biochemistry and medicine**. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001.

SIQUEIRA, R. E. et al. EPR, FT-IR and XRD Investigation of Soils from Paraná, Brazil. **Applied Clay Science**. v. 53, p. 42-47, April 2011.

VALEZI, D. F. **Estudo de espécies paramagnéticas presentes em rochas por ressonância paramagnética eletrônica (RPE)**. 2010. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

VUGMAN, N. V., HERBST, M. H. **Fundamentos e aplicações da ressonância magnética nuclear: Introdução à Ressonância Paramagnética Eletrônica de Onda Contínua. Aplicações ao Estudo de Complexos de Metais de Transição**. Rio de Janeiro: Associação de usuários de Ressonância Magnética Nuclear, v. 3, 2007.