



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

DANIEL FARINHA VALEZI

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
MORFOLÓGICAS E MAGNÉTICAS DE  $\alpha - FeOOH$

---

Londrina  
2017

**DANIEL FARINHA VALEZI**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
MORFOLÓGICAS E MAGNÉTICAS DE  $\alpha - FeOOH$**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Co-orientador: Profa. Dra. Marilene Turini Piccinato

Londrina

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Valezi, Daniel Farinha.

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E MAGNÉTICAS DE  $\alpha$ -FeOOH / Daniel Farinha Valezi. - Londrina, 2017.  
95 f.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Coorientador: Marilene Turini Piccinato.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Goethita - Tese. 2. Propriedades magnéticas - Tese. 3. Propriedades estruturais e morfológicas - Tese. I. Di Mauro, Eduardo. II. Piccinato, Marilene Turini. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

**DANIEL FARINHA VALEZI**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
MORFOLÓGICAS E MAGNÉTICAS DE  $\alpha - FeOOH$**



Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dr. Maurício A. Custódio de Melo  
Universidade Estadual de Maringá - UEM

---

Prof. Dr. Walmir Eno Pottker  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

---

Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, \_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_.

*Aos meus pais Natal e Cássia, que sempre me deram apoio e proporcionaram as bases para alcançar meus objetivos.*

*À minha família, em especial à Camila, Umberto e Dulce, que sempre estiveram presentes.*

*À minha namorada Larissa, que sempre esteve comigo, presente em todos os momentos.*

*Aos meus amigos de longa data, com os quais sempre dividi momentos especiais.*

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pelo orientador e amigo.

À Profa. Dra. Marilene Turini Piccinato, pela orientação e discussões.

Ao Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia, Profa. Dra. Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro e ao João Paulo Trevizan Baú, pelo suporte e orientação sobre as diversas sínteses realizadas e utilização do laboratório.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa, pela síntese de amostras e discussões.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano, Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva e Luís Henrique Amorin, pelos experimentos de Difração de Raios X, utilização de laboratório e discussões.

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior e Lilian Felipe da Silva Tupan, pelos experimentos de Mössbauer e discussões.

Ao Prof. Dr. Marcelo Knobel e Dr. Oscar Moscoso Londoño, pelos experimentos de Magnetometria.

Ao Prof. Dr. Guillermo Solórzano e Julio Cesar Spadotto pelas medidas de Microcopia de Transmissão Eletrônica e discussões sobre o assunto.

Aos amigos de laboratório, do grupo e do Departamento de Física.

À CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de Doutorado.

*"Nós somos a maneira do Cosmos conhecer a si mesmo." Carl Sagan.*

VALEZI, D. F. **Estudo de Propriedades Estruturais, Morfológicas e Magnéticas de  $\alpha - FeOOH$** . 2017. 95p. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

## Resumo

A presente tese mostra o estudo de propriedades magnéticas, mais especificamente a presença de componente magnética e flutuações magnéticas, de um material antiferromagnético (AFM),  $\alpha - FeOOH$  (goethita), relacionando tais efeitos com características estruturais do material. Foram estudadas diferentes amostras de goethita, antes e após tratamento térmico. As amostras foram sintetizadas de formas distintas, de modo a gerar compostos com diferentes graus de concentração de defeitos e imperfeições na estrutura. Os resultados de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) mostraram que, a amostra que foi sintetizada de forma mais suscetível à presença de defeitos e imperfeições (amostra GC), apresentou uma área sob o sinal de RPE aproximadamente 20 vezes maior, em relação à amostra preparada visando uma menor incidência de defeitos (amostra GD). As análises dos resultados de Magnetometria mostraram a presença de uma componente magnética nas curvas de  $M \times H$  em baixas temperaturas da amostra GC, além de flutuações magnéticas nas curvas  $M \times T$ . Os experimentos com as amostras tratadas termicamente, a  $150^\circ C$  por um e sete dias, mostraram uma diminuição na quantidade de spins que contribuem para o sinal de RPE, diminuição das flutuações magnéticas observados nas curvas  $M \times T$ , e aumento de cristalinidade do material conforme observado pelos resultados de Espectroscopia Mössbauer. Diferentes modelos propostos na literatura foram relacionados e comparados às análises do presente trabalho. Levando em conta os resultados citados, além de resultados de Termogravimetria (TG), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET), foi mostrado que, para o caso das amostras estudadas, os modelos mais adequados para descrever o comportamento do material são os modelos do Superferromagnetismo e o modelo de Ordenamento de *Clusters*. Dessa forma, os resultados citados de RPE e Magnetometria, foram atribuídos à descasamentos magnéticos ocorridos na estrutura AFM, que são muito mais presentes na amostra GC. Os resultados das amostras tratadas foram relacionados a um aumento da interação de *exchange* entre grãos, que formam as partículas, o que diminui assim a quantidade de spins descasados e privilegia o arranjo Antiferromagnético.

**Palavras-chave:** Goethita. Óxidos de Ferro. Superferromagnetismo. Ordenamento de *Clusters*. Superparamagnetismo.

VALEZI, D. F. **Study of Structural, Morphological and Magnetic Properties of  $\alpha$ -FeOOH**. 2017. 95p. PhD Thesis (Physics Post Graduation Program) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

## Abstract

The present thesis shows the study of magnetic properties, more specifically the presence of a magnetic component and magnetic fluctuations of an antiferromagnetic (AFM) material,  $\alpha$ -FeOOH (Goethite), relating these effects with structural characteristics. It was studied different samples of Goethite, before and after heat treatment. The samples were synthesized in distinct ways, in order to generate compounds with different degrees of defects and imperfections in the structure. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) data showed that the sample that was synthesized in a most susceptible way to present defects and imperfections (GC sample), showed an area under the EPR line approximately 20 times greater than the sample prepared aiming a lower incidence of defects (GD sample). Magnetometry data analysis showed the presence of a magnetic component in MxH low temperature curves of GC sample, also magnetic fluctuations in MxT curves. Experiments with heat treated samples, at 150°C for one and seven days, showed a reduction in the number of spins which contribute to EPR signal, reduction of relaxation effects as seen in the MxT curves, and an increase in the material crystallinity as seen in the Mössbauer Spectroscopy data. Different proposed models in literature were related and compared with analysis at this work. Taking into account the analyzes cited, also Thermogravimetry (TG), X Ray Diffraction (XRD) and Scanning (SEM) and Transmission (TEM) Electron Microscopy data, for our samples case, the most appropriate models are the Superferromagnetism and Cluster Ordering models. Thereby the EPR and Magnetometry data were attributed to magnetic mismatch in the AFM structure, that were more present in GC sample. Analysis of heat treated samples were related to an increase in the exchange interaction between grains, which form the particle, which reduces the quantity of mismatch spins and it favors the AFM arrangement.

**Keywords:** Goethite. Iron Oxides. Superferromagnetism. Ordering Clusters. Superparamagnetism.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura cristalina e magnética da goethita. . . . .	20
Figura 2 – Esquema mostrando: a direção da magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização; e a energia de uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial em função da direção da magnetização. . . . .	23
Figura 3 – (a) Imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução de amostra de Goethita sintética. (b) Imagem da mesma área no modo de imagem de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo mostrando a presença de vazios. (c) Resultados de Análises de Fase Geométrica mostrando mudanças na orientação dos planos de rede salientes; os pontos de 1 a 2 são os indicados em (a). (d) Visualização tridimensional de um cristal de goethita obtido usando Microscopia de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo. (e) Estrutura interna do mesmo cristal mostrando a presença de uma rede interna de vazios. . . . .	27
Figura 4 – Difractogramas de Raios X, Refinamento de Rietveld e índices de Miller de alguns dos principais picos de difração das amostras GD (superior) e GD7d (inferior). . . . .	35
Figura 5 – Difractogramas de Raios X, Refinamento de Rietveld e índices de Miller de alguns dos principais picos de difração das amostras GC (superior) e GC7d (inferior). . . . .	36
Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV da amostra GD em diferentes escalas. . . .	38
Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV da amostra GC em diferentes escalas. . . .	39
Figura 8 – Micrografias obtidas por MET da amostra GD em diferentes escalas. . . .	40
Figura 9 – Micrografias obtidas por MET da amostra GC em diferentes escalas. . . .	41
Figura 10 – Medidas de TG e DTG das amostras de Goethite GD e GC. . . . .	43
Figura 11 – Comparação de TG das amostras GD e GC desconsiderando as perdas de água superficial adsorvida. . . . .	44
Figura 12 – Espectros de RPE das amostras (a) GD e (b) GC. . . . .	46
Figura 13 – Comparação dos espectros de RPE das amostras GD e GC normalizados pelo padrão de DPPH. . . . .	47
Figura 14 – Comparação entre espectros de RPE das amostras: (a) GD, GD1d e GD7d; (b) GC, GC1d e GC7d. . . . .	49
Figura 15 – Curvas de histerese em 5, 30, 150 e 300 K, em diferentes escalas, da amostra GD. . . . .	52
Figura 16 – Curvas de histerese em 5, 30, 150 e 300 K, em diferentes escalas, da amostra GC. . . . .	53

Figura 17 – Magnetização Remanente $M_R$ e Campo Coercitivo $H_C$ das amostras GD e GC em função da temperatura, como extraído das curvas de histerese. . .	54
Figura 18 – Curvas ZFC e FC para a amostra GD em campos de 100, 1000, 5000 e 10000 Oe. . . . .	56
Figura 19 – Curvas ZFC e FC para a amostra GC em campos de 100, 1000, 5000 e 10000 Oe. . . . .	57
Figura 20 – Comparação das curvas de ZFC e FC para as amostras GD e GC para diferentes campos aplicados. . . . .	58
Figura 21 – Curvas ZFC e FC para a amostra GC, GC1d e GC7d em campo de 10 kOe.	60
Figura 22 – Espectros de Mössbauer das amostras GD e GD7d à 200, 300 e 343 K. . .	62
Figura 23 – Distribuição de valores de $B_{hf}$ para as amostras GD e GD7d em 300 e 343 K.	63
Figura 24 – Espectros de Mössbauer das amostras GC e GC7d à 200, 300 e 343 K. . .	64
Figura 25 – Distribuição de valores de $B_{hf}$ para as amostras GC e GC7d em 300 e 343 K.	65
Figura 26 – Ilustração da estrutura magnética nas proximidades de uma discordância em um material AFM. . . . .	70



# Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Antiferromagnético
PM	Paramagnético
WFM	<i>Weak ferromagnetism</i>
SPM	Superparamagnetismo
MSPM	Modo Superparamagnetismo
SFM	Superferromagnetismo
OC	Ordenamento de <i>Clusters</i>
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
MET	Microscopia de Transmissão Eletrônica
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
ZFC	<i>Zero fieldcooling</i>
FC	<i>Field cooling</i>

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>GOETHITA (<math>\alpha</math>-<i>FeOOH</i>) - ESTRUTURA CRISTALINA, MORFOLÓGICA, COMPORTAMENTO MAGNÉTICO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Propriedades Estruturais, Morfológicas e Magnéticas</b>	<b>18</b>
2.1.1	Estrutura e Morfologia	18
2.1.2	Propriedades Magnéticas Básicas	19
<b>2.2</b>	<b>Revisão Bibliográfica - Comportamento Magnético</b>	<b>20</b>
2.2.1	Efeitos de Flutuações Magnéticas na Goethita	20
2.2.2	Modelo do Superferromagnetismo	22
2.2.2.1	Superparamagnetismo	22
2.2.2.2	Superferromagnetismo	24
2.2.2.3	Superferromagnetismo e Efeitos de Mudanças na Interação entre Cristalitos	25
2.2.2.4	Flutuações Magnéticas no Modelo do SFM	26
2.2.2.5	Modo Superparamagnetismo	29
2.2.3	Modelo de Ordenamento de Clusters	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação das Amostras</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	<b>31</b>
3.2.1	Difração de Raios X (DRX)	31
3.2.2	Análise Térmica - Termogravimetria (TG)	32
3.2.3	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	32
3.2.4	Magnetometria	32
3.2.5	Mössbauer	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E ANÁLISES</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização Estrutural</b>	<b>34</b>
4.1.1	Difração de Raios X (DRX)	34
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)	38
4.1.3	Termogravimetria (TG)	43
<b>4.2</b>	<b>Caracterização Magnética</b>	<b>45</b>
4.2.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	45
4.2.2	Magnetometria	51
4.2.3	Espectroscopia Mössbauer	61

5	DISCUSSÕES . . . . .	68
6	CONCLUSÕES . . . . .	72
	REFERÊNCIAS . . . . .	74
	APÊNDICES . . . . .	80
	APÊNDICE A – CARTÃO CRISTALOGRÁFICO - GOETHITA	81
	APÊNDICE B – ARTIGOS . . . . .	85
B.1	Artigo I - Artigo desenvolvido parcialmente durante o período de Doutorado com tema relacionado à Tese . . . . .	85
B.2	Artigo II - Artigo desenvolvido com resultados apresentados na Tese . . . . .	93

# 1 Introdução

## Prefácio

A presente tese faz parte de um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física da Universidade Estadual de Londrina. Este trabalho foi conduzido sob supervisão e orientação do Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, do departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, e conta com a coorientação da Prof. Dra. Marilene Turini Piccinato, do Departamento de Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

## Visão Geral e Objetivos

Entre diversos assuntos, há aproximadamente uma década nosso grupo de pesquisas vem desenvolvendo estudos aplicando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em amostras de solos e materiais relacionados. Foram realizados vários trabalhos específicos nos quais a técnica de RPE foi utilizada no estudo de solos [1, 2], rochas [3], minerais (óxidos de ferro) [4, 5, 6, 7] e sementes [8]. Entre os diversos compostos detectados pela técnica de RPE nesse tema, o óxi-hidróxido goethita destacou-se por apresentar características e propriedades interessantes que não estão totalmente esclarecidas.

A goethita ( $\alpha - FeOOH$ ) é um dos compostos de ferro mais abundantes do planeta, é precursora na produção de partículas magnéticas para materiais de memória magnética [9], foi detectada em Marte e estudada como evidência de processos aquosos no planeta [10]. Em temperatura ambiente é considerada Antiferromagnética (AFM). Por esse motivo, não se espera sinal em um espectro de RPE. Apesar disso, em nossas medidas, e também como verificado na literatura, as amostras de goethita apresentam uma linha de ressonância. Em nossas pesquisas, foi estudado a transição que a goethita sofre, do estado Antiferromagnético (AFM) para o estado Paramagnético (PM), quando alcança a Temperatura de Néel ( $T_N$ ) [4, 6], porém outras questões permanecem em aberto.

Diversos autores mostram que a goethita, apesar do comportamento AFM, apresenta uma componente magnética e efeitos de flutuações magnéticas [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Entretanto, as origens desses efeitos não é totalmente compreendida e diversas explicações foram propostas para justificar a existência dos spins não balanceados, como: defeitos na estrutura causados por moléculas de água e/ou OH adicionais [11, 19], efeitos de tamanhos de partículas pequenos [12], quebra na rede Fe-O devido à vacâncias de Oxigênio [13], presença de vacâncias de Fe [14, 16] e cátions [14]. Além dessas explicações, dois modelos se destacaram na tentativa de explicar os efeitos observados na goethita: o

Modelo do Superferromagnetismo (SFM), proposto inicialmente por Morup e colaboradores em 1983 [15]; e o modelo de Ordenamento de *Clusters* (OC), proposto em dois trabalhos subsequentes por Bocquet e Kennedy [21] e Bocquet, Pollard e Cashion [22] em 1992.

Grande número dos trabalhos que estudam as propriedades magnéticas da goethita, entre elas as origens dos efeitos de flutuações magnéticas e da componente magnética citada, usam como técnica experimental, na maior parte das vezes, a espectroscopia Mössbauer e técnicas de medidas de magnetização. Praticamente não existem trabalhos, ao nosso conhecimento, que utilizam a técnica de RPE aplicada na goethita para estudar essas questões. O uso da RPE aplicada ao estudo das propriedades magnéticas da goethita pode trazer muitos resultados novos e interessantes, pois como a técnica mede apenas momentos magnéticos resultantes, seu uso mostra-se bastante adequado para estudar as origens dos efeitos de flutuações magnéticas nesse mineral.

Esse trabalho tem como principal objetivo investigar os fenômenos que geram efeitos de flutuações e componente magnética na goethita, e relacionar as diferentes explicações e modelos propostos até o momento. Isso será realizado utilizando a técnica de RPE, que fornecerá novos resultados ao assunto; as técnicas de espectroscopia Mössbauer e Magnetometria, que devem auxiliar o estudo, conectando nossos resultados à literatura; além de técnicas de caracterização como a Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) e Termogravimetria (TG). Essas técnicas serão aplicadas em duas amostras de goethita sintetizadas de formas distintas, onde destaca-se como principal diferença entre as sínteses o tempo de banho hidrotermal, o qual tem influência direta no crescimento e arranjo dos cristalitos do material, podendo levar à presença ou não de defeitos como contornos de grão, discordâncias e presença de vazios nos cristalitos. Como será discutido neste texto, esses efeitos tem influência direta no comportamento magnético do material segundo os modelos SFM e OC. Além das amostras “como preparadas”, estas serão estudadas também após tratamento térmico, o que deve variar o grau de interação de *exchange* entre grãos, mudando o comportamento magnético. Dessa forma, nossa seleção de técnicas de análises e sínteses de amostras se mostram adequadas para o propósito do estudo.

Destaca-se ainda que a goethita, apesar de ser um material muito conhecido, abundante e com suas características magnéticas estudadas por pelo menos meio século, ainda possui diversas propriedades e efeitos que não são completamente compreendidos. Considerando que no futuro os materiais magnéticos devem se tornar cada vez mais importantes em diversos campos da ciência e tecnologia, torna-se muito significativo estudos que envolvem análise de propriedades de materiais magnéticos, assim como novos métodos de análises.

## 2 Goethita ( $\alpha - FeOOH$ ) - Estrutura Cristalina, Morfológica, Comportamento Magnético e Revisão Bibliográfica

A goethita é um oxihidróxido de ferro, de fórmula química  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Este mineral é um dos compostos de ferro mais abundantes na natureza e faz parte de vários tipos de solos. 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. 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 [9].

Recentemente foram realizados por nosso grupo de pesquisas estudos envolvendo goethita usando a técnica de RPE, sobre seu comportamento magnético na faixa de temperatura que sofre transição do estado Antiferromagnético (AFM) para o Paramagnético (PM) [4, 6], e sua presença em sementes e solos [8].

### 2.1 Propriedades Estruturais, Morfológicas e Magnéticas

#### 2.1.1 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  $FeO_3(OH)_3$ , uma estrutura octaédrica. Esta distribuição apresenta uma simetria ortorrômbica com  $a = 0,9956$  nm,  $b = 0,30215$  nm e  $c = 0,4608$  nm [9].

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 [9].

## 2.1.2 Propriedades Magnéticas Básicas

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,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , que se encontram nos óxidos de ferro são as seguintes:  $Fe^{3+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ;  $Fe^{2+} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$  [9].

O principal tipo de interação magnética entre íons de  $Fe^{3+}$  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  $Fe^{3+}$  são cercados por íons de  $O^{2-}$  ou  $OH^-$ . 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  $Fe^{3+}$  interagem magneticamente com os elétrons dos orbitais p dos íons  $O^{2-}$  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  $Fe^{3+}$  são 120 – 180 e muito mais fracas quando os ângulos são de 90 [9].

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) e, em temperaturas baixas o suficiente, pode alcançar a saturação. O campo magnético hiperfino diminui conforme cátions diamagnéticos, como o Al, entram na estrutura [9].

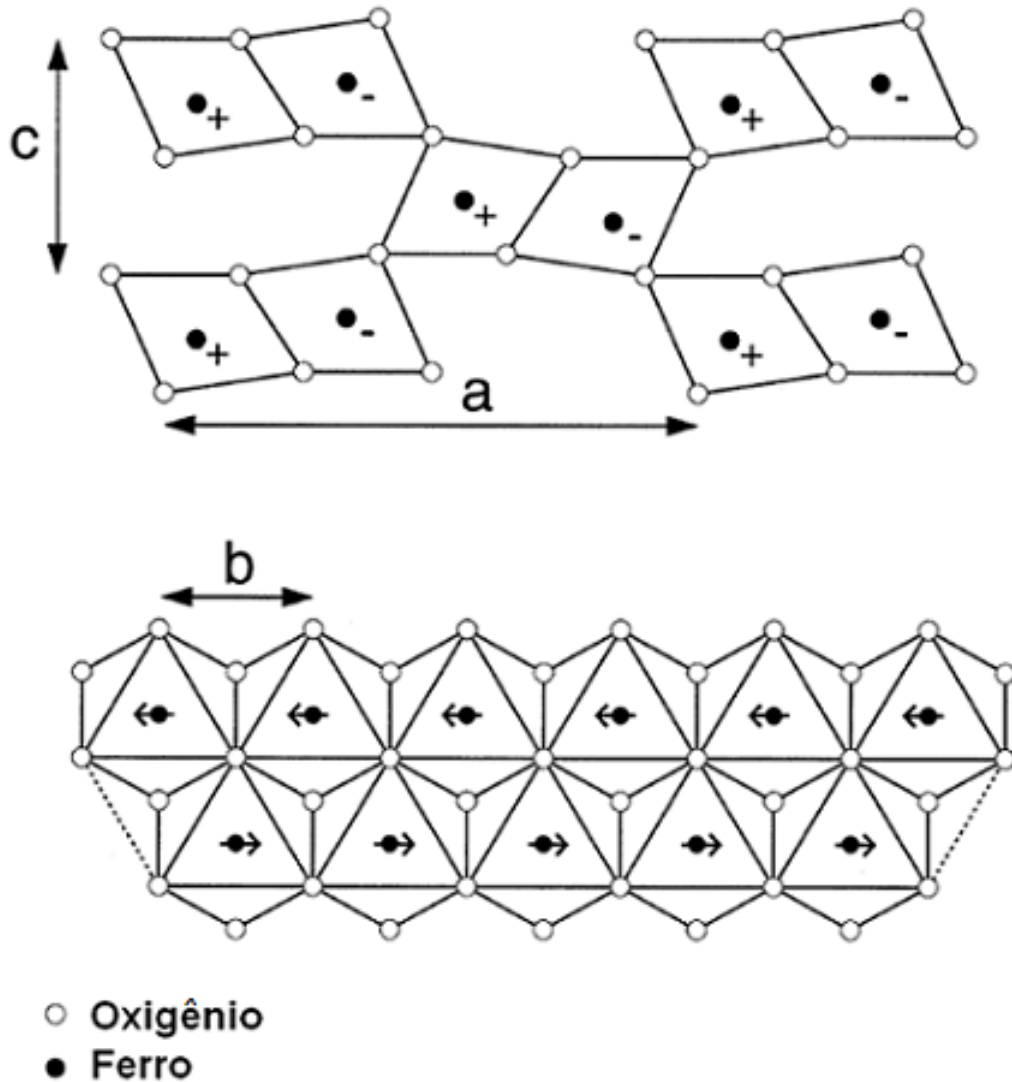
Entre as propriedades físicas da goethita, as magnéticas vêm sendo as mais difíceis de serem interpretadas e ainda não foram completamente compreendidas.

Em temperatura ambiente a goethita apresenta comumente comportamento antiferromagnético (AFM). A maioria dos livros básicos e artigos afirmam que o mineral goethita possui uma temperatura de Néel de 400 K, apesar de esse valor poder variar segundo vários parâmetros [9]. Essa variação, segundo relatada, pode chegar a uma diferença de 261 a 398 K, dependendo de fatores como cristalinidade, substituições na estrutura e concentração de vacâncias [22]. Goethitas bem cristalinizadas costumam apresentar temperatura de Néel entre 393 e 403 K [17].

No estado AFM (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 1 (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 [9]. A figura 1 apresenta a estrutura magnética da goethita.

Figura 1 – Estrutura cristalina e magnética da goethita.



Fonte: Adaptado de [9].

Estudos posteriores sugerem que os spins na estrutura da Goethita estão na verdade inclinados de  $\sim 13^\circ$  em relação ao eixo  $b$  [23].

## 2.2 Revisão Bibliográfica - Comportamento Magnético

### 2.2.1 Efeitos de Flutuações Magnéticas na Goethita

Apesar de a Goethita ter um arranjo de um material AFM, diversos estudos mostram efeitos de flutuações magnéticas e a existência de uma componente magnética mesmo em temperatura ambiente [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]. Alguns autores



consideram que esses efeitos funcionam como uma componente Ferromagnética (FM) pouco intensa, ou Ferromagnetismo Fraco, por isso a chamam de “*Weak ferromagnetism*” (WFM) [13, 14, 16, 17, 18, 20].

A origem desses efeitos de flutuações magnéticas na goethita ainda não está totalmente esclarecida, e é assunto de diversos trabalhos e muito debate ao longo de praticamente meio século.

Van Oosterhout (1965) sugere que existem defeitos na estrutura da Goethia que são causados por moléculas de água. Esses defeitos gerariam um momento resultante pois as ligações de hidroxila interromperiam o acoplamento dos íons de Fe na rede AFM [11]. Estudos mais recentes também apontam a presença de água como um dos motivos para o momento resultante na goethita. Barrero *et al.* (2006) mostra por Curvas de magnetização que em amostras de goethita, sintetizadas com o mesmo precursor  $Fe^{3+}$ , é encontrado um valor mais alto de magnetização na amostra com maior conteúdo de OH, em relação à com menor conteúdo. A amostra contendo maior conteúdo de OH possuiria maior concentração de vacâncias, portanto uma maior quantidade de sítios antiferromagnéticos não compensados [19].

Strangway *et al.* (1968) mediram a Magnetização Termo-Remanente em amostras de goethita e atribuem a presença desse efeito como sendo possivelmente causado por spins não balanceados devidos a grãos de tamanhos pequenos, imperfeições nos grãos e substituições de íons [12]. No caso do não balanceamento causado por efeitos de grãos pequenos, Strangway *et al.* (1968) se apoiam nos trabalhos prévios de Néel (1962) e Cohen *et al.* (1962) que mostram que materiais AFM com grãos pequenos podem possuir spins não balanceados [24, 25, 12]. Néel (1962) sugere que em pequenas partículas irregulares, o número de spins não balanceados pode ser igual a  $(N)^{\frac{1}{2}}$ , sendo N o número total de spins no grão [24]. Resultados mais recentes mostram que o número de spins não balanceados deve ser menor do que  $(N)^{\frac{1}{2}}$  [26].

Banerjee (1970) propõe que pode ocorrer ocasionalmente defeitos ao longo da cadeia AFM da goethita, que seriam resultantes da falta de átomos de oxigênio. No lugar deles, íons adicionais de  $OH^-$  seriam incorporados. Assim, esses defeitos causariam quebras nas cadeias Ferro-Oxigênio. Alguns desses defeitos criariam redes de spins não compensadas, causando um comportamento WFM. No mesmo trabalho, foi medido a Magnetização Termo-Remanente da amostra, e esta se mostra paralela ao eixo no qual os spins se alinham, portanto, esse modelo estaria de acordo também com essa observação [13].

Hedley (1971) sugere que substituições de cations não magnéticos, como por exemplo  $Al^{3+}$ , ou vacâncias de  $Fe^{3+}$ , com um ordenamento preferencial na sub-rede AFM, poderiam gerar o efeito WFM [14].

Rochette e Fillion (1989) mostram que uma origem intrínseca para o efeito WFM no material como *bulk* seria um não balanceamento de spins causado também por um excesso de  $OH^-$ . Entretanto, no caso desse modelo, os  $H^+$  extras seriam balanceados

por vacâncias de Fe ou elétrons extras, os quais mudariam a valência de alguns  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ . Os autores também consideram a possibilidade de o efeito WFM ser gerado por grãos pequenos [16].

Além dos modelos propostos, citados anteriormente, para explicar o comportamento magnético da goethita, alguns se destacaram e seguem como os mais aceitos. São os modelos do Superferromagnetismo (SFM) [15] e do Ordenamento de *Clusters* (OC) [21, 22].

## 2.2.2 Modelo do Superferromagnetismo

### 2.2.2.1 Superparamagnetismo

Antes de discutir em detalhes o modelo do SFM é interessante fazer algumas considerações sobre o Superparamagnetismo (SPM). A goethita, apesar de ser considerada AFM abaixo de  $T_N$  e PM acima de  $T_N$ , sobre certas circunstâncias pode exibir comportamento SPM.

Um material com ordenamento magnético, como um FM, por exemplo, não possui necessariamente todo seu volume magnetizado numa mesma direção; ao invés disso, pode possuir muitas pequenas regiões com orientações preferenciais, denominadas domínios, que podem estar orientadas ao acaso uns em relação aos outros [27]. Se o tamanho de uma partícula de um certo material magnético é pequena o suficiente, a energia necessária para dividir a partícula em domínios magnéticos pode ser mais alta do que a energia necessária para mantê-la como um único domínio (monodomínio) [28, 29].

Se considerarmos uma partícula monodomínio com um volume  $V$  e uma Constante Efetiva de Anisotropia Uniaxial  $K$  (que basicamente está ligada com o fato de as propriedades magnéticas dependerem da direção em que são medidas), existirá no material uma barreira de energia de magnetização que será proporcional à  $KV$ . Essa barreira de energia separa a transição entre dois eixos de fácil magnetização e pode ser escrita como

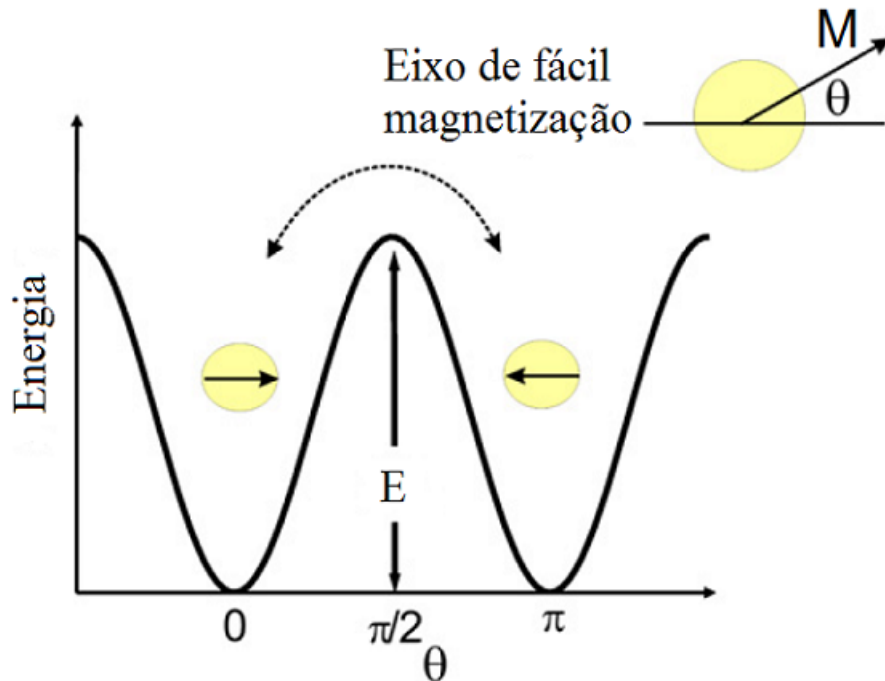
$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção do eixo de fácil magnetização e a direção do vetor de magnetização [30, 28, 29]. É fácil notar que a barreira separa os dois mínimos de energia em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ . Esses mínimos correspondem aos momentos orientados paralela ou antiparalelamente ao eixo de fácil magnetização [29, 31].

Em 1949, Néel calculou pela primeira vez a taxa de transições do vetor de magnetização entre dois eixos de fácil magnetização em um microcristal com uma energia de anisotropia uniaxial. Nesse trabalho é considerada a suposição básica de que em um material SPM cada nanopartícula é formada por spins alinhados que rotacionam coerentemente. Se a energia térmica é maior do que a barreira de energia de anisotropia, a própria energia térmica pode causar a reversão da magnetização entre os eixos de fácil magnetização [30, 28, 29].

Assim, nesse caso, o material passa a se comportar com características paramagnéticas, com a diferença de que os momentos magnéticos independentes não são de átomos individuais, mas sim de um momento resultante devido à soma dos momentos que formam a partícula [31]. Por esse motivo o termo SPM é apropriado. A figura 2 apresenta um esquema representando o fenômeno.

Figura 2 – Esquema mostrando: a direção da magnetização em relação ao eixo de fácil magnetização; e a energia de uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial em função da direção da magnetização.



Fonte: Adaptada de [31].

O tempo de relaxação em uma amostra superparamagnética, ou seja, o tempo de reversão do vetor de magnetização entre dois estados de equilíbrio, é função da barreira de energia e pode ser escrito como

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T) = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (2.2)$$

onde  $\tau_0$  é uma constante de tempo [30, 29, 31]. O valor dessa constante diverge em algumas fontes, podendo ser considerada como  $10^{-9} - 10^{-12} s$  [30],  $10^{-9} - 10^{-10} s$  [29] e  $10^{-10} s$  [31].

Em analogia aos casos FM ou AFM, onde tem-se uma temperatura de ordenamento (Temperatura de Curie  $T_C$  e Temperatura de Néel  $T_N$ ), no caso do SPM existe também uma temperatura que separa dois comportamentos. Entretanto, nesse caso, essa temperatura pode depender da escala de tempo do experimento que a mede. Para o caso em que  $k_B T \gg KV$ , a partícula flutua livremente, e tem-se o regime SPM. Para  $k_B T < KV$ , o sistema é dito como bloqueado, e o efeito SPM não é observado. Para uma dada partícula, com  $V$  fixo, existe uma temperatura que separa os dois regimes, conhecida como Temperatura

de Bloqueio  $T_B$ . Essa temperatura entretanto não é necessariamente fixa para um dado material, ela depende da escala de tempo da técnica experimental usada no estudo da partícula [30, 29, 31]. Para medidas de magnetização, por exemplo,  $T_B$  é definida como a temperatura na qual  $\tau \approx 100$  s, no caso da espectroscopia Mössbauer,  $T_B$  é definida como a temperatura em que  $\tau$  é da ordem de  $10^{-8} - 2,5 \cdot 10^{-9}$  s [30, 29].

### 2.2.2.2 Superferromagnetismo

No caso do SPM, os spins em um mesmo domínio interagem entre si formando um “spin resultante”, ou “super spin”, entretanto não é considerado interação entre cristalitos. Morup *et al.* (1983) propõem um modelo que leva em conta essa interação, chamado de Superferromagnetismo (SFM). Esse modelo vem como uma proposta para explicar o alargamento das linhas de espectros de Mössbauer observadas em amostras de goethita, assim como a redução do campo magnético hiperfino e a transição do espectro de Mössbauer de um sexteto para um dubleto [15]. O SFM funciona de maneira parecida com o FM, com a diferença de que os momentos atômicos são substituídos por “super momentos”, ou “super spins” [31].

Diversos autores estudaram o problema do alargamento das linhas dos espectros de Mössbauer em amostras de goethita, que vem de uma distribuição do campo magnético hiperfino [15]. As principais interpretações, para explicar essa distribuição, vinham de modelos baseados na: presença de diferentes (quatro) sítios magnéticos não equivalentes [32]; efeitos de superfície [33]; desvio da cristalinidade ideal ou impurezas químicas [34, 35]; e dependência do tamanho de partícula [36]. Entretanto, esses modelos se mostraram não totalmente apropriados [15].

No modelo SFM, a interação de troca (ou acoplamento de *exchange*) entre cristalitos é levada em conta. Essa interação explica a distribuição do campo magnético hiperfino, mais precisamente sua redução em relação ao valor do *bulk*, pois em uma dada amostra, tanto a natureza das superfícies dos cristalitos quanto do acoplamento de *exchange* entre camadas superficiais de cristalitos vizinhos, podem variar consideravelmente, o que seria a razão da distribuição do campo magnético hiperfino. Esse modelo também explica as transições de um espectro de seis linhas para dubletos observadas em espectros de Mössbauer, que ocorrem acima de certa temperatura crítica, que será explicada a seguir. Dessa forma, pode ser incluído na equação 2.1 um termo que considera essa interação. Pode-se escrever

$$E_i = K_i V_i \sin^2 \theta - \sum_j J_{ij} \vec{M}_i \cdot \vec{M}_j \quad (2.3)$$

onde  $K_i$  e  $V_i$  são a constante de energia de anisotropia magnética e o volume do cristalito  $i$ , respectivamente;  $J_{ij}$  é a contante de acoplamento de *exchange* entre os cristalitos  $i$  e  $j$ , que depende do número de átomos magnéticos na interface dos dois cristalitos e do acoplamento de *exchange* entre pares de átomos pertencentes aos dois cristais diferentes;  $\vec{M}_i$  e  $\vec{M}_j$  são as

magnetizações da sub-rede dos cristalitos  $i$  e  $j$ , respectivamente. A somatória no segundo termo é tomada sobre os cristais vizinhos  $j$  [15, 30].

É esperado que os valores das constantes de acoplamento de *exchange* sejam diferentes para as interfaces individuais. Nesse modelo é considerado que  $J_d \ll J_0$ , onde  $J_0$  é um valor médio do acoplamento de *exchange* e  $J_d$  o desvio padrão, ou seja, é assumido que os microcristais possuem vizinhanças idênticas. Além disso é assumido que a energia de anisotropia magnética, isto é, o primeiro termo na equação 2.3, é suprimido pela energia de interação, segundo termo da equação 2.3, e que a magnetização na superfície é igual à de dentro dos cristalitos [15, 30].

No SFM, o sistema passa a se comportar como SPM acima de uma temperatura crítica  $T_p$ , com o espectro de Mössbauer passando de um sexteto para um dubleto (ou singleto), característico de SPM. Abaixo de  $T_p$  o acoplamento entre cristalitos gera um ordenamento de longo alcance, que suprime os efeitos do SPM [15]. Os espectros de Mössbauer para a goethita geralmente mostram a superposição do sexteto e dubleto, que são devidos à partículas com relaxação relativamente lenta e partículas com relaxação rápida, respectivamente. A contribuição do sexteto e dubleto depende da temperatura por causa da dependência da temperatura com o tempo de relaxação. A interação entre cristalitos geralmente mascara a presença do dubleto [37].

Para o caso em que  $J_0 = 0$  e  $J_d \neq 0$ , tem-se que, acima de  $T_p$  o sistema também se comporta como SPM, entretanto, abaixo de  $T_p$  não existe ordenamento de longo alcance, e o sistema se comporta como um “*spin – glass*”. Por esse motivo, o sistema abaixo de  $T_p$  é chamado de “*super – spin – glass*” [15]. Apesar dos dois modelos propostos para o comportamento da goethita, ajustes de modelos teóricos à dados experimentais mostraram-se adequar-se muito melhor para o caso do SFM [15].

No modelos do SFM proposto para a goethita, nos primeiros trabalhos publicados, as partículas de goethita eram consideradas como monocristais, ou seja, a partícula seria um único cristalito. Portanto, nesse modelo poderia ser considerado que a interação de *exchange* se dava entre as partículas [15]. Como será discutido na seção 2.2.2.4, trabalhos mais recentes mostram que o modelo do SFM evoluiu ao longo dos anos, e uma diferenciação de partículas e cristalitos (ou grãos), no caso da goethita, passou a ser considerada, sendo a interação de *exchange* suposta agora como agindo entre cristalitos, e não partículas [38, 39].

### 2.2.2.3 Superferromagnetismo e Efeitos de Mudanças na Interação entre Cristalitos

Alguns anos após a proposta do modelo do SFM, Koch *et al.* (1986) analisaram amostras de goethita submetidas à diferentes tratamentos térmicos (temperatura abaixo da temperatura de transformação para hematita), e verificaram que a temperatura na qual os espectros de Mössbauer colapsam para um dubleto ( $T_p$ ) aumenta com o tempo e temperatura do tratamento térmico [40].

Esses resultados foram interpretados como um aumento da interação entre cristalitos devido ao tratamento térmico. Foi também proposto que esse aumento da interação seria devido a uma perda de massa no aquecimento, devido à perda de água adsorvida, o que aumentaria a proximidade dos cristalitos. Essa perda de massa corresponderia a uma dessorção de uma ou duas camadas de água da superfície dos cristalitos [40]. A interação entre os cristalitos depende tanto da interação dipolar quanto da interação de *exchange* entre pares de átomos na superfície entre dois cristalitos vizinhos. Entretanto, Koch *et al.* (1986) afirmam que a principal contribuição para a interação magnética entre cristalitos provavelmente vem de um pequeno número de “pontes de *exchange*” entre superfícies de cristalitos vizinhos [40]. A observação do aumento de  $T_p$  com o tratamento térmico, devido ao aumento da interação magnética entre cristalitos fortalece o modelo do SFM [40]. Trabalhos posteriores fortalecem o modelo SFM, mostrando que a intensidade da interação entre cristalitos é realmente maior nas amostras tratadas termicamente [38, 39].

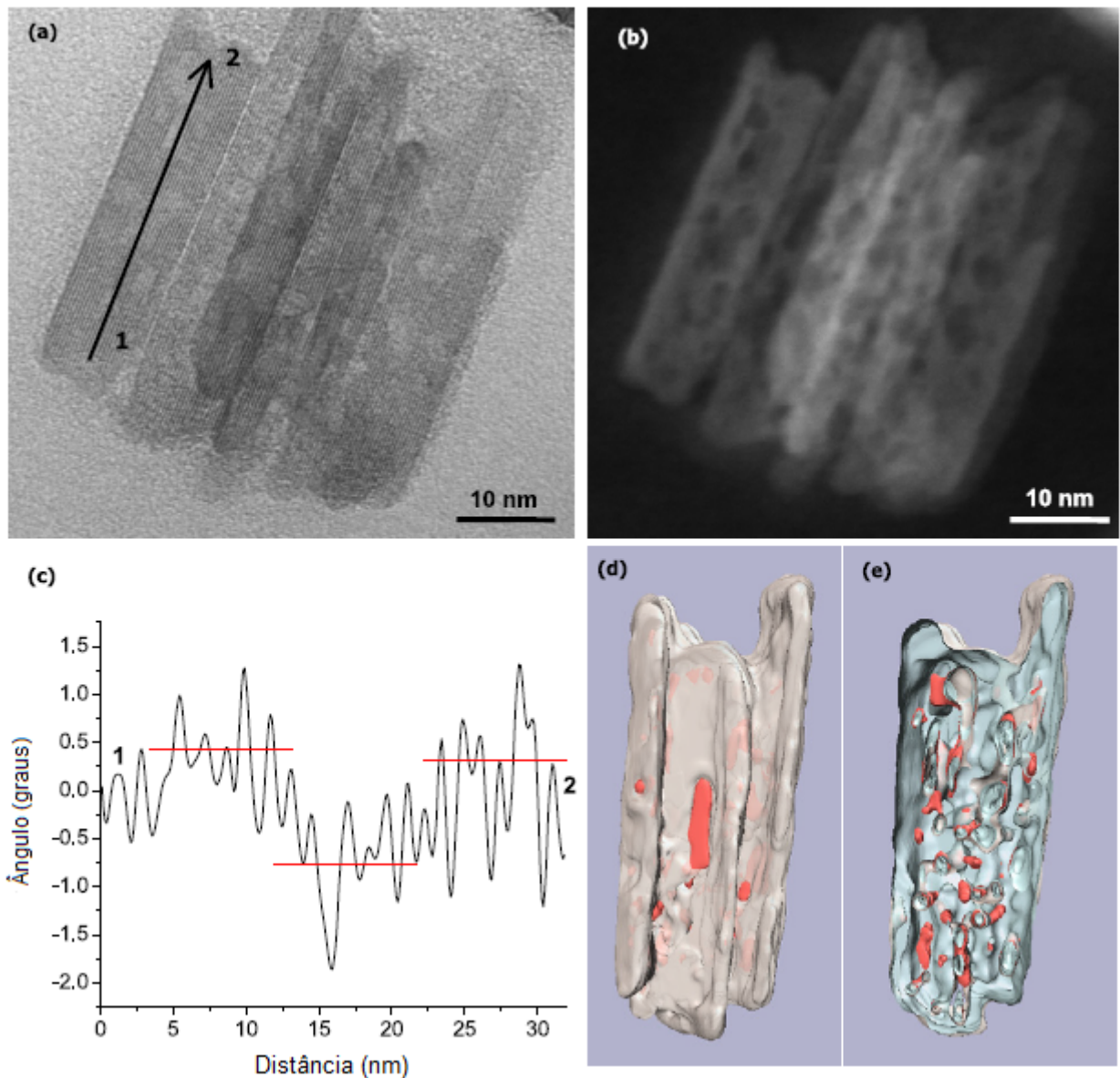
Presenças de impurezas (ou átomos substitucionais) podem mudar bastante a interação entre cristalitos. Koch, Madsen e Morup (1986) observaram que amostras de goethita contendo SiO<sub>2</sub> tem a interação entre cristalitos drasticamente diminuída, mostrando espectros de Mössbauer característicos de cristalitos isolados, devido a uma maior separação dos cristalitos de goethita [41]. Assim é possível observar que aproximação dos cristalitos aumenta a interação entre eles, o que aumenta  $T_p$ , e o afastamento dos cristalitos causa um efeito contrário, ou seja, enfraquece a interação e diminui  $T_p$ .

Outro fator que pode influenciar na interação magnética é a quantidade total de água na estrutura da Goethita, que pode ser conteúdo de hidroxila ( $OH^-$ ) estrutural ou água superficial adsorvida. Experimentos mostram que a magnetização de saturação decresce com o aumento de água, principalmente a estrutural. Isso é devido ao fato de que a troca de íons de Fe por grupos hidroxilas enfraquecem as interações magnéticas [42].

#### 2.2.2.4 Flutuações Magnéticas no Modelo do SFM

Materiais em geral são sujeitos à presenças de defeitos, vacâncias e outras imperfeições. Usando a Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução e técnicas auxiliares, Madsen *et al.* (2008) mostram que os cristais de goethita não são perfeitos e possuem muitos vazios e variações nas orientações dos planos de redes de cerca de 1 a 2°. A figura 3 apresenta os resultados obtidos para uma amostra sintética de goethita [39].

Figura 3 – (a) Imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica de Alta Resolução de amostra de Goethita sintética. (b) Imagem da mesma área no modo de imagem de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo mostrando a presença de vazios. (c) Resultados de Análises de Fase Geométrica mostrando mudanças na orientação dos planos de rede salientes; os ponto de 1 a 2 são os indicados em (a). (d) Visualização tridimensional de um cristal de goethita obtido usando Microscopia de Campo Escuro Anular de Alto Ângulo. (e) Estrutura interna do mesmo cristal mostrando a presença de uma rede interna de vazios.



Fonte: Adaptado de [39]

As mudanças nas orientações dos planos de rede, como os mostrados na figura 3, tem como provável principal causa contornos de grão. Além desses efeitos, outras análises de Microscopia mostram a presença de discordâncias (“dislocations”), sendo a partícula formada por vários grãos (ou cristalitos) que não se acoplam perfeitamente. É observada também a presença de Franjas de Moiré, o que sugere a presença de alguma

leve rotação entre os grãos na partícula. Além disso observa-se que as dimensões das partículas medidas por Microscopia de Varredura Eletônica e por Difração de Raios X diferem consideravelmente. Essas discrepâncias são colocadas também como indicativo da presença de imperfeições e de que os bastões, como os mostrados na figura 3, não são monocristais perfeito [39]. Tais imperfeições como discordâncias poderiam causar efeitos insignificantes nas propriedades magnéticas de um material FM, entretanto em um material AFM podem causar efeitos significativos, como descasamento magnético, ou seja, gerar uma rede de spins não compensada, o que poderia gerar efeitos de flutuações magnéticas [38, 39].

A goethita tem como precursor a Ferridrita. Estudos mostram que a transformação das partículas de Ferridrita para goethita ocorre por um acoplamento dos nano-bastões de forma quase sempre imperfeita. Cada bastão de goethita pode ser formado por mais de 100 partículas precursoras [43]. Esse fato contribui para a presença dos efeitos citados, como vazios e discordâncias [39].

Esses fatos causaram uma mudança no modelo proposto para o SFM na goethita. Inicialmente considerava-se que a partícula era um cristalito único, e que a interação de *exchange* se dava portanto entre as partículas. Apesar da discussão e divergências ao longo de pelo menos uma década, com as evidências dos estudos mais recentes, mostradas nessa seção, o modelo passou a considerar que as partículas não são necessariamente cristalitos únicos, e que portanto a interação entre cristalitos deve ser considerada. Essa mudança faz o modelo se aproximar, pelo menos no que diz respeito a essa questão, com o modelo de Ordenamento de Clusters (OC), que será discutido na seção 2.2.3.

Em um estudo recente é defendido que em amostras de goethita nas quais as partículas são cristais únicos, a relaxação é dominada por flutuações dos vetores de magnetização da partícula como um todo. Em amostras nas quais as partículas são formadas por cristalitos ou grãos, a relaxação vem de flutuações dos vetores de magnetização dos cristalitos [37].

Apesar dessa similaridade, ainda restam diferenças importantes entre os modelos. Como será discutido na seção 2.2.3, no modelo OC a goethita é considerada como PM acima da temperatura de ordenamento, e os autores apresentam argumentos em favor disso.

Apesar disso, os autores do modelo SFM continuam defendendo seu modelo. Em um dos últimos trabalhos sobre o assunto, o grupo defende que o colapso das linhas de Mössbauer para um dubleto “claramente” não é devido a uma baixa  $T_N$ , mas sim à rápidas relaxações SPM. Os autores mostram isso medindo amostras de goethita em um campo de 6 T a 260 K, abaixo da temperatura de colapso das linhas. Segundo os autores, se a goethita fosse paramagnética à essa temperatura, o espectro deveria mostrar um leve alargamento comparado com o espectro sem campo, entretanto o espectro mostra um alargamento considerável, correspondendo à campos hiperfinos de aproximadamente 40 T [37].



### 2.2.2.5 Modo Superparamagnetismo

Uma variação do modelo do SPM foi proposto em 1995 por Coey *et al.* para explicar os fenômenos de relaxação, e portanto o momento resultante, observados na Goethita. Esse modelo foi chamado de Modo Superparamagnetismo (MSPM). Assim como no caso do SPM convencional, no MSPM os momentos magnéticos flutuam através de uma barreira de energia devido à energia térmica, com a diferença de que nesse modelo apenas uma componente transversal da subrede magnética flutua [23].

Esse modelo foi posto em questão um ano depois por Bocquet (1996), que considerou que esse fenômeno (MSPM) pode até ocorrer na goethita, entretanto não explica as mudanças observadas nos espectros de Mössbauer. Isso é sustentado em seu artigo com a justificativa de que como a inclinação proposta por Coey *et al.* (1995) [23] é de  $13^\circ$ , isso seria suficiente para causar um alargamento de linha limitado a apenas 3%, o que não seria suficiente para causar os efeitos observados nos espectros de Mössbauer [44].

Por outro lado, em um trabalho recente, os autores mostram, através de medidas de Susceptibilidade AC e Termoremanência, que é feita a observação do MSPM como um dos mecanismos de relaxação da goethita [20].

### 2.2.3 Modelo de Ordenamento de Clusters

Em 1992, em dois trabalhos subsequentes, Bocquet e Kennedy [21] e Bocquet, Pollard e Cashion [22], propõem um modelo para o comportamento magnético da goethita baseado no ordenamento de *clusters*.

No modelo OC, as partículas não são consideradas SPM, pois segundo os autores, medidas mostram que a temperatura de ordenamento  $T_p$ , obtida por espectroscopia Mössbauer, Difração de Nêutrons e Magnetização, coincidem dentro da incerteza experimental. Dessa forma,  $T_p$  seria na verdade a Temperatura de Néel  $T_N$  [21]. Como visto na seção 2.2.2.1,  $T_p$  para um SPM deveria ter valores distintos dependendo do tempo de medida da técnica utilizada. O modelo leva em conta que as partículas são formadas por *clusters* acoplados via *exchange*, com um spin total maior do que os dos átomos individuais de  $Fe^{3+}$  [21]. O colapso das linhas de Mössbauer para um dubleto em temperaturas abaixo de 400 K seria explicado por uma redução em  $T_N$ , temperatura esta que possui um valor reduzido para as partículas em relação ao valor do *bulk*. A redução observada no campo magnético hiperfino nesse modelo é explicada por lentas relaxações dos momentos dos *clusters* [21].

Outro fato que os autores do modelo OC levam em conta para afirmar que o sistema não pode ser SPM seria a alta temperatura de bloqueio que o sistema deveria apresentar. Bocquet, Pollard e Cashion (1992) estimaram uma temperatura de bloqueio entre 2400 e 6400 K (em um caso “extremo” seria no mínimo 880 K), o que seria muito acima de  $T_N$ , assim o SPM não seria observado nos espectros de Mössbauer.

Bocquet e Hill (1995) analisaram a relação entre a Temperatura de Néel

e defeitos de vacâncias em amostras de goethita usando Espectroscopia de Tempo de Vida de Aniquilação de Pósitrons. Essas vacâncias citadas poderiam ser, segundo os autores, vacâncias de ferro ou de hidrogênio, possivelmente acompanhadas por uma perda de oxigênio, para poder manter o balanço de carga. A remoção de íons de  $Fe^{3+}$  é considerada como mais efetiva na redução de  $T_N$ , particularmente, a redução do valor de *bulk* de 400 para 358 K, para uma amostra específica de goethita, necessitaria de uma concentração de 8% de vacâncias de ferro. É também proposto que o momento FM resultante, paralelo ao eixo AFM, trata-se de um momento não compensado e vem dos defeitos de vacâncias citados. Entretanto, eles admitem que seria necessário que as vacâncias ocorressem em uma sub-rede magnética, e não propõem nenhum mecanismo para dar conta disso [45].

Em alguns estudos recentes o modelo OC é suportado. Pankhurst *et al.* (2012) mediu em uma amostra não estequiométrica de goethita, em experimentos de Susceptibilidade AC e medidas de Magnetização, um modo de relaxação que atribuíram como sendo devido ao modo OC [20]. Em outro estudo, sobre a estrutura magnética e nuclear da goethita por Difração de Nêutrons, Zepeda-Alarcon *et al.* (2014) mostram que a redução de  $T_N$  é devida a efeitos de pequenos tamanhos de cristalitos, o que suporta o modelo OC [46].

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Preparação das Amostras

Foram realizadas duas sínteses diferentes de amostras de goethita, ambas seguindo métodos modificados de Schwertmann.

A primeira síntese foi preparada conforme o método modificado de Cornell e Schwertmann [9]. Foi misturado 310 mL de KOH a 5,6 g/L a 100 mL de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 403,8 g/L em recipiente plástico. A mistura foi agitada vigorosamente até completa homogeneização. A solução foi deixada durante 52 dias a 50°C. O precipitado formado foi filtrado e lavado em água destilada; esse procedimento foi repetido por mais cinco vezes. Após a lavagem o material foi liofilizado e macerado. Essa amostra recebeu a nomenclatura GD.

A segunda síntese foi preparada conforme o método rápido (modificado) de Schwertmann *et al.* [47]. Tal método usa 3g de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  dissolvido em 300 ml de água destilada sob vigorosa agitação em um becker. Em seguida 33 ml de solução de  $NaHCO_3$  foi adicionada para formar um precipitado verde-acinzentado, que após 25 min se oxidou completamente em goethita. Melhor cristalinidade foi obtida mantendo a mistura por 1 hora sob vigorosa agitação. Tal síntese recebeu a nomenclatura GC.

Porções das amostras GD e GC foram posteriormente tratadas termicamente em um forno mufla Comtempe TCM 44. As porções das amostras GD e GC, tratadas por 1 e 7 dias, foram nomeadas GD1d, GD7d, GC1d e GC7d, respectivamente.

### 3.2 Técnicas Experimentais

#### 3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados em temperatura ambiente em um difratômetro Panalytical, modelo X'Pert PRO MPD, do LARX, Universidade Estadual de Londrina. A radiação de raios X utilizada foi a típica Cu K $\alpha$ , para a qual  $\lambda = 1,5456 \text{ \AA}$  (monocromatização com cristal de grafite). A tensão e a corrente elétrica do tubo de raios X foram de 40 KV e 30 mA, respectivamente, e o detector de radiação foi o de ionização de xenônio. O alinhamento e colimação da radiação foram feitos, na etapa de radiação incidente (do tubo para a amostra), com uma fenda *soller* de 0,04 rad, fenda divergente de 1° e máscara de 10 mm; na etapa de radiação difratada (da amostra para o detector), foi utilizada uma fenda divergente (*divergence slit*) de 1/4°, seguida de fenda de recebimento (*recieving slit*) de 1/8° e fenda *soller* de 0,04 rad. As amostras em pó foram preparadas num suporte tipo backload com rotação de 0,5 Rev/s o que minimiza a influência da rugosidade

superficial e orientação preferencial nas intensidades relativas entre os picos. Em todas as medidas o passo angular foi de  $0,03^\circ$  e o passo temporal de 4s, resultando numa taxa de varredura de  $0,0075^\circ /s$ . O padrão de difração de uma de silício policristalino foi usado como referência para a medida da contribuição instrumental para o alargamento dos picos de difração.

### 3.2.2 Análise Térmica - Termogravimetria (TG)

Os experimentos de TG e DTG foram realizados em um aparelho TGA 4000 da Perkin Elmer do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. As medidas foram feitas utilizando-se 20 mg de amostra. A varredura de temperatura foi realizada no intervalo de 30 a  $800^\circ C$ , com uma razão de aquecimento de  $10C/min$  e fluxo de nitrogênio de 40 mL/min.

### 3.2.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os experimentos de RPE foram realizados em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) operando em banda X ( $\sim 9,5$  GHz), do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina. As medidas foram realizadas utilizando-se modulação de 20 Gauss, com frequência de 100 KHz e tempo de resposta de 0,01 s. As medidas foram realizadas com um marcador de campo de DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), que possui fator espectroscópico  $g = 2,0036$ , mantido no interior da cavidade ressonante, de modo que as linhas de ressonância do padrão e da amostra foram obtidas simultaneamente no mesmo espectro. O fator espectroscópico  $g$  dos espectros de RPE das amostras foi calculado em função do padrão utilizado. A área dos sinais de absorção de RPE foi calculada pela integral do sinal de absorção de RPE, sendo os sinais previamente normalizados em função do padrão.

### 3.2.4 Magnetometria

Os experimentos de medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado foram realizadas em um Magnetômetro PPMS Quantum Design com um Magnetômetro de amostras vibrante (VSM). As curvas de histerese foram medidas em diversas temperaturas entre 5 e 300 K usando um campo magnético entre -3 e 3 T.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas em um Magnetômetro SQUID Quantum Design (MPMS XL). Para realização das medidas, as amostras foram primeiro resfriadas de 400 K para 5 K em campo magnético nulo, então um campo estático de 100 Oe foi aplicado e a magnetização foi registrada enquanto a temperatura era elevada até 400 K. Em seguida as amostras foram resfriadas até 5 K no mesmo campo aplicado (100 Oe) e a magnetização foi medida enquanto a temperatura era elevada de 5 a 400 K. Os experimentos foram repetidos para campos de 1, 5 e 10 kOe.

Todos os experimentos de Magnetometria foram realizados no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto Gleb Wataghin, UNICAMP.

### 3.2.5 Mössbauer

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer foram realizados no Laboratório de Materiais Especiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. O equipamento é composto pelos seguintes dispositivos:

- Transdutor de velocidade - modelo MA 351 - marca Halder;
- Controlador de Transdutor - modelo MR 351 - marca Halder;
- Detector do tipo contador proporcional - marca LND;
- Detector Pré - amplificador - modelo PEA 6 – marca Wissel;
- Amplificador - modelo 2024 - marca Camberra ;
- Analizador multicanal - modelo MCS 32 - marca EG&E Ortec;
- Analisador monocanal- modelo 550A-marca Ortec;
- Controlador de temperatura ( Lake Shore) modelo 331;
- Fonte de alta tensão- modelo 556- marca-Ortec;
- Criostato - ARS;
- Computador.

Foi utilizado como sonda nuclear o  $^{57}\text{Fe}$  e como fonte de raios  $\gamma$  o  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  com energia de 14,4 keV. O equipamento foi calibrado com um absorvedor  $\alpha - \text{Fe}$ . No eixo da velocidade foi feita a correção isomérica devido ao  $\alpha - \text{Fe}$ .

Os dados coletados foram analisados com o programa de ajuste NORMOS, código que funciona em ambiente DOS e aplica para o ajuste o critério matemático dos mínimos quadrados. Neste aplicativo, cada sítio é representado por um sub-espectro individual e a soma de todos os sub-espectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total [48].

As medidas foram realizadas a 200 K, temperatura ambiente (300 K) e 343 K. Para as medidas em baixa temperatura, foi utilizado um criostato de He líquido, modelo SVT-40-marca JANIS.

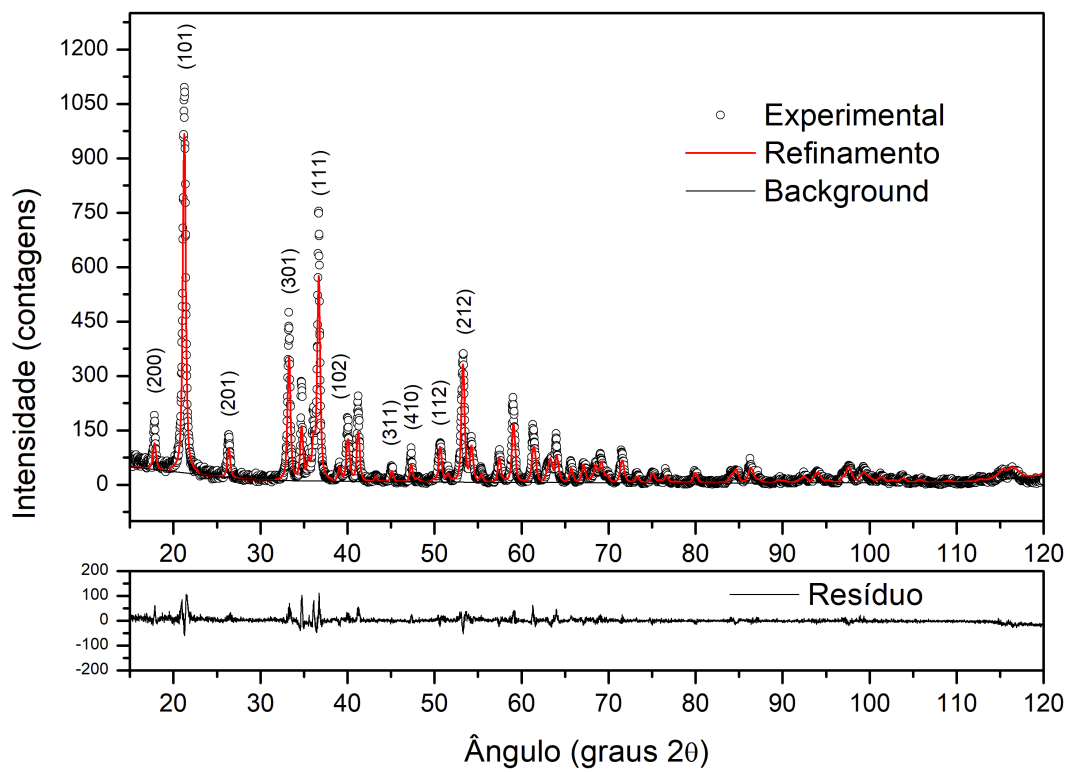
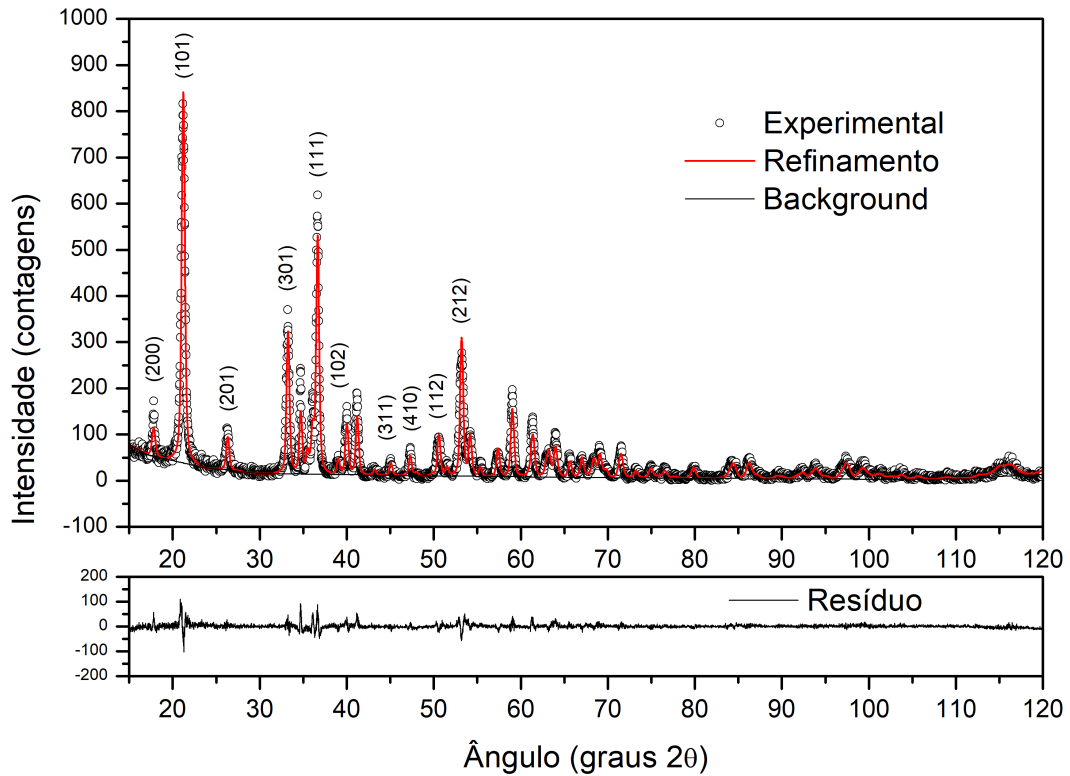
## 4 Resultados e Análises

### 4.1 Caracterização Estrutural

#### 4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

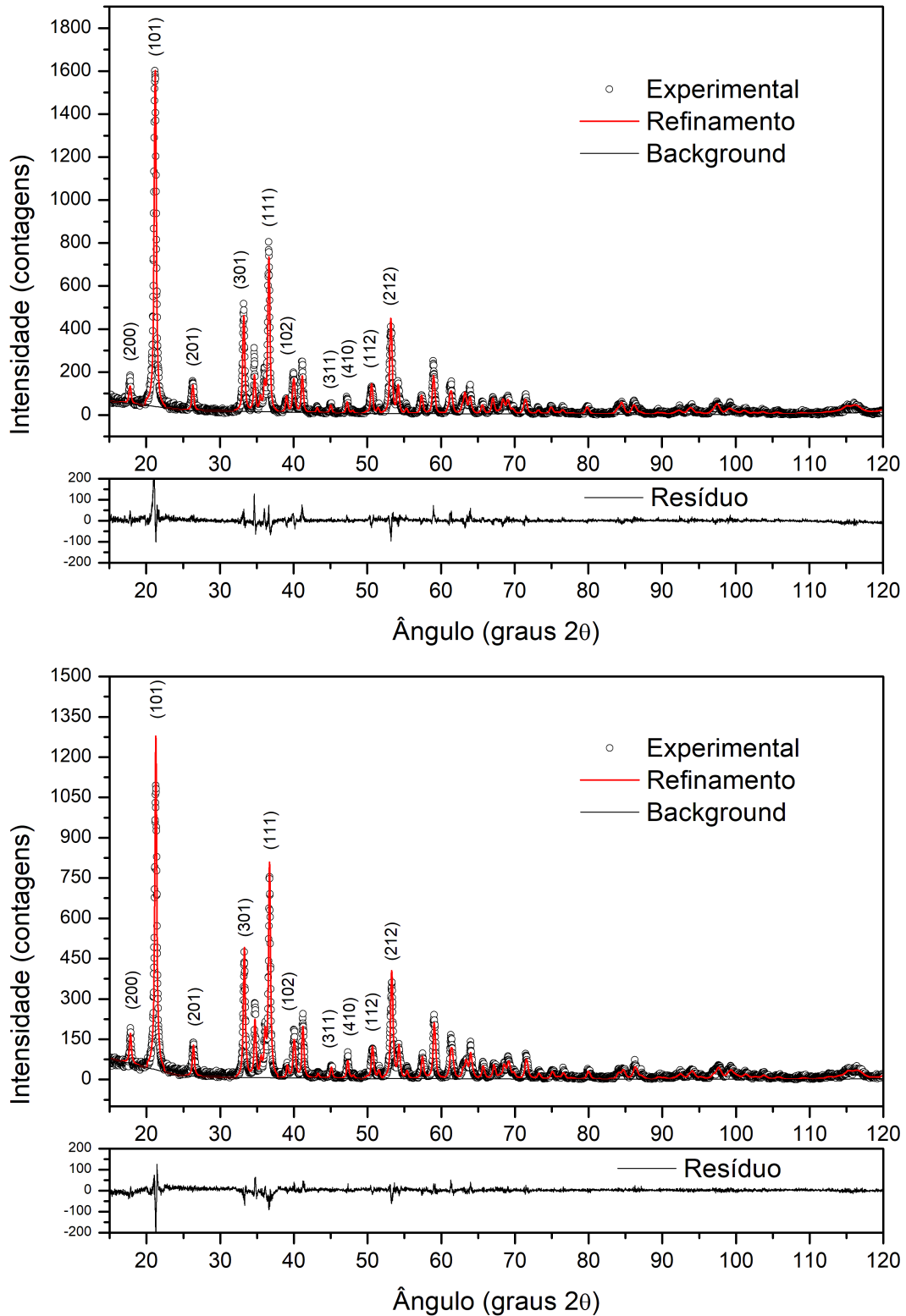
Experimentos de DRX foram realizados nas amostras GD, GD7d, GC e GC7d, com o intuito de se observar a possível presença de impurezas ou outras fases cristalográficas, possível alteração das amostras após o tratamento térmico, além de se obter parâmetros para caracterização das amostras. As figuras 4 e 5 mostram os difratogramas, o refinamento Rietveld, e os índices de Miller de alguns dos principais picos para os pares de amostras GD e GD7d, e GC e GC7d, respectivamente.

Figura 4 – Difratogramas de Raios X, Refinamento de Rietveld e índices de Miller de alguns dos principais picos de difração das amostras GD (superior) e GD7d (inferior).



Fonte: Do autor.

Figura 5 – Difratomogramas de Raios X, Refinamento de Rietveld e índices de Miller de alguns dos principais picos de difração das amostras GC (superior) e GC7d (inferior).



Fonte: Do autor.

Todos os picos de difração correspondem aos esperados para a goethita,



conforme indexados com o cartão cristalográfico 00-029-0713, tanto para a amostra GD quanto para a GC, e nenhuma outra fase cristalográfica foi verificada. Além disso, ao comparar os difratogramas das amostras como preparadas (GD e GC) com as amostras tratadas termicamente (GD7d e GC7d) não foi possível verificar alterações na estrutura cristalina devido ao tratamento térmico, como por exemplo transformação para hematita.

A tabela 1 mostra alguns parâmetros das amostras obtidos a partir do refinamento Rietveld. A tabela 2 mostra os parâmetros relacionados ao refinamento realizado.

Tabela 1 – Parâmetros de rede (a, b, c), dimensão média de cristalitos (d) e microdeformação ( $\epsilon$ ), obtidos por refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX. Os valores entre parenteses indicam a incerteza na última casa.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d (nm)	$\epsilon$ (%)
GD	9,9572 (7)	3,0234 (2)	4,6166 (3)	16,7	0,27
GD7d	9,9513(8)	3,0214(2)	4,6092(3)	19,3	0,16
GC	9,9636(7)	3,0250(2)	4,6141(2)	21,2	0,25
GC7d	9,9552(5)	3,0224(2)	4,6058(2)	24,0	0,16

Fonte: Do autor.

Tabela 2 – Parâmetros relacionados ao refinamento Rietveld realizado para as amostras.

Amostra	GOF	Re (%)	Rp (%)	Rwp (%)
GD	1,87	16,7	16,3	22,8
GD7d	2,82	16,1	18,0	26,9
GC	2,26	15,0	16,3	22,6
GC7d	1,76	15,9	14,7	21,2

Fonte: Do autor.

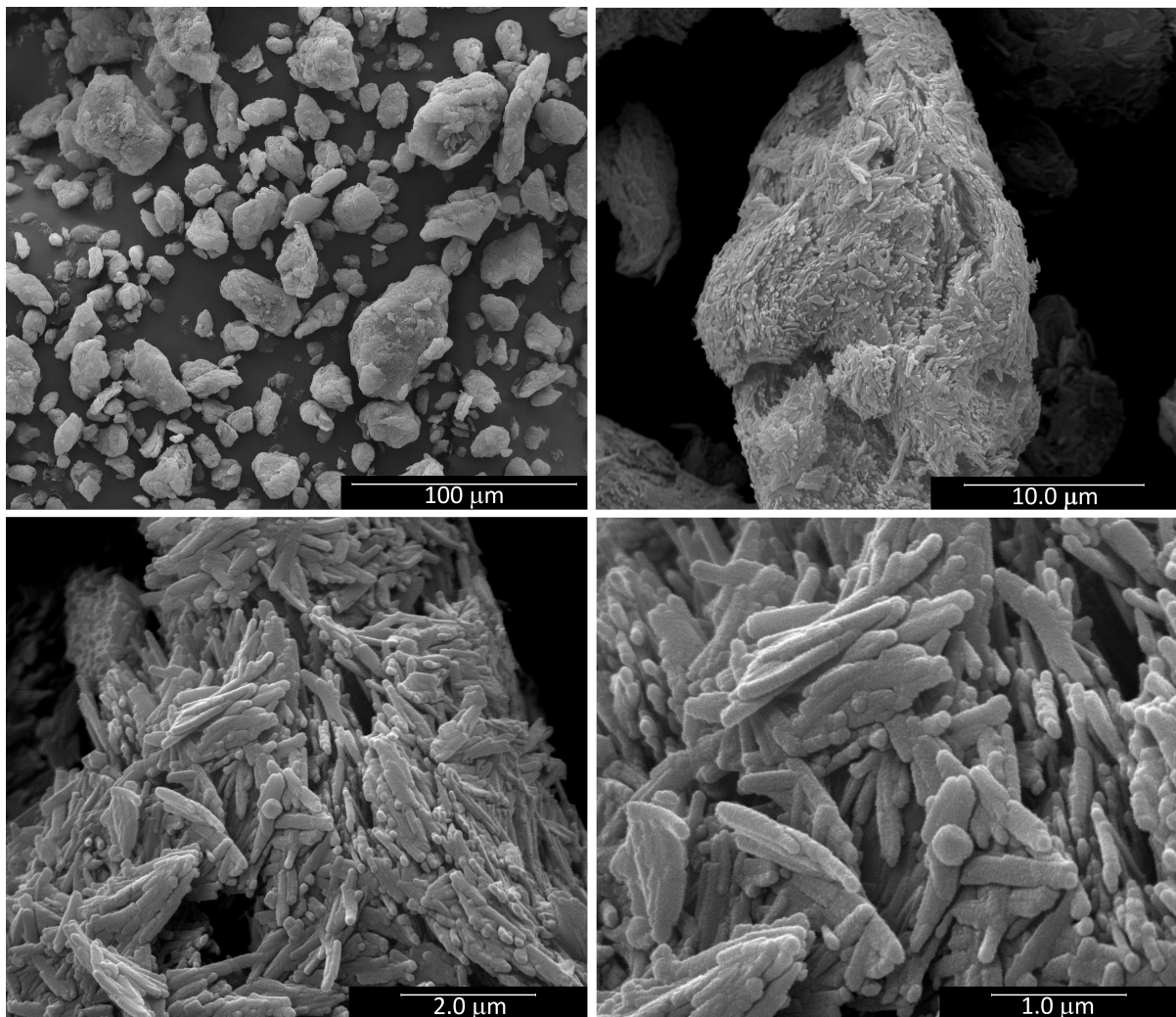
Comparando os valores obtidos pelo refinamento Rietveld com resultados encontrados na literatura, obtemos bom acordo [49, 38]. Além disso, é possível observar que os parâmetros de rede são aproximadamente os mesmos, tanto quando se compara as amostras com diferentes rotas de síntese (GD e GC), como quando se compara estas com sua respectiva versão tratada termicamente (GD7d e GC7d). Isso reforça a afirmação de que não ocorreu nenhuma mudança de fase cristalográfica com o tratamento térmico.

Com relação ao tamanho médio de cristalito, é observado que a amostra GD apresenta um tamanho um pouco menor do que a GC. Apesar disso, como será discutido na sessão 4.1.2, as partículas da amostra GC são formadas por um número maior de cristalitos. Além disso, é possível notar que em ambas amostras o tamanho de cristalito aumenta com o tratamento térmico. Esse resultado pode indicar que o tratamento térmico agiu nas amostras corrigindo alguns defeitos, como por exemplo contornos de grãos, tornando os cristalitos um pouco maiores. É possível observar também que os valores de microdeformação diminuem com o tratamento térmico, o que corrobora tal afirmação, já que a diminuição em valores de microdeformação pode ser associada com uma melhor “acomodação” dos cristalitos, e portanto diminuição de defeitos como vacâncias e contornos de grão [50].

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

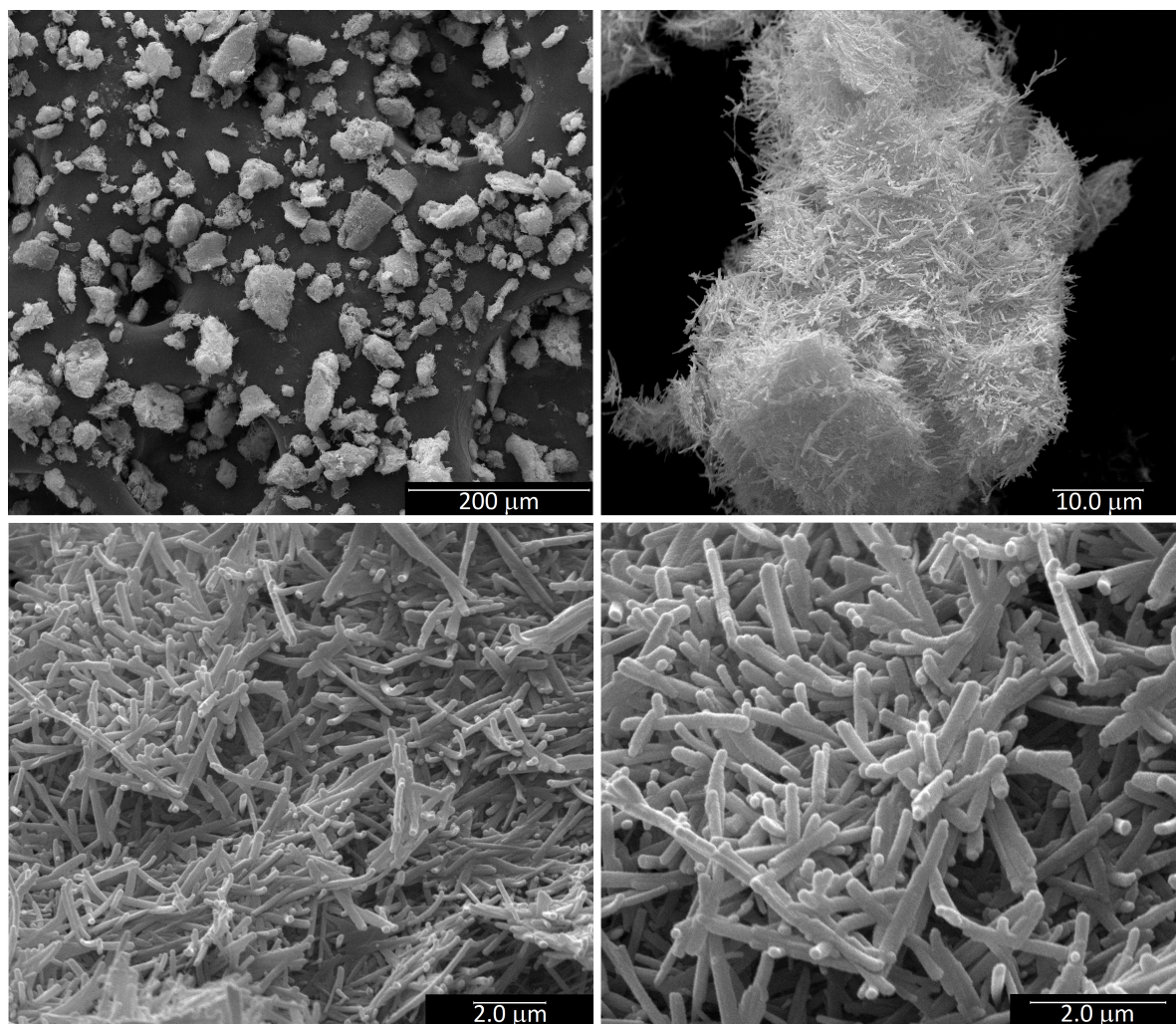
Características morfológicas, como forma e tamanho de partículas, além de presença de defeitos e imperfeições, podem exercer grande influência em características magnéticas de materiais em geral. Para avaliar tais parâmetros, as amostras GD e GC foram submetidas à análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As figuras 6 e 7 mostram alguns resultados das análises de MEV.

Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV da amostra GD em diferentes escalas.



Fonte: Do autor.

Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV da amostra GC em diferentes escalas.

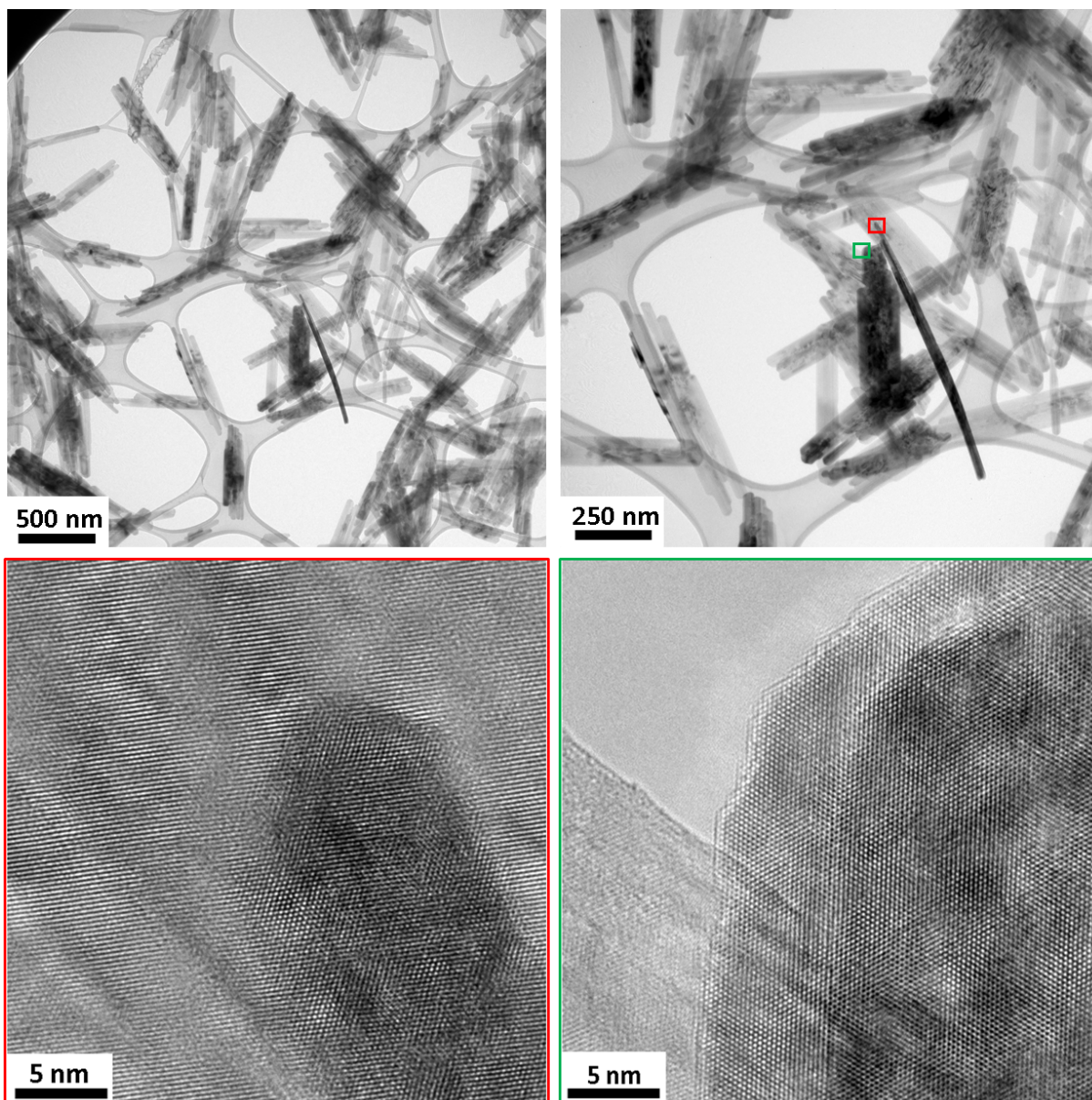


Fonte: Cortesia de Profa. Dra. Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro - Departamento de Química - Universidade Federal do Oeste da Bahia.

As figuras 8 e 9 mostram alguns resultados obtidos pelas análises de MET.

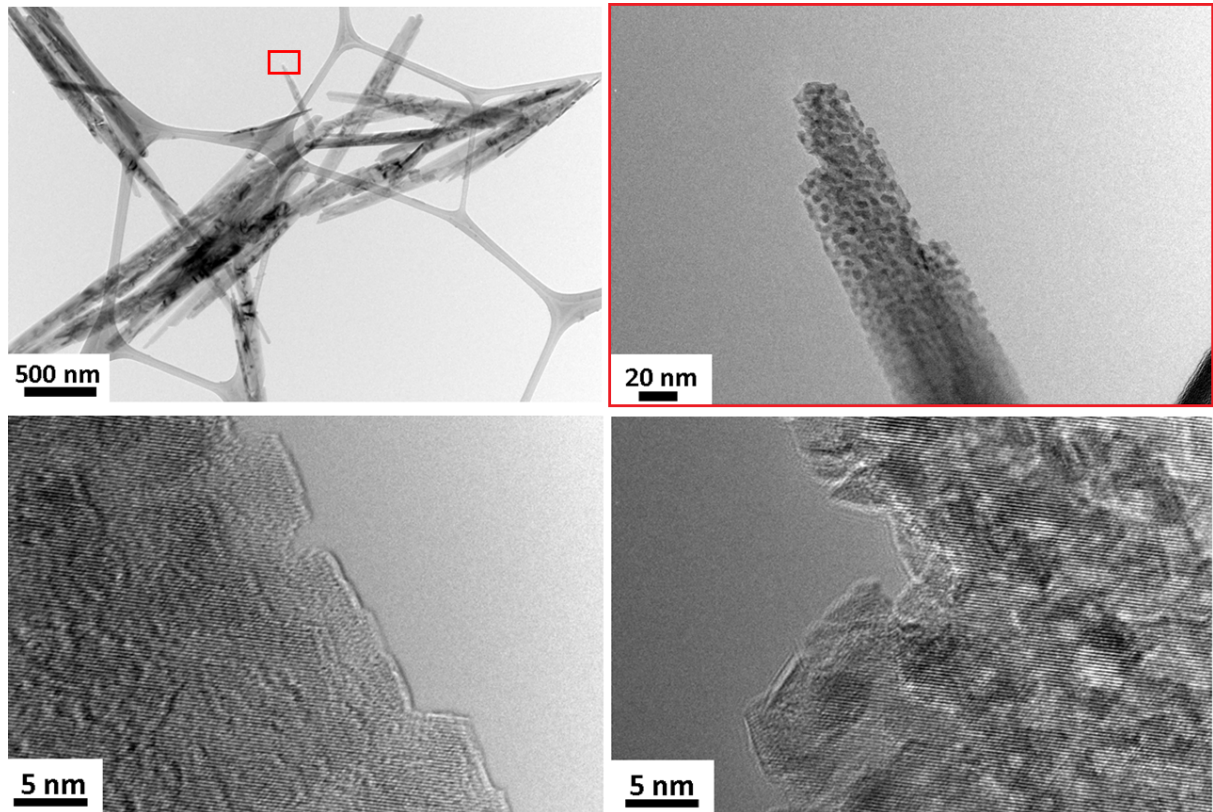


Figura 8 – Micrografias obtidas por MET da amostra GD em diferentes escalas.



Fonte: Do autor.

Figura 9 – Micrografias obtidas por MET da amostra GC em diferentes escalas.



Fonte: Do autor.

A análise das micrografias apresentadas mostra que, para ambas amostras, o material é constituído por entidades acirculares, no formato de bastonetes. Pelas análises de MEV pode-se observar claramente que existe um agrupamento maior (coalescimento) de partículas no caso da amostra GD (Figura 6). No caso da amostra GC, as partículas mostram-se relativamente mais dispersas (Figura 7). Isso pode indicar que, no caso da amostra GD, a interação entre partículas é maior em relação à GC. Esse fato está de acordo com o tempo de banho hidrotermal mais longo ao qual a amostra GD foi submetida durante sua síntese. Esse maior agrupamento entre partículas pode refletir uma menor concentração de defeitos e imperfeições entre os grãos que formam as partículas da amostra GD, em relação à GC.

A partir das medidas de MET, foi estimado o comprimento médio das partículas de ambas amostras. Tal valor reflete a média de medidas de 100 partículas diferentes. A tabela 3 mostra os resultados.

Tabela 3 – Dimensão média de partículas medidas a partir de análises de MET.

Amostra	d ( $\mu\text{m}$ )
GD	0,64 (0,16)
GC	1,51 (0,48)

Fonte: Do autor.

Uma inspeção cuidadosa dos resultados de MET, os quais alguns são apresentados nas figuras 8 e 9, mostra que, em ambas amostras, os planos atômicos estão quase sempre alinhados em um mesmo bastonete. Tais resultados indicam que, a princípio, cada bastonete (partícula) constitui um único monocristal (cristalito ou grão). Entretanto, é discutido na literatura que tal interpretação pode estar incorreta [21, 51, 38, 39]. Alguns autores comparam as medidas de tamanho de partícula obtidas via DRX e MET, que mostram que os tamanhos medidos por DRX são sempre menores [21, 51, 38, 39]. Isso indica que os bastonetes, ou seja, as partículas medidas por MET, são formadas por entidades menores, ou seja, os cristalitos medidos por DRX. [21, 51, 38, 39]. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por nossos experimentos e podem ser observados comparando-se as tabelas 1 e 3. Por tal comparação pode-se observar que uma partícula da amostra GD deve conter em média aproximadamente 38 cristalitos, enquanto a GC deve conter aproximadamente 71 cristalitos, quase duas vezes mais. Alguns trabalhos apontam na literatura que as partículas de goethita, durante sua formação, podem exibir uma “junção orientada” (“*oriented attachment*”) dos grãos que a formam [52, 53, 43]. Durante o crescimento das partículas seria possível originar algumas separações devido a imperfeições nas junções. Isso poderia justificar as menores dimensões medidas por DRX em relação à MET. Alguns trabalhos comprovam a presença de tais imperfeições em amostras de goethita na forma de discordâncias, contornos de grão de baixo ângulo e vazios nas partículas, como mencionado na sessão 2.2.2.4.

A partir dos nossos resultados e as análises da literatura discutidas, consideramos que as partículas de goethita (bastonetes) são formadas por entidades menores, ou seja, grãos (ou cristalitos). Tais grãos estão em contato muito próximo e frequentemente exibem junção orientada, mas são separados por imperfeições como as discutidas. No caso específico das nossas amostras, considerando que uma partícula da amostra GC deve conter quase duas vezes mais cristalitos do que a amostra GD, é esperado que tais imperfeições, como as comentadas, devam existir em maior concentração na amostra GC.

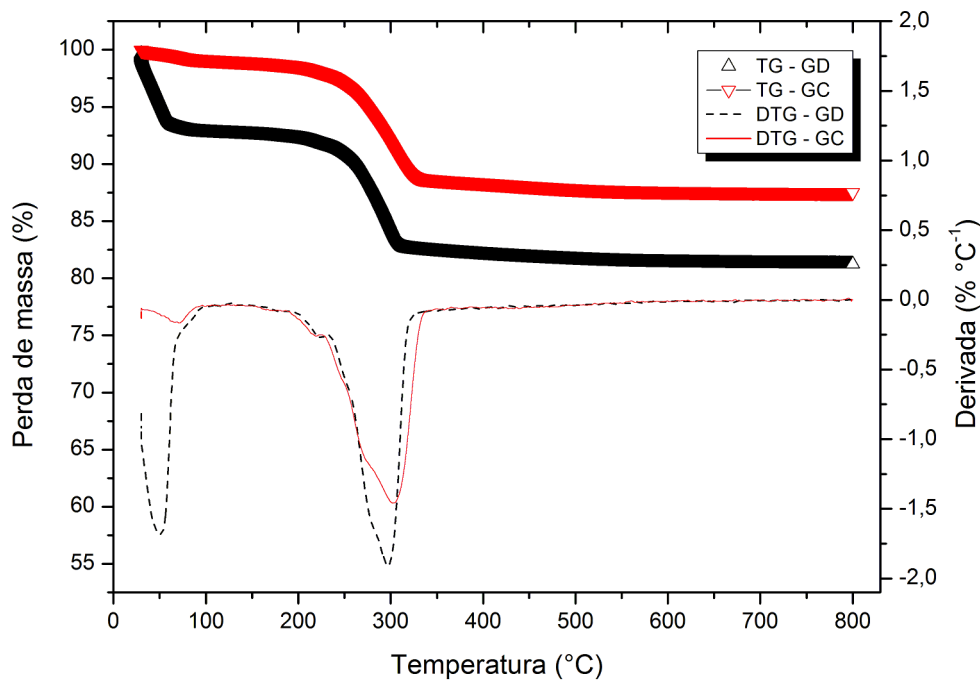
Além dos resultados apresentados, alguns resultados de MET mostram que existem algumas diferenças entre as amostras GD e GC, conforme pode-se observar comparando as figuras 8 e 9. A análise dessas micrografias mostra que a superfície de algumas partículas não é perfeita, e mostra alguns “degraus” em escala atômica. Além disso, é possível observar falta de alinhamento entre os planos atômicos em algumas regiões. Tais fatos foram verificados com muito maior frequência, e de maneira muito mais pronunciada, na amostra GC, conforme publicado recentemente por nosso grupo [54]. Isso pode ser verificado na figura 9, que mostra degraus bem definidos e falta de alinhamento entre planos atômicos. Esses resultados estão de acordo com as rotas de síntese das amostras, que é muito mais propícia à presença de imperfeições e irregularidades no caso da amostra GC. Essa interpretação pode sugerir que tais imperfeições existam não só na superfície da partícula, mas também nas junções dos grãos, que muito provavelmente foi feita de maneira muito mais abrupta na amostra GC, devido ao método de síntese mais rápido. Dessa forma, nossos

resultados indicam que a amostra GC deve possuir uma concentração de defeitos maior em relação à GD.

#### 4.1.3 Termogravimetria (TG)

Um dos fatores que podem influenciar no comportamento magnético da goethita é a quantidade de água e OH na estrutura. Em experimentos de Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) é possível observar os estágios de perda de água com o aquecimento das amostras. A figura 10 mostra as medidas de TG e DTG para as amostras de goethita GD e GC.

Figura 10 – Medidas de TG e DTG das amostras de Goethite GD e GC.



Fonte: Do autor.

Ambas amostras apresentam basicamente dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio, entre temperatura ambiente e aproximadamente 130°C, está relacionado basicamente à perda de água superficial adsorvida (%H<sub>2</sub>O) [55, 56, 42, 19, 20, 57]. O segundo e mais importante estágio de perda de massa, entre 130 e 500°C, é devido à perda de hidroxila estrutural (%OH) e resulta na transformação da goethita para hematita [55, 56, 42, 19, 20, 57]. A perda de massa final é atribuída à decomposição da hidroxila estrutural remanente e parcialmente a hidroxilas não-estequiométricas [57]. A tabela 4 mostra os conteúdos de água adsorvida (%H<sub>2</sub>O), hidroxila estrutural (%OH) e o conteúdo total de água (%ΔOH) nas amostras GD e GC, conforme medidos pelos experimentos de TG.



Tabela 4 – Conteúdo de água adsorvida (% $H_2O$ ), hidroxila estrutural (% $OH$ ) e total de água (% $\Delta OH$ ) das amostras GD e GC.

Amostras	% $H_2O$	% $OH$	% $\Delta OH$
GD	7,364	11,043	18,407
GC	0,981	11,186	12,167

Fonte: Do autor.

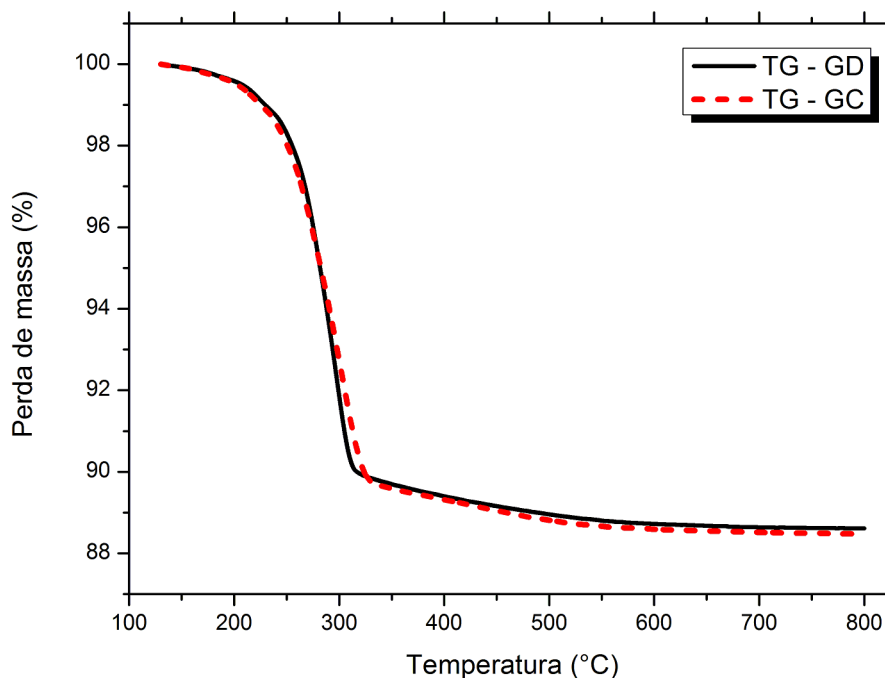
A transformação de goethita para hematita deve se dar teoricamente pela fórmula [9]



sendo esperado, para o caso de uma goethita totalmente pura, uma perda de massa de 10,1% de hidroxila estrutural (% $OH$ )[56, 20]. Perdas de massa adicionais se devem à presença de vacâncias de ferro. Pankhurst *et al.* (2012) mostram que uma amostra de goethita com perda de hidroxila estrutural (% $OH$ ) de 13,1 %, corresponde a uma concentração de 8% de vacâncias de ferro [20].

Como pode ser observado pelos resultados de TG e DTG, a amostra GD apresenta uma perda de massa muito maior de água adsorvida. Entretanto, quando se compara a perda de água de hidroxila estrutural, o valor para ambas amostras é muito próximo. Isso fica evidenciado na figura 11, que mostra uma sobreposição das curvas de TG desconsiderando a perda de água superficial adsorvida.

Figura 11 – Comparação de TG das amostras GD e GC desconsiderando as perdas de água superficial adsorvida.



Fonte: Do autor.



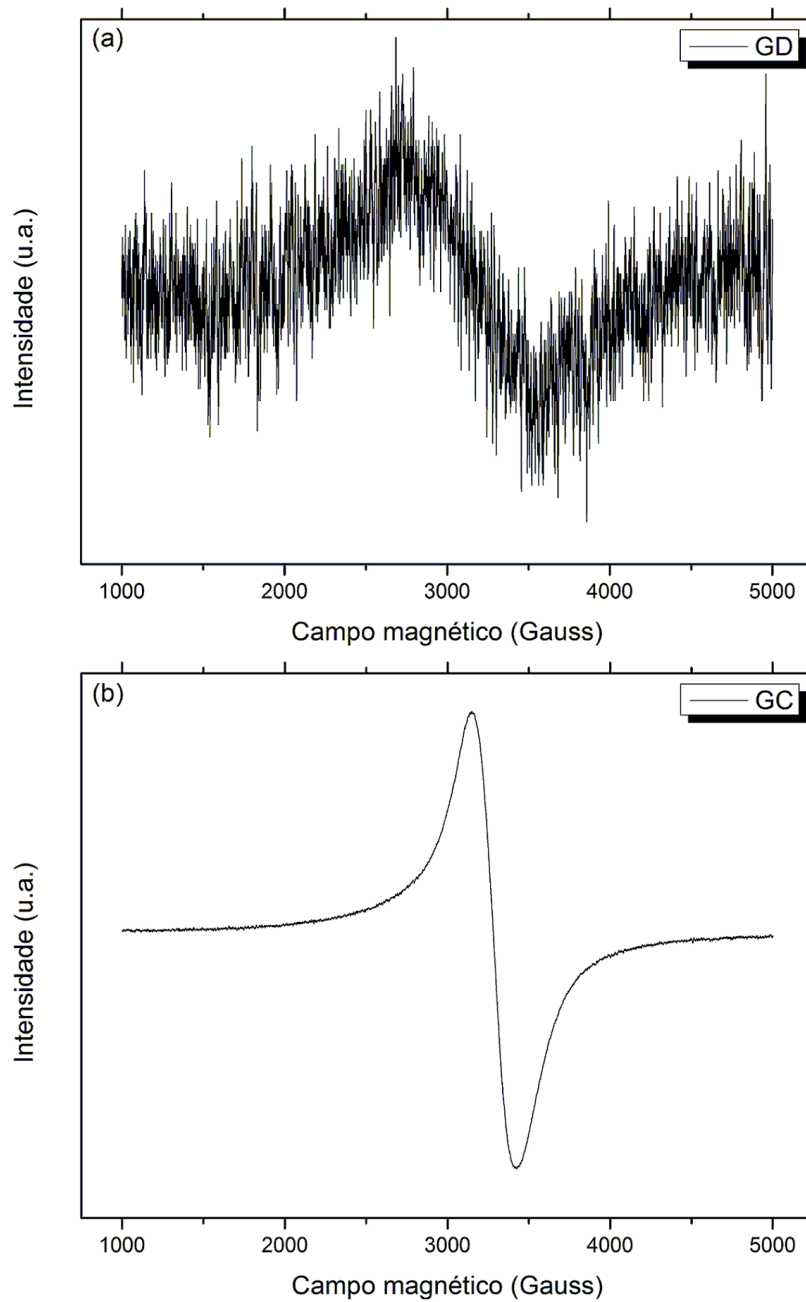
Essa similaridade na quantidade de perda de massa devido à perda de hidroxila estrutural indica que ambas amostras possuem uma quantidade muito próxima de vacâncias de ferro. Portanto, o efeito de vacâncias de ferro não pode a princípio explicar alguma diferença no comportamento magnético ou em efeitos de flutuações magnéticas entre as amostras estudadas. Esse resultado é bastante importante pois, como será discutido nas sessões seguintes, existem diferenças no comportamento magnético das amostras, entretanto, essas diferenças serão relacionadas à outros efeitos, sem influências de diferentes graus de concentração de vacâncias de ferro.

## 4.2 Caracterização Magnética

### 4.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Por se tratar de um material AFM, em temperatura ambiente não é esperado sinal de RPE em amostras de goethita, pois como os spins se cancelam aos pares não deve existir spin resultante para criar diferença entre níveis de energia pelo Efeito Zeeman. Entretanto, medidas de RPE das amostras GD e GC mostraram sinal de ressonância. A figura 12 mostra os espectros de ambas amostras.

Figura 12 – Espectros de RPE das amostras (a) GD e (b) GC.

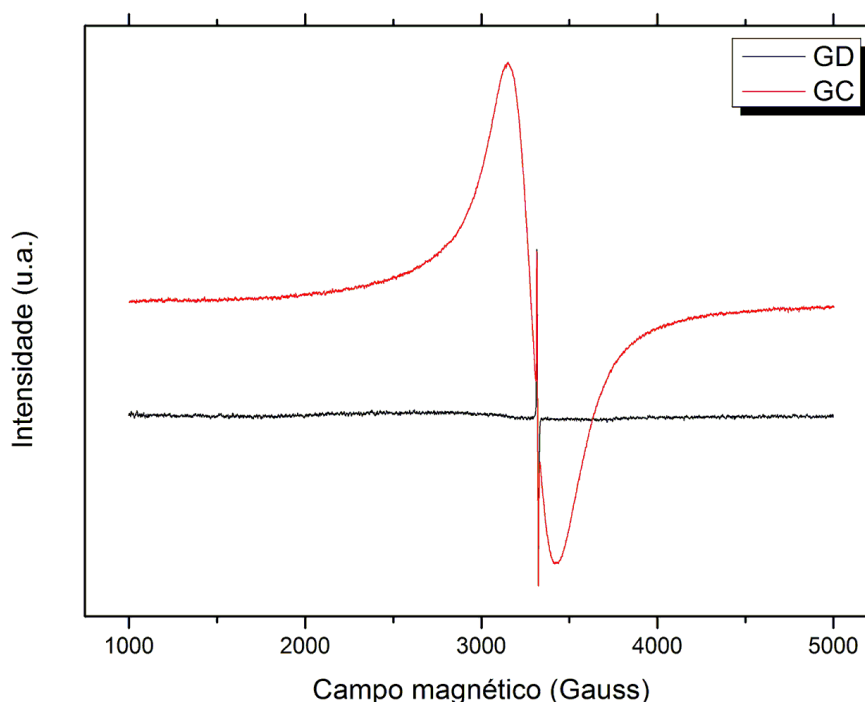


Fonte: Do autor.

Os espectros de RPE mostraram sinais com  $g \sim 2,1$  e  $\Delta H_{pp} = 844,5 \pm 5,3$  Gauss para a amostra GD e  $g \sim 2,0$  e  $\Delta H_{pp} = 280,9 \pm 1,2$  Gauss para a amostra GC. Esses parâmetros estão basicamente de acordo com os relatados na literatura [58, 59, 60, 6]. Algumas variações são esperadas pois o sinal depende de diversos fatores. As origens desse sinal e fatores que podem influenciar em suas características serão discutidas no texto. O fator que mais chama a atenção, em relação a diferença entre os espectros das amostras em

estudo, é a intensidade do sinal. A figura 13 mostra uma comparação dos sinais normalizados em função do padrão de DPPH.

Figura 13 – Comparação dos espectros de RPE das amostras GD e GC normalizados pelo padrão de DPPH.



Fonte: Do autor.

A linha estreita que aparece em ambos espectros, entre 3000 e 3500 Gauss, é devida ao padrão de DPPH utilizado nos experimentos. Cada medida de RPE pode ter variações de alguns fatores como potência e frequência de microondas. O ajuste do espectro em função do padrão garante que essas variações sejam corrigidas.

A partir dos espectros da figura 13, foi calculado a área sob o sinal de absorção de cada linha de RPE. A área do sinal de absorção da amostra GC mostrou-se aproximadamente 20 vezes maior do que da amostras GD. Isso indica que existem da ordem de 20 vezes mais momentos não compensados na amostra GC em relação à GD. Com o auxílio de um padrão contador de spins de MgO: Cr<sup>3+</sup>, e levando-se em conta a massa de cada elemento que compõem a goethita, foi realizada uma estimativa da porcentagem de átomos de Fe<sup>3+</sup> que contribuem para o sinal de RPE em relação ao número total; para essa estimativa foi considerado que ambas amostras possuem a quantidade de átomos descrita pela sua fórmula química, ou seja, não leva em conta eventuais vacâncias que gerariam falta de alguns átomos. Esse valor mostrou ser aproximadamente de 7,24% para a amostra GC e 0,23% para a GD.

A figura 14 mostra comparações dos espectros de RPE das amostras GD e GC com as amostras tratadas termicamente GD1d, GD7d, GC1d e GC7d. Nesses espectros o padrão de DPPH foi subtraído para uma melhor visualização. A tabela 5 mostra a relação entre as áreas sob as curvas de absorção dos espectros de RPE das amostras tratadas termicamente em relação às amostras como preparadas, considerando que a área do sinal da amostra como preparada corresponde a 100%.

Figura 14 – Comparação entre espectros de RPE das amostras: (a) GD, GD1d e GD7d; (b) GC, GC1d e GC7d.

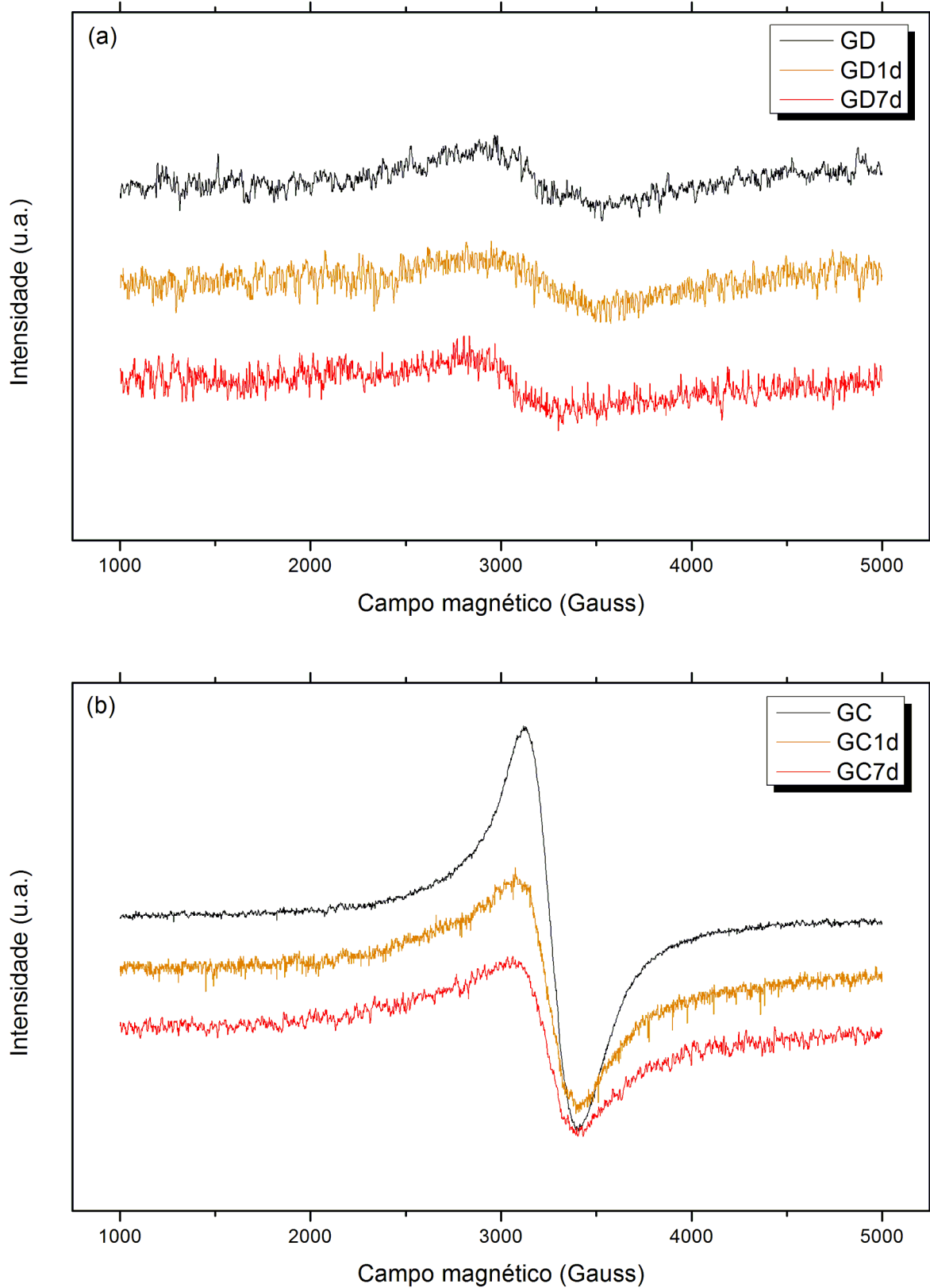


Tabela 5 – Relação entre áreas dos sinais de absorção de RPE ( $A_{RPE}$ ) para as amostras tratadas termicamente em relação às amostras como preparadas; e porcentagem dos átomos de  $Fe^{3+}$  ( $N_{RPE}$ ) que contribuem para a ressonância.

	Como preparada	1d	7d
$A_{RPE}(GD)$	100%	sem alteração	sem alteração
$A_{RPE}(GC)$	100%	88%	69%
$N_{RPE}(GD)$	0,23%	sem alteração	sem alteração
$N_{RPE}(GC)$	7,24%	6,37%	4,99%

Fonte: Do autor.

É possível notar pela figura 14 e pela tabela 5 que, no caso da amostra GD, não houve diferença significativa na intensidade, e portanto na área do sinal de absorção de RPE, o que indica que o mecanismo que gera flutuações magnéticas nessa amostra não é afetado significativamente pelo tratamento térmico. Como o tempo de banho hidrotermal durante a síntese de GD é bastante longo, o efeito que um tratamento térmico poderia causar na amostra já foi previamente saturado. Esse resultado indica que o mecanismo que gera efeitos de flutuações magnéticas na amostra GD deve estar ligado às características não relacionadas aos fenômenos de defeitos que podem ser facilmente “corrigidos” com tratamento térmico, como por exemplo contornos de grão e excesso de hidroxila. Ao invés disso, os fenômenos de flutuações magnéticas estão provavelmente ligados a efeitos intrínsecos da amostra. Uma possível origem para tal sinal seria vacâncias de íons de  $Fe^{3+}$ , o que deve existir nas amostras, como observado pelos resultados de TG. As vacâncias poderiam gerar spins de  $Fe^{3+}$  não balanceados.

No caso da amostra GC, nota-se uma resposta bem diferente ao tratamento térmico. O sinal de absorção de RPE da amostra GC1d (tratada a  $150^{\circ}C$  por um dia) tem 88% da área da amostra não tratada (GC), enquanto a amostra GC7d (tratada a  $150^{\circ}C$  por sete dias) tem 69%. Esses resultados indicam que o tratamento térmico age na amostra diminuindo a quantidade de momentos não compensados, e portanto os efeitos de flutuações magnéticas. Em outras palavras o tratamento privilegia o arranjo AFM. Diferentemente da amostra GD, a amostra GC teve um tempo de banho hidrotermal bastante curto durante sua síntese, o que possivelmente deixou vários defeitos na amostra, e portanto momentos não compensados, que foram então em parte posteriormente corrigidos pelo tratamento térmico. Como observado pelos resultados de TG, a amostra GC também deve possuir vacâncias de  $Fe^{3+}$  na estrutura, portanto é esperado que também apresente um sinal de RPE similar ao apresentado pela amostra GD. Entretanto, como o sinal apresentado pela amostra GC é muito mais intenso, o sinal devido às vacâncias de  $Fe^{3+}$  fica mascarado.

Conforme discutido, os sinais de RPE das amostras GD e GC devem possuir diferentes origens. Isso justifica as diferenças observadas nos parâmetros  $g$  e  $\Delta H_{pp}$ .

Outra observação importante é que os resultados apresentados na figura 14b mostram que as mudanças nos espectros de RPE não devem estar ligadas (ou pelo menos não apenas) aos fenômenos devidos à remoção de água da estrutura. Isso pode ser visto pelos

experimentos de TG (figura 10), que mostram que a perda de água se dá entre a temperatura ambiente e aproximadamente 130C. Se as mudanças no comportamento magnético fossem regidas pela remoção de água, as mudanças no espectro de RPE saturariam com o tratamento térmico de 150°C por 24h (amostra GC1d). Isso fortalece a explicação de que as mudanças no comportamento com o tratamento térmico se dá, pelo menos no caso de nossas amostras, devido a “correção” de defeitos na estrutura e não devido apenas à remoção de água, como proposto por alguns autores [42, 19].

#### 4.2.2 Magnetometria

Com o objetivo de estudar o comportamento magnético das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função de campo aplicado (curvas de histerese). As figuras 15 e 16 mostram as curvas de histerese (MxH), em diferentes temperaturas, para as amostras GD e GC, respectivamente.

Figura 15 – Curvas de histerese em 5, 30, 150 e 300 K, em diferentes escalas, da amostra GD.

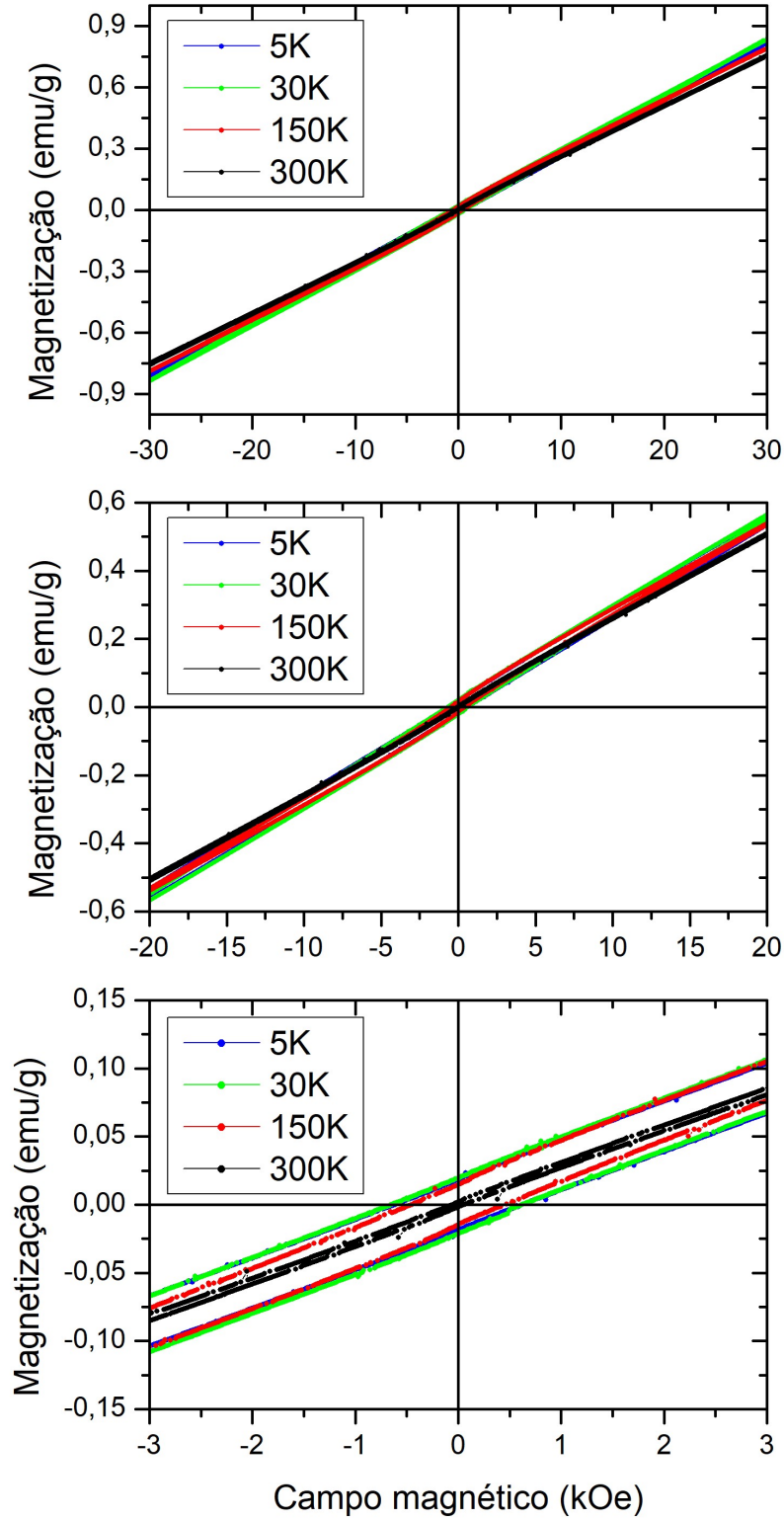
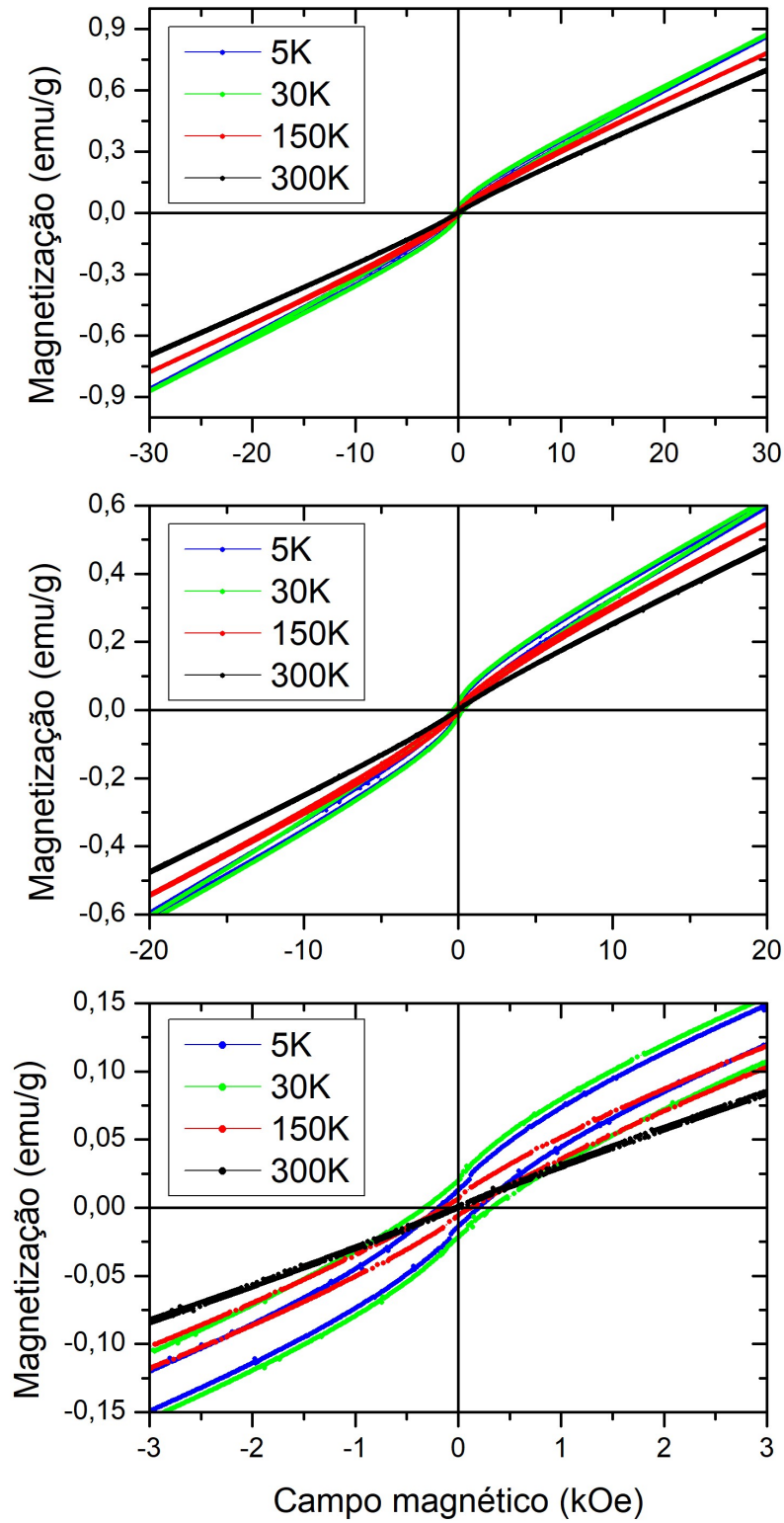


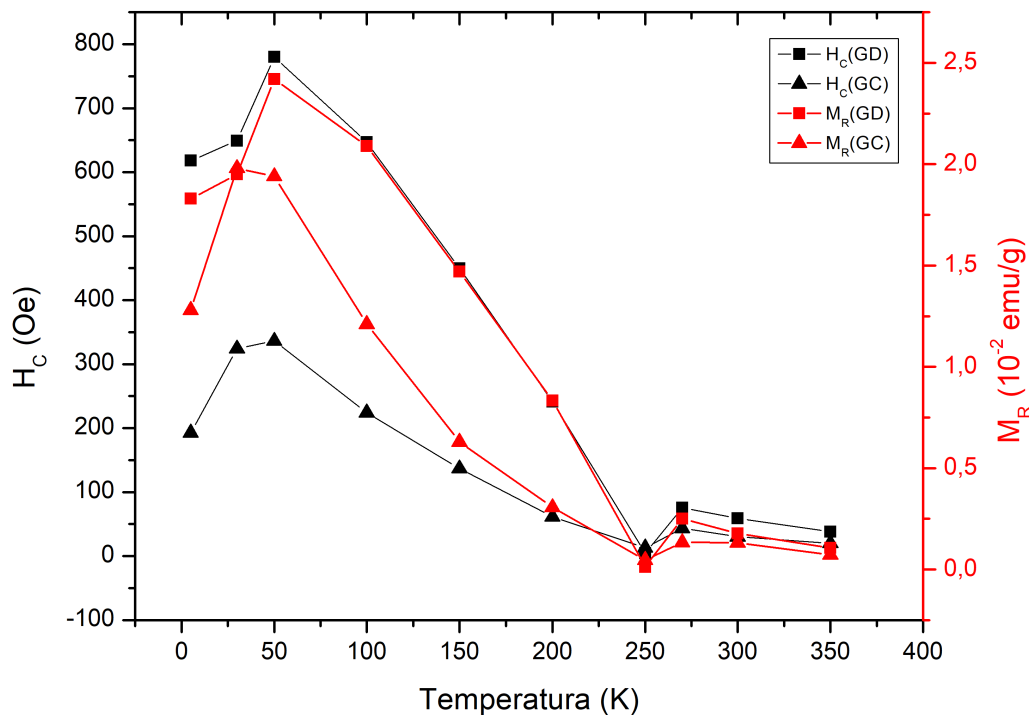


Figura 16 – Curvas de histerese em 5, 30, 150 e 300 K, em diferentes escalas, da amostra GC.



As curvas de histerese mostram que ambas amostras apresentam, como um todo, comportamento aproximadamente linear, o que é característico de óxidos e hidróxidos de ferro antiferromagnéticos [60, 20]. Uma inspeção mais cuidadosa evidencia que a amostra GC possui comportamento não linear na parte central da curva, como pode ser visto na parte inferior da Figura 16. Esse comportamento pode indicar uma fase magnética adicional, ou seja, considerando que não existem impurezas significativas na amostras, indica uma maior quantidade de momentos magnéticos descasados na amostras GC. Tais momentos, em baixa temperatura, possuem uma facilidade maior de alinhar-se com o campo. A figura 17 mostra a dependência de  $M_R$  e  $H_C$  com a temperatura.

Figura 17 – Magnetização Remanente  $M_R$  e Campo Coercitivo  $H_C$  das amostras GD e GC em função da temperatura, como extraído das curvas de histerese.



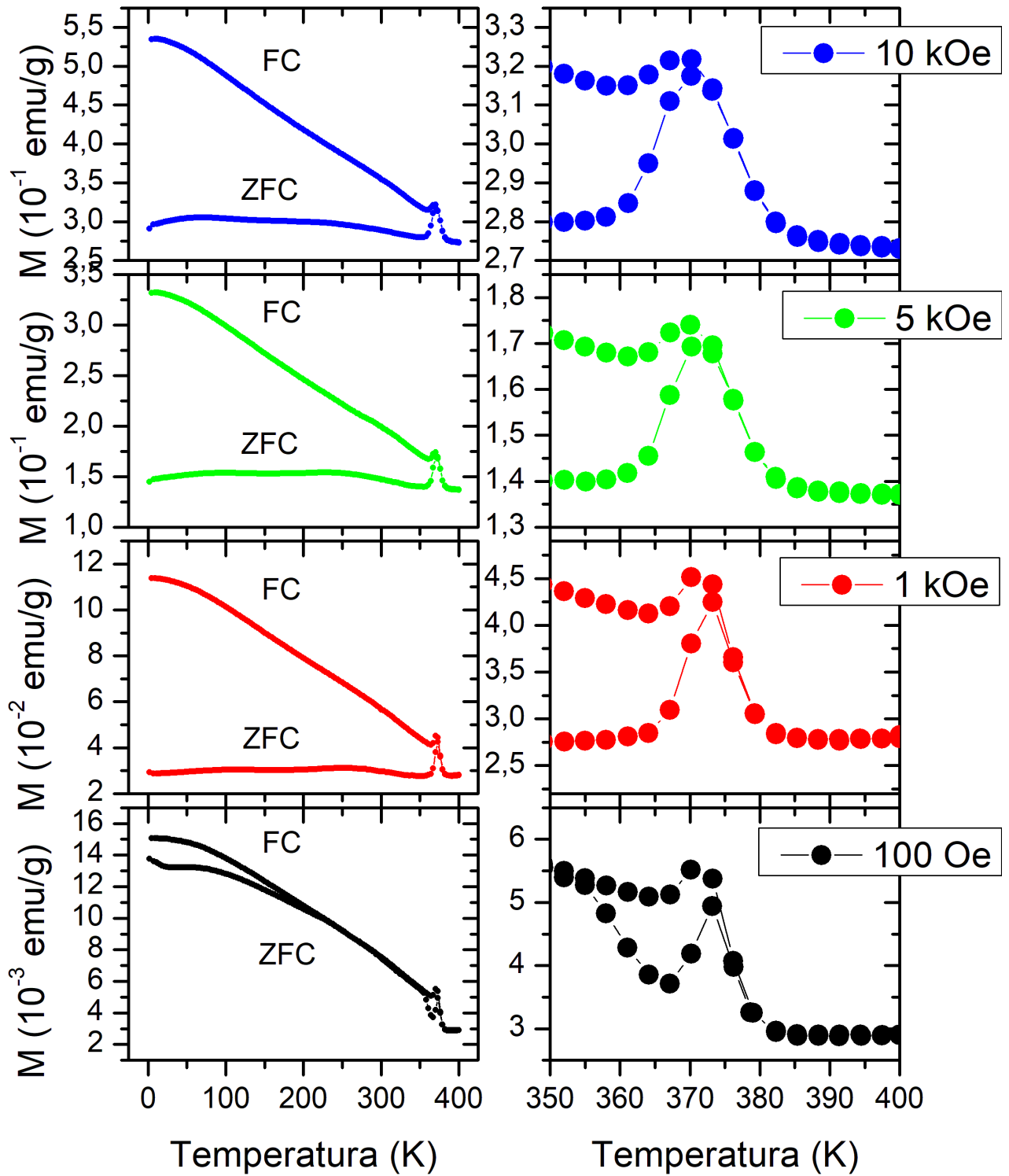
Fonte: Do autor.

É possível notar que ocorre inicialmente um aumento de  $M_R$  e  $H_C$  com a temperatura, em seguida, após 50 K ambas grandezas diminuem. Tal decréscimo é um comportamento esperado para amostras com características WFM ou SPM [61], e ocorre pois o aumento da temperatura favorece a orientação aleatória dos spins devido às flutuações térmicas.

Para complementar os experimentos, as amostras foram também submetidas à medidas de magnetização por temperatura (procedimentos ZFC e FC) em diferentes campos aplicados. Os resultados são mostrados na figura 18 para a amostra GD, na figura 19 para a

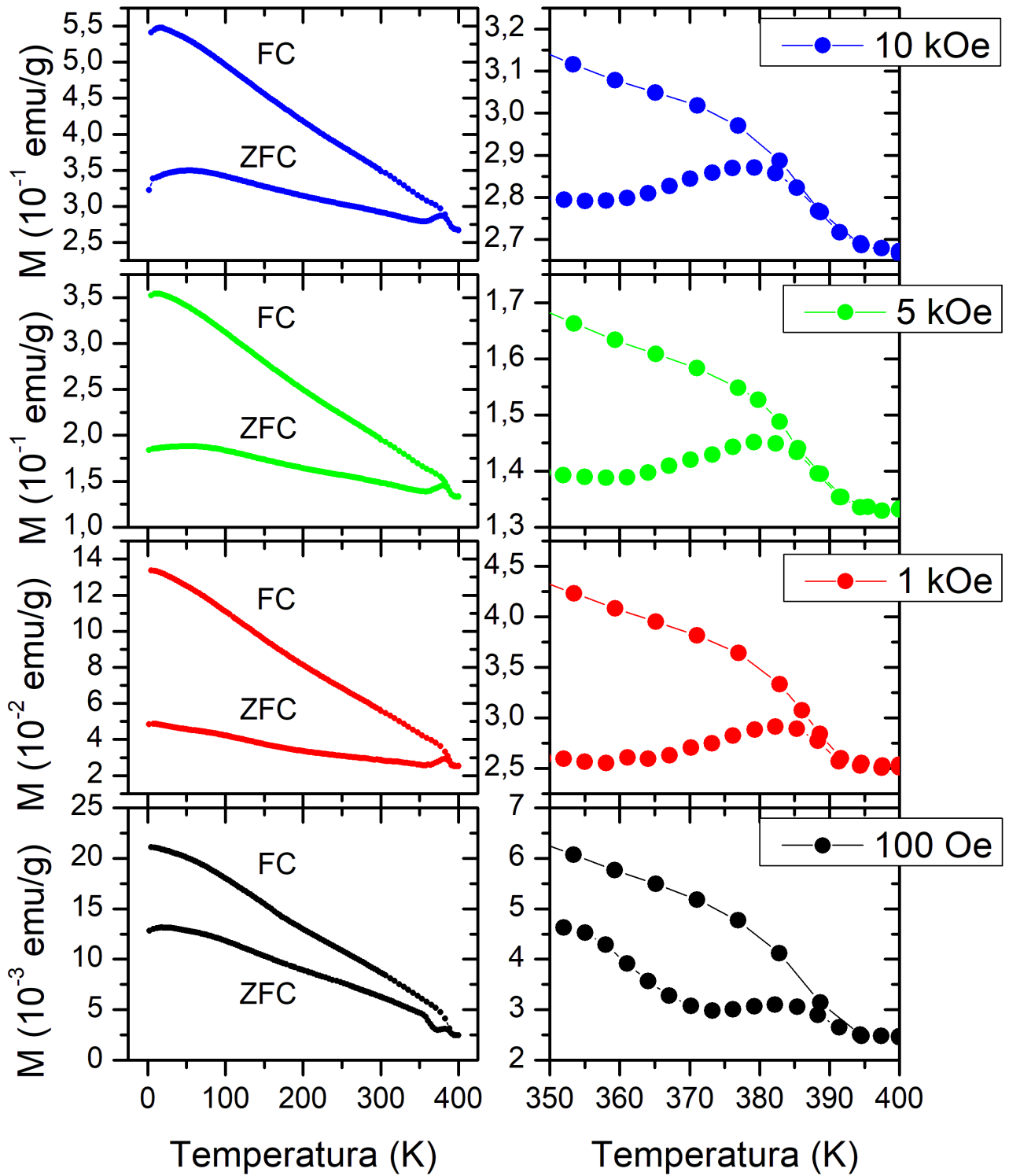
amostra GC e na figura 20 são mostrados os resultados para ambas amostras em uma mesma escala.

Figura 18 – Curvas ZFC e FC para a amostra GD em campos de 100, 1000, 5000 e 10000 Oe.



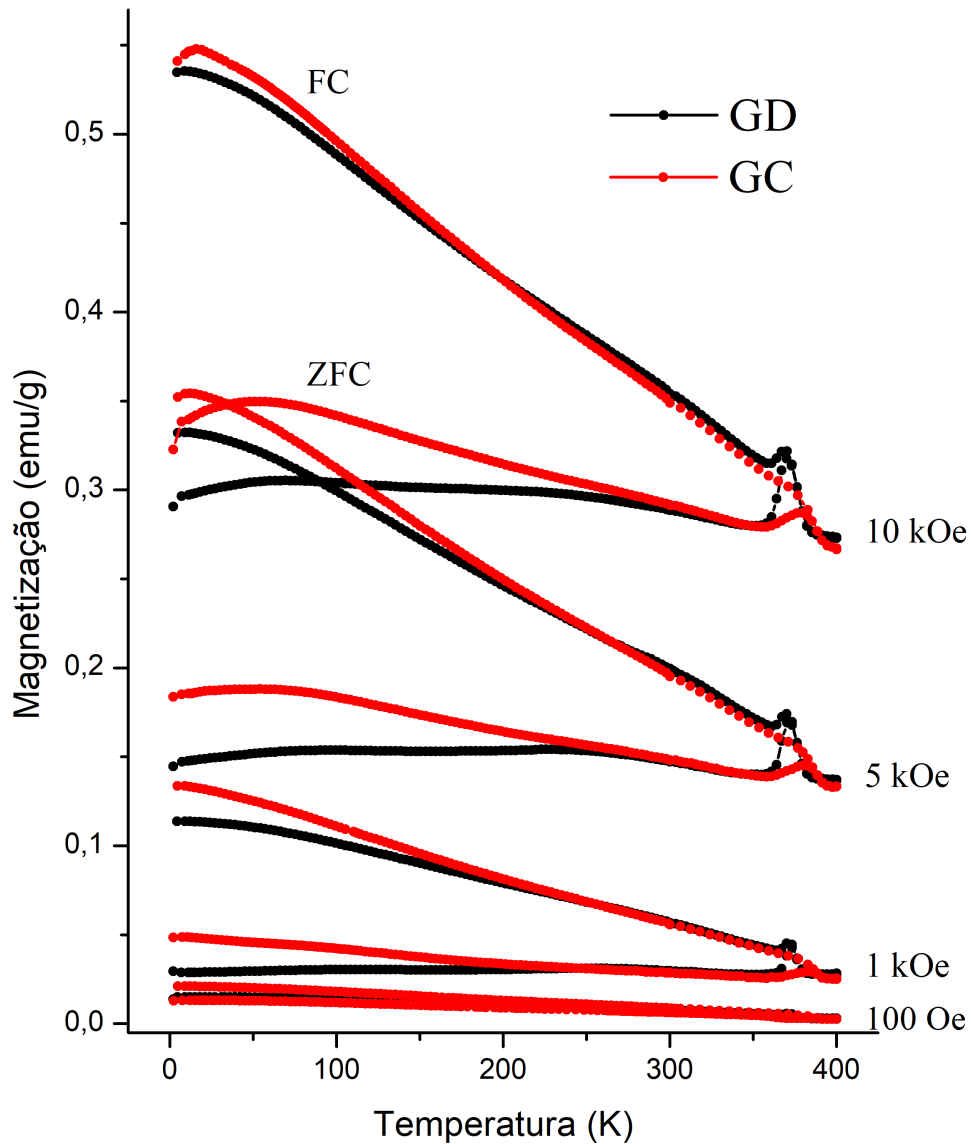
Fonte: Do autor.

Figura 19 – Curvas ZFC e FC para a amostra GC em campos de 100, 1000, 5000 e 10000 Oe.



Fonte: Do autor.

Figura 20 – Comparação das curvas de ZFC e FC para as amostras GD e GC para diferentes campos aplicados.



Fonte: Do autor.

Diversas informações importantes podem ser retiradas da análise das figuras 18, 19 e 20. Pode-se observar que os valores de magnetização das curvas FC são sempre mais altos na amostra GC em baixas temperaturas, o que pode sugerir uma maior quantidade de spins descasados (fora do estado AFM) nessa amostra.

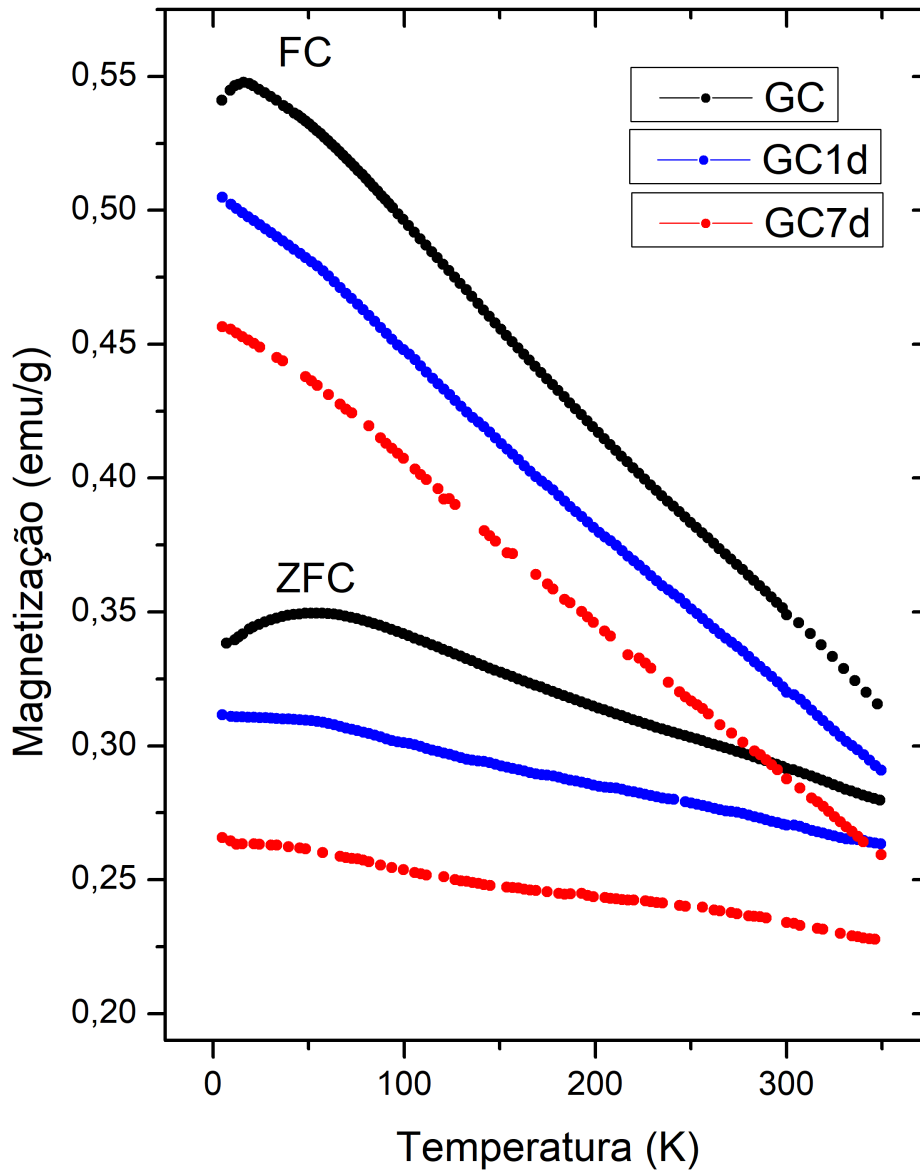
Também é possível notar que ambas amostras exibem claramente um pico entre 350 e 400 K. Esse pico é uma assinatura da transição do estado AFM para PM, identificando portanto a Temperatura de Néel  $T_N$  [62, 19, 6]. Quando a temperatura de medida

se aproxima de  $T_N$ , a energia devida às flutuações térmicas começa a ficar importante em relação à energia de interação entre spins, dessa forma começa-se observar efeitos de flutuações magnéticas e um aumento na magnetização. A magnetização sobe até um máximo, quando a energia térmica se sobrepõem à interação entre spins e o material passa para o estado PM, gerando então uma queda da magnetização com a temperatura. Os valores de  $T_N$  foram identificados como 372 e 378 K, para as amostras GD e GC, respectivamente, conforme extraídos das medidas em 10 kOe. O valor de  $T_N$  para a goethita é esperado como sendo 400 K, entretanto esse valor pode variar devido à características de cada amostra [63, 22, 21, 9]. Pela comparação das figuras 18 e 19, ou pela figura 20, pode-se observar que esse pico é mais intenso na amostra GD do que na GC, uma explicação possível para esse fato seria a existência de uma maior quantidade de spins no estados AFM na amostra GD. Isso estaria de acordo com os resultados de RPE, que mostraram uma maior quantidade de spins descasados (que contribuem para a ressonância) na amostra GC.

Além do pico de magnetização devido à  $T_N$ , é possível observar que nas curvas ZFC da amostra GC existe um pico em baixas temperaturas. Esse pico não é muito localizado e fica mais evidente nas medidas em altos campos. Em 10 kOe o pico aparece em  $T = 54$  K. Picos similares são bem documentados na literatura em amostras de goethita, entretanto a interpretação do fenômeno diverge dependendo dos autores. As diferentes interpretações para o fenômeno que gera tal pico são consideradas na literatura como: devido à Temperatura de Bloqueio  $T_B$  do material [64, 60, 65, 66, 61]; à temperatura na qual abaixo, o material se comporta como OC (considera-se também a possibilidade de SFM) [20]; como “ordenamento de *cluster glass*” [19]; ou ainda, de forma mais geral, devido a um processo de ativação térmica originado por defeitos e vacâncias na estrutura [62]. Apesar da divergência entre autores sobre a explicação do fenômeno, fica clara em todas as possibilidades a presença de efeitos de flutuações magnéticas vindos de spins descasados, devido à agitação térmica. Quando o material se aproxima da temperatura na qual observa-se o pico na curva ZFC, a agitação térmica gera flutuações magnéticas, que são posteriormente suprimidas quanto o material muda de estado magnético. É interessante notar que as curvas de  $M_R$  e  $H_C$  por temperatura (Figura 17) apresentam um pico em uma temperatura próxima ao pico observado nas curvas ZFC. Isso pode sugerir que o fenômeno observado se reflete também nos parâmetros  $M_R$  e  $H_C$ .

Para poder avaliar possíveis mudanças após o tratamento térmico, as amostras tratadas termicamente também foram submetidas às medidas de magnetização por temperatura. A figura 21 mostra os resultados para as amostras GC, GC1d e GC7d (medidas em campo de 10 kOe).

Figura 21 – Curvas ZFC e FC para a amostra GC, GC1d e GC7d em campo de 10 kOe.



Fonte: Do autor.

É possível observar pela figura 21 que o pico em  $T = 54$  K, comentado anteriormente, diminui consideravelmente com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esse efeito é mais perceptível nas medidas com campos mais altos. Esses resultados mostram que os efeitos de flutuações magnéticas que geram tal pico na curva ZFC são atenuados com o tratamento térmico, o que está de acordo com os resultados de RPE para as amostras tratadas.

Outra informação interessante que pode ser obtida a partir das curvas ZFC



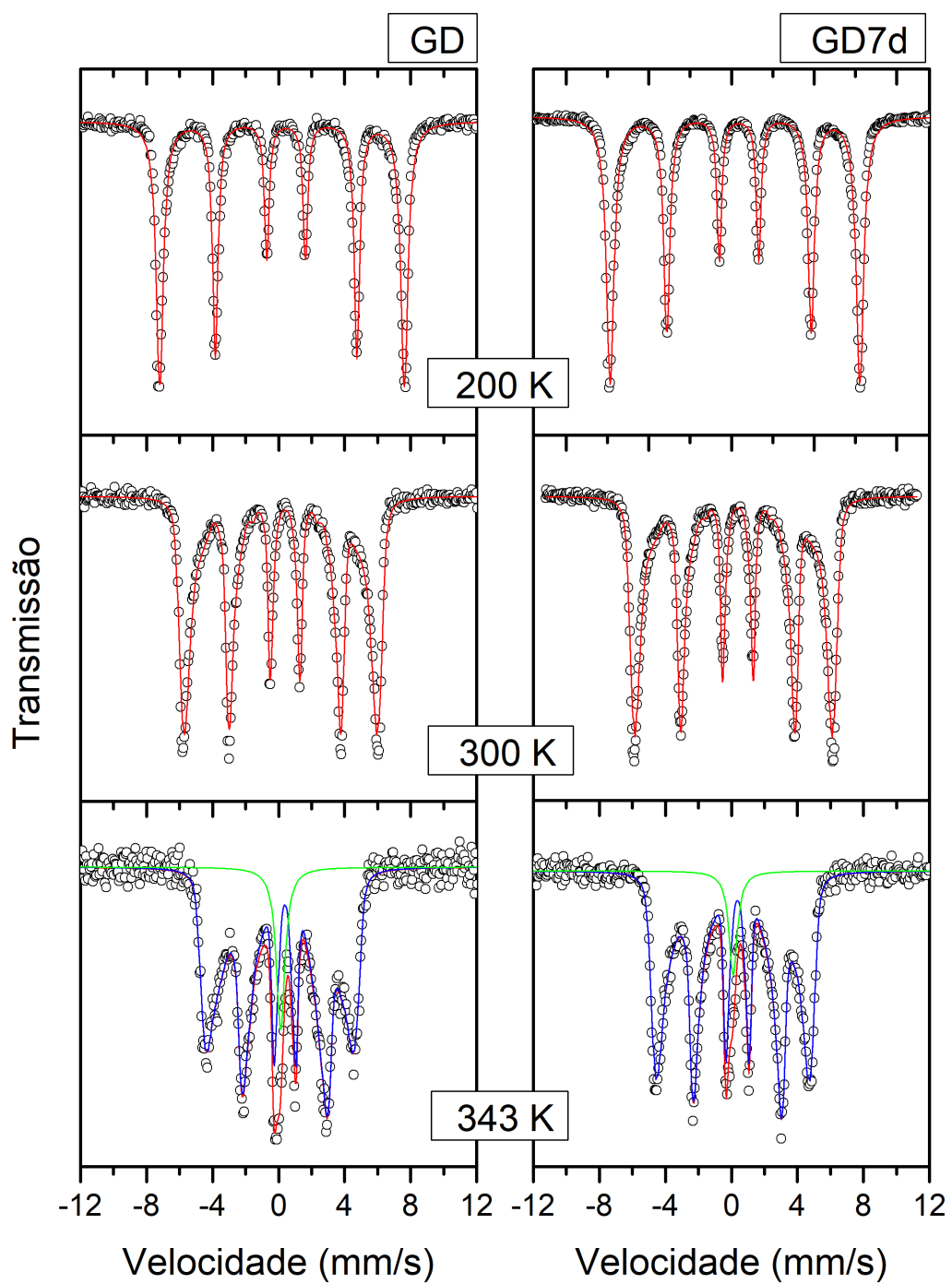
e FC das amostras é que não é observado Transição de Morin. A transição de Morin é um fenômeno observado em hematita ( $Fe_2O_3$ ), trata-se de um “rearranjo” dos spins que passam de um alinhamento AFM para um alinhamento AFM com um certo grau de inclinação (“*canting*”), quando acima da Temperatura de Morin, o que dá origem a um fraco FM [18]. Tal transição gera um aumento abrupto na magnetização e pode ser identificado facilmente nas curvas FC e ZFC [67, 66, 68]. Dessa forma, tem-se outra evidência que descarta a presença de impurezas de hematita nas amostras.

Além da Transição de Morin, as curvas ZFC e FC não mostram indicativos da Transição de Verwey. Essa transição acontece em magnetita ( $Fe_3O_4$ ) próximo de 120 K. Abaixo dessa temperatura há um ordenamento dos íons de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na sub-rede octaédrica e a célula unitária é ligeiramente distorcida da simetria cúbica para monoclínica. Acima de 120 K o ordenamento se quebra, havendo um salto contínuo de um elétron de um íon de  $Fe^{2+}$  para o seu vizinho  $Fe^{3+}$ , convertendo  $Fe^{2+}$  em  $Fe^{3+}$  e vice-versa. A rede passa a ser perfeitamente cúbica. Essa mobilidade eletrônica converte a magnetita de um isolante para um semiconductor e a valência é dita como sendo de  $Fe^{+2,5}$  [18]. A Transição de Verwey pode ser identificada em curvas de MxT por uma queda acentuada na magnetização em torno de 120 K [18, 69]. Como tal queda na magnetização não é observada, soma-se mais uma evidência que indica que não existe presença de impurezas de magnetita em nossas amostras.

### 4.2.3 Espectroscopia Mössbauer

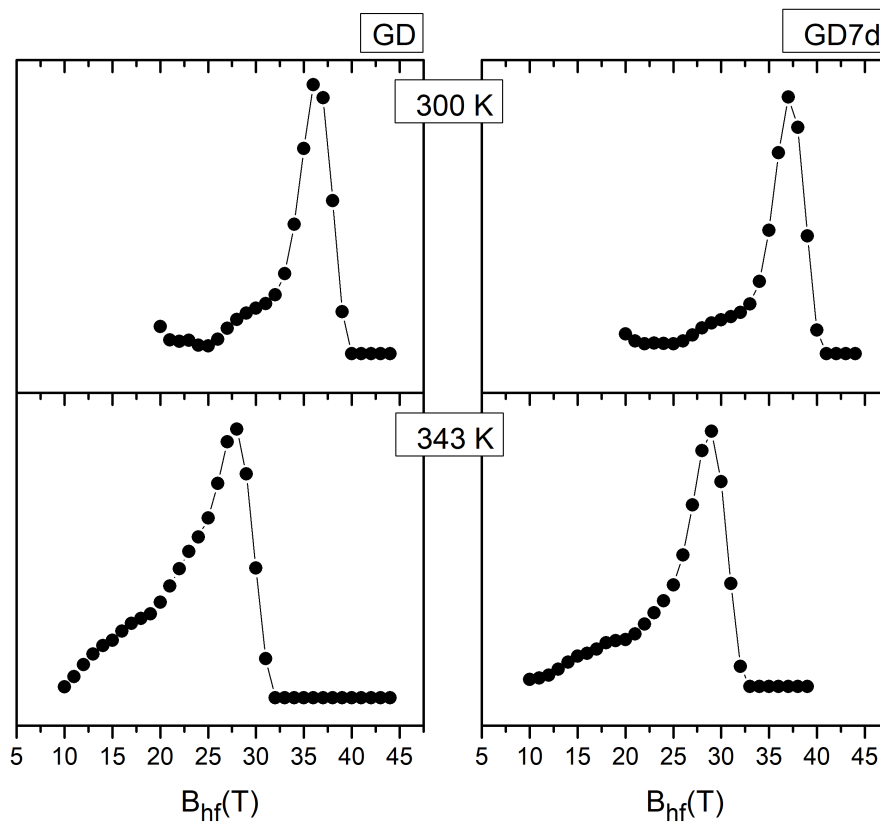
As amostras GD, GD7d, GC e GC7d foram submetidas à medidas de espectroscopia Mössbauer, e os resultados são apresentados nas figuras 22 e 24. As figuras 23 e 25 mostram a distribuição de  $B_{hf}$ .

Figura 22 – Espectros de Mössbauer das amostras GD e GD7d à 200, 300 e 343 K.



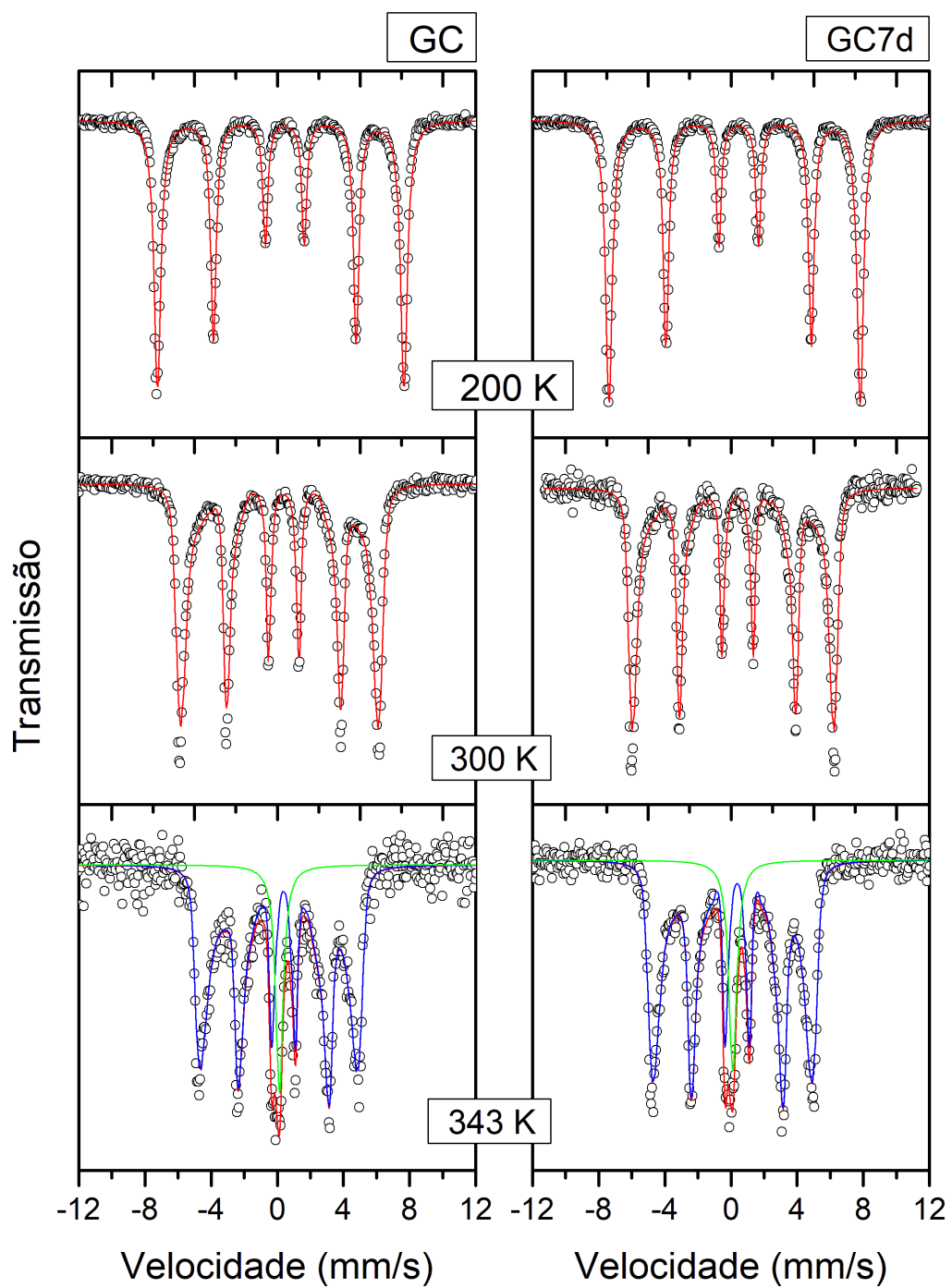
Fonte: Do autor.

Figura 23 – Distribuição de valores de  $B_{hf}$  para as amostras GD e GD7d em 300 e 343 K.

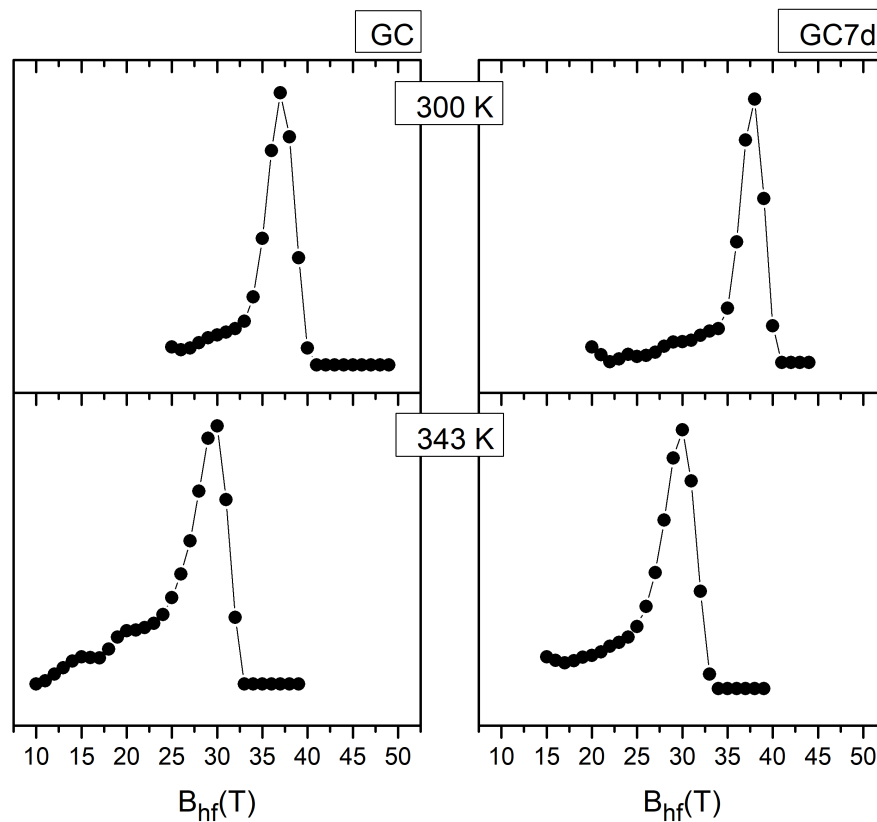


Fonte: Do autor.

Figura 24 – Espectros de Mössbauer das amostras GC e GC7d à 200, 300 e 343 K.



Fonte: Do autor.

Figura 25 – Distribuição de valores de  $B_{hf}$  para as amostras GC e GC7d em 300 e 343 K.

Fonte: Do autor.

A tabela 6 apresenta os parâmetros extraídos dos ajustes realizados nos espectros de Mössbauer apresentados nas figuras 22 e 24.

A análise dos espectros de Mössbauer, mostrados nas figuras 22 e 24, mostram um sexteto nas medidas em baixa temperatura, o que é característico de material com algum tipo de ordenamento magnético. Nas medidas em 300 K, os espectros passam a mostrar uma distribuição de  $B_{hf}$  e, quando em 343 K, é possível observar além da distribuição de  $B_{hf}$ , uma componente devido a um singlete, que pode ser atribuída a uma componente PM ou SPM. Os parâmetros extraídos dos ajustes mostraram-se aproximadamente em concordância com os apresentados na literatura para amostras de goethita [15, 22, 20, 6]. Comparando-se os espectros em temperatura ambiente das amostras GD e GC é possível observar grande semelhança. Isso pode indicar que não existem diferenças apreciáveis em quantidade de vacâncias de  $Fe^{3+}$  entre as amostras, pois isso poderia causar perda de ordenamento magnético em algumas regiões do material, o que causaria a presença de uma componente singlete ou dubleto no espectro. Esse fato está de acordo com o verificado pelos experimentos de TG.

A alteração no espectro observada com o aumento de temperatura é característica de diminuição de ordenamento magnético, devido à sobreposição da energia térmica em relação à energia de interação entre momentos magnéticos. Entretanto, a transição em

Tabela 6 – Parâmetros hiperfinos e áreas dos sub-espectros dos espectros de Mössbauer das amostras GD e GC.  $\delta$  - deslocamento isomérico;  $2\epsilon$ - interação quadrupolar;  $B_{hf}$  Campo magnético hiperfino;  $\Gamma$ - Largura de linha; \*parâmetros fixados no ajuste.

GD / GD7d	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$2\epsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
200 K	Sexteto	0,44(1) / 0,45(1)	0,25(1) / 0,24(1)	45,9(1) / 46,9(1)	0,34(1) / 0,34(1)	100 / 100
300 K	Dist. $B_{hf}$	0,37(1) / 0,37(1)	0,27(1) / 0,27(1)	34,1(1) / 34,9(1)	0,27* / 0,27*	100 / 100
343 K	Dist. $B_{hf}$	0,34(1) / 0,34(1)	0,30(1) / 0,28(1)	23,7(1) / 25,5(1)	0,27* / 0,27*	89,4 / 92,6
	Singlete	0,23(1) / 0,21(1)			0,64(3) / 0,62(1)	10,6 / 7,4
GC / GC7d	Sítio	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
200 K	Sexteto	0,44(1) / 0,45(1)	0,25(1) / 0,24(1)	46,2(1) / 47,1(1)	0,36(1) / 0,36(1)	100 / 100
300 K	Dist. $B_{hf}$	0,37(1) / 0,37(1)	0,26(1) / 0,27(1)	35,5(1) / 35,8(1)	0,27* / 0,27*	100 / 100
343 K	Dist. $B_{hf}$	0,34(1) / 0,34(1)	0,29(1) / 0,28(1)	26,2(1) / 27,1(1)	0,27* / 0,27*	86,2 / 86,1
	Singlete	0,24(1) / 0,22(1)			0,54(3) / 0,58(1)	13,8 / 13,9

nossos espectros se mostra parcial, devido ao fato de que a temperatura de 343 K não é suficiente para a mudança de estado, ocorrendo apenas alguns efeitos de flutuações magnéticas. Esse tipo de evolução térmica em amostras de Goethita é muito bem documentada na literatura e nossos espectros se mostram de acordo [30, 63, 21, 22, 38, 39, 37, 70, 6]. Apesar de bem documentada, a explicação para a alteração no espectro não é consensual, sendo que alguns autores defendem que a transição é do estado SFM para SPM, enquanto outros defendem que trata-se de uma transição do estado AFM para o estado PM, conforme discutido nas sessões 2.2.2.4 e 2.2.3.

As distribuições de campo magnético hiperfino  $B_{hf}$ , apresentadas nas figuras 23 e 25, também mostram-se de acordo com as apresentadas na literatura, sendo possível observar que, em temperaturas mais altas, com o surgimento da componente devido ao singlete, os valores de  $B_{hf}$  tornam-se menores [38].

Alguns trabalhos apresentam na literatura a diferença na evolução térmica dos espectros de Mössbauer de amostras de goethita como preparadas e tratadas termicamente. Nesses trabalhos é considerado o modelo SFM, e é mostrado que a temperatura na qual o espectro passa de um sexteto para um dubleto é aumentada após o tratamento térmico, ou seja, ocorre um aumento na Temperatura de Bloqueio [40, 71, 38]. Esse aumento em  $T_p$  é devido, segundo os autores, a um aumento na interação magnética entre cristalitos causada pelo tratamento térmico [40, 38]. Em nossos resultados não foi possível observar esse efeito com clareza, muito provavelmente devido ao longo tempo de medida das amostras a 343 K, que foi de aproximadamente 7 dias. Dessa forma, as amostras como preparadas (GD e GC), durante as medidas de 343 K, já ficaram submetidas à elevadas temperaturas por um alto tempo. Esse procedimento pode já ter por si só saturado a maior parte dos efeitos que o tratamento térmico posterior geraria nas amostras.

Apesar disso, existem diferenças nos espectros das amostras como preparadas (GD e GC) e as amostras tratadas termicamente (GD7d e GC7d). A partir da tabela 6, pode-se notar que os parâmetros de Deslocamento Isomérico  $\delta$  e de Interação Quadropolar  $\varepsilon$  mantêm-se aproximadamente inalterados. A mudança mais significativa ocorre no Campo Magnético Hiperfino  $B_{hf}$  que aumenta de valor, e na forma de linha que se torna mais definida. Isso está provavelmente ligado a um aumento de cristalinidade do material provocado pelo tratamento térmico, o que pode estar ligado com os resultados apresentados na literatura sobre o aumento da interação entre cristalitos.

## 5 Discussões

Apesar do comportamento antiferromagnético da goethita, sabe-se que o óxido de ferro possui uma componente magnética, conforme discutido na seção 2.2. A partir dos resultados apresentados fica notório que a amostra GC possui uma componente magnética muito mais pronunciada do que a amostra GD. Isso fica evidente pelos resultados de RPE e Magnetometria. Os resultados de RPE mostram uma quantidade da ordem de 20 vezes mais spins descasados na amostra GC. No caso dos resultados de Magnetometria, é observado a presença de uma componente magnética na amostra GC nas curvas de MxH; um pico menos intenso devido à transição para o estado PM (ou SPM) nas curvas MxT, que pode estar ligado com uma menor quantidade de spins no estado AFM; além de um pico por volta de 54 K, que está ligado à efeitos de flutuações magnéticas.

A origem de tal componente magnética em amostras de goethita é muito discutida na literatura, conforme apresentado na seção 2.2. Entretanto, apesar das várias interpretações propostas, nossos resultados indicam que alguns modelos podem não ser totalmente adequados, como será discutido a seguir. Obviamente, isso não quer dizer que tais modelos estejam necessariamente incorretos de forma geral, mas não se aplicam às nossas amostras em particular. Isso é de certa forma esperado, pois diferentes tipos de sínteses podem levar à goethitas com comportamentos bastante distintos.

Em relação aos modelos propostos que levam em conta água e/ou OH adicional na estrutura, nossos resultados de TG mostram que tais modelos são insuficientes no caso de nossas amostras. Pelos resultados de TG é possível notar que a amostra que possui maior quantidade de água adsorvida é a amostra GD, que apresenta menor componente magnética, o que se mostra contrário ao previsto na literatura. Além disso, a quantidade de OH na estrutura de ambas amostras é muito próxima, praticamente igual, de forma que a componente magnética mais pronunciada na amostra GC não poderia ser justificada por isso.

No caso das interpretações que levam em conta vacâncias de Fe na estrutura, nossos resultados de TG mostram, conforme mencionado, que ambas amostras possuem quantidade bastante próxima de OH na estrutura. Quantidade esta que está relacionada à concentração de vacâncias de Fe, conforme discutido na seção 4.1.3, indicando dessa forma que a concentração de vacâncias de Fe é bastante próxima em ambas amostras, não podendo ser, nesse caso, causadora do diferente comportamento magnético apresentado.

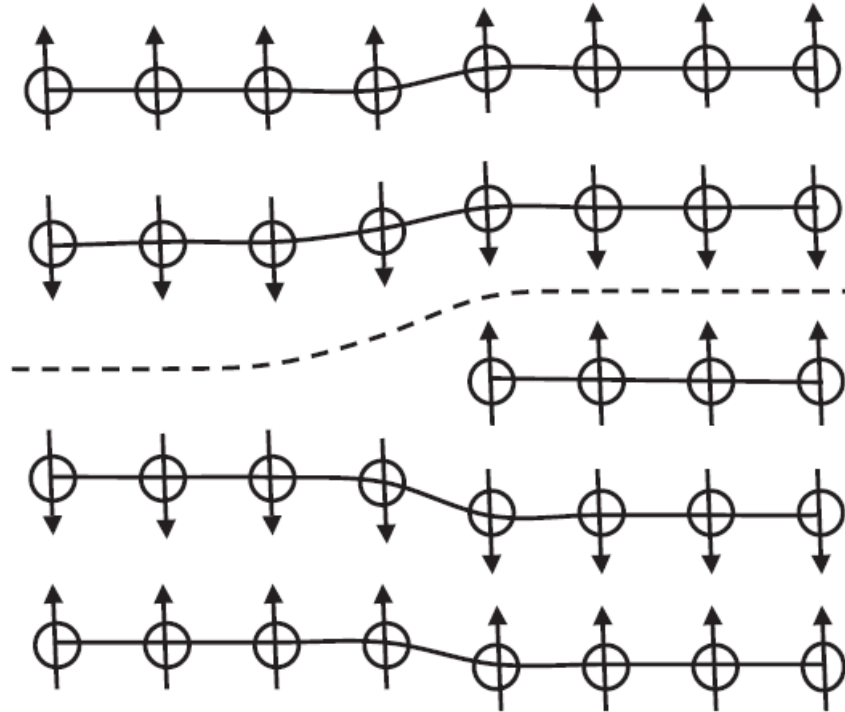
Levando em conta os modelos que sugerem substituições de cátions na estrutura como causa do momento resultante, nossos resultados de DRX mostram que, dentro do limite de detecção da técnica, não devem existir contaminações nas amostras. Além dos resultados de DRX, nas curvas de MxT não foi detectada Transição de Morin ou de Verwey, o que indica a ausência de hematita e magnetita nas amostras, respectivamente.



Considerando essas questões e levando-se em conta os modelos existentes, é muito mais provável que o momento resultante e os efeitos de flutuações magnéticas mais pronunciados na amostra GC, revelados por nossos experimentos e análises, estejam ligados à defeitos na estrutura como vazios, contornos de grão de baixo ângulo e presença de discordâncias. De fato, a comparação dos nossos resultados de DRX e Microscopia revelam que as partículas da amostra GC devem ser formadas por quase duas vezes mais cristalitos do que a GD em média. Levando em conta que tais cristalitos podem ser separados por imperfeições e defeitos, espera-se uma maior ocorrência destes na amostra GC. Os resultados de MEV e MET mostram que a amostra GD possui as partículas com um grau de agrupamento (coalescimento) muito maior em relação à GC, o que pode refletir uma interação entre cristalitos maior, portanto uma menor incidência de imperfeições entre cristalitos. Além disso, é possível observar pelos resultados de MET que a amostra GC apresenta uma maior concentração de imperfeições como degraus e menor homogeneidade na distribuição dos planos atômicos, o que também indica uma maior concentração de defeitos entre cristalitos.

Assim, considerando que as partículas de goethita podem ser consideradas como formadas por grãos que são separados por defeitos e imperfeições, as flutuações magnéticas, dessa forma, não ocorrem nas partículas (bastonetes) como um todo, mas sim em pequenos grãos que formam as partículas, pois interações magnéticas inter-grãos são relativamente mais fracas do que no restante do material [39]. Efeitos como os citados poderiam causar alterações irrelevantes em materiais FM, entretanto, em um material AFM, tais efeitos podem levar à descasamentos magnéticos [39]. Além dos defeitos citados, rotações nos grãos que formam as partículas, identificadas na literatura pela presença de Franjas de Moiré, também podem resultar em descasamento magnético [39]. Tais descasamentos podem enfraquecer a interação de *exchange* entre grãos vizinhos, tornando possível que a direção da magnetização de sub-rede nos grãos possa flutuar [38]. A figura 26 ilustra como tais efeitos poderiam gerar o descasamento magnético.

Figura 26 – Ilustração da estrutura magnética nas proximidades de uma discordância em um material AFM.



Fonte: Adaptado de [39]

Considerando essas interpretações, a diferença no comportamento magnético das amostras GD e GC apresentada, está de acordo com o esperado levando-se em conta os diferentes métodos de síntese de ambas amostras. Destaca-se que a amostra GD ficou em banho hidrotermal em sua preparação à  $50^{\circ}\text{C}$  por 52 dias, enquanto a amostra GC teve um preparo extremamente rápido, em comparação. Esses diferentes métodos indicam que a amostra GC teve uma preparação muito mais susceptível à geração de defeitos como os discutidos.

Esses fatos ficam ainda mais evidentes quando levamos em conta os resultados das amostras tratadas termicamente. Os resultados de RPE mostram que a área sobre o sinal cai na amostra GC1d em relação à amostra GC, e cai ainda mais na amostra GC7d. A diminuição da área do sinal de RPE mostra claramente que uma porção dos spins que estavam descasados deixaram de estar, após o tratamento térmico. Fenômeno semelhante é observado nas curvas de  $\text{MxT}$ . O pico localizado em  $T = 54\text{ K}$ , atribuído à efeitos de flutuações magnéticas, diminui com o tratamento térmico, mostrando que uma parte dos efeitos de flutuações magnéticas foram suprimidos. Esses fatos estão muito provavelmente ligados ao aumento da interação de *exchange* entre grãos, causado pelo tratamento térmico, e estão de acordo com resultados apresentados por outros métodos na literatura [40, 38, 39]. Com o tratamento térmico e o aumento da interação, alguns efeitos de descasamento magnético são

corrigidos, e algumas porções do material passam a se comportar antiferromagneticamente, gerando os resultados observados. Resultados de espectroscopia Mössbauer e DRX reforçam nossa análise, observando que com o tratamento térmico: em Mössbauer observa-se um aumento da cristalinidade; em DRX observa-se aumento do tamanho médio de cristalitos e diminuição dos valores de microdeformação.

Destaca-se que, considerando os modelos e interpretações propostas para explicar o comportamento magnético e a origem dos efeitos de flutuações magnéticas na goethita, é possível que para amostras com métodos de síntese diferentes, gerando portanto amostras com características distintas, deva-se levar em conta vários parâmetros propostos na literatura. Entre eles, quantidade de água e/ou OH na estrutura, concentração de vacâncias de Fe, presença de íons substitucionais, entre outros. Entretanto, no caso das amostras estudadas, os modelos SFM e OC mostram-se bastante adequados. Ambos levam em conta que existe a interação inter-grãos (ou entre *clusters*). No caso do modelo SFM é ainda especificado que essa interação pode se intensificar com o tratamento térmico das amostras. Tal interação pode ser enfraquecida e causar descasamento magnético, conforme discutido, gerando assim a componente magnética adicional e os efeitos de flutuações magnéticas no material. A diferença entre ambos modelos fica por conta do tipo de interação magnética: SFM abaixo e, SPM acima da Temperatura de Bloqueio (modelo SFM); e AFM + WFM abaixo e, PM acima da Temperatura de Néel (modelo OC). O estudo de tal diferença está fora dos objetivos do trabalho, e trata-se de uma opção para um trabalho futuro.

Dessa forma, as análises e interpretações obtidas na presente tese fortalecem os modelos propostos SFM e OC. O estudo foi realizado por meio de resultados inéditos, como os apresentados pela técnica de RPE, assim como os resultados das amostras tratadas termicamente analisadas pela técnica de Magnetometria. Resultados obtidos pelas outras técnicas foram ainda analisados e comparados com resultados semelhantes existentes na literatura.

## 6 Conclusões

O propósito da presente tese foi estudar o comportamento magnético e efeitos de flutuações magnéticas presentes em amostras de goethita. Para tal, foram sintetizadas amostras com métodos distintos, com o intuito de gerar amostras com diferentes graus de concentração de defeitos na estrutura, o que pode influenciar no comportamento magnético.

As análises dos resultados mostram que ambas amostras possuem componente magnética e efeitos de flutuações magnéticas, entretanto, esses fenômenos são muito mais pronunciados na amostra GC. Amostra esta que passou por um método de síntese rápido, mais susceptível à geração de defeitos na estrutura. Em contrapartida, a amostra GD foi sintetizada de forma lenta, com banho hidrotermal de 52 dias, possibilitando um crescimento lento e mais ordenado das partículas e grãos. Resultados de DRX e Microscopia indicam que, de fato, a amostra GC apresenta diversos indícios de maior concentração de defeitos e imperfeições relativamente à GD. A diferença no comportamento das amostras fica evidente pelos resultados de RPE, que mostram uma concentração da ordem de 20 vezes mais spins descasados na amostra GC. Além disso, os resultados de Magnetometria mostram para a amostra GC, nas curvas MxH, uma componente magnética atribuída à existência de momentos não compensados. Nas curvas MxT verifica-se a presença de um pico por volta de 54 K, atribuído à existência de efeitos de flutuações magnéticas, causados por momentos não compensados.

Entre as principais propostas de modelos existentes na literatura, para explicar os mecanismos por trás dos efeitos discutidos para a goethita, alguns deles mostram-se incompatíveis com nossos resultados. As análises de nossos resultados de TG mostram que efeitos devidos à presença de água e/ou OH na estrutura não dão conta de explicar as diferenças observadas em nossas amostras, seja por conta de água adicional, OH adicional, ou maior concentração de vacâncias de Fe. A presença de íons contaminantes ou outras fases de óxidos de ferro, como hematita e magnetita, também são descartadas como causadoras dos comportamentos magnéticos distintos, conforme verificado pelos resultados de DRX e Magnetometria. Nossos resultados não desvalidam tais modelos propostos, apenas mostram que não se aplicam à amostras como as estudadas. Isso não é algo surpreendente, considerando-se que diferentes amostras de goethita comumente apresentam propriedades distintas.

Levando os resultados e nossas análises em conta, concluímos que, os modelos mais apropriados para descrever o comportamento magnético das amostras estudadas de goethita, são os modelos SFM e OC. Os comportamentos distintos de ambas amostras surgem de uma diferença na quantidade de momentos magnéticos descasados, devido a uma maior concentração de defeitos na amostra GC, como contornos de grão, vazios nas partículas e discordâncias. Resultados inéditos de RPE e Magnetometria mostram uma diminuição

da quantidade de spins descasados na amostra GC após o tratamento térmico, o que está de acordo com o modelo SFM, que mostra um aumento na interação de *exchange* entre os grãos da goethita, quando submetidas a tratamento térmico. Resultados de espectroscopia Mössbauer mostram um aumento na cristalinidade do material, e resultados de DRX mostram aumento do tamanho médio de cristalitos e diminuição de valores de microdeformação, com o tratamento térmico, corroborando tal conclusão.

Nossos resultados portanto fortalecem os modelos SFM e OC, por meio de resultados e análises inéditas na literatura, assim como mostram novos métodos de análise para materiais antiferromagnéticos.

## Perspectivas

Esperamos com a tese apresentada contribuir para o melhor entendimento de propriedades relacionadas à goethita e materiais de nanopartículas antiferromagnéticas em geral. Alguns aspectos, entretanto, ainda precisam ser melhor estudados. Isso nos traz algumas possibilidades de trabalhos futuros, relacionados aos resultados apresentados na presente tese. Podemos citar:

- Nossos resultados mostram que as amostras de goethita apresentam uma diminuição da quantidade de spins descasados quando submetidas à tratamento térmico. Resultados preliminares mostram que quando submetidas à banho hidrotermal (após a síntese), as amostras apresentam este efeito ainda mais pronunciado. Experimentos mais detalhados de RPE em amostras seguindo tal tratamento podem trazer novas informações importantes sobre questões envolvendo interação entre grãos e defeitos na estrutura.
- Foi possível observar na presente tese a diferença no comportamento magnético de nossas amostras. Tal diferença foi atribuída à diferentes concentrações de defeitos na estrutura. Novas sínteses variando outros parâmetros, como concentração de vacâncias de Fe, substituições de íons e diferentes concentrações de OH na estrutura, poderiam trazer novas informações e permitir novas análises utilizando-se a técnica de RPE.

## Referências

- [1] SIQUEIRA, R. E. *Ressonância Paramagnética Eletrônica no estudo de solo da região de Araucaria PR*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, 2008.
- [2] SIQUEIRA, R. et al. EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from paraná, brazil. *Applied Clay Science*, Elsevier, v. 53, n. 1, p. 42–47, 2011.
- [3] VALEZI, D. F. *Estudo de Espécies Paramagnéticas Presentes em Rochas por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)*. 2010. Monografia (Bacharel em Física), Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física.
- [4] VALEZI, D. F. *Transição Magnética do Mineral Goethita por Ressonância Paramagnética Eletrônica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, 2013.
- [5] SOSA, W. A. T. *Caracterização do Mineral Hematita do Paraguai por Ressonância Paramagnética Eletrônica e outras Técnicas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, 2014.
- [6] VALEZI, D. F. et al. Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) magnetic transition by ESR, magnetometry and mössbauer. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 173, p. 179–185, 2016.
- [7] SANTOS, L. G. *Estudo por Técnicas Espectroscópicas de Propriedades Magnéticas e Microestruturais de Nanopartículas de Magnetita em Poliamida Reciclada*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, 2017.
- [8] BARBAMA, V. M. *Caracterização de Radicais Livres em Sementes e Glicerina Por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, 2011.
- [9] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2003.
- [10] KLINGELHOEFER, G. et al. Mössbauer spectroscopy on Mars: goethite in the Columbia Hills at Gusev crater. *Hyperfine Interactions*, Springer, v. 166, n. 1-4, p. 549–554, 2006.
- [11] OOSTERHOUT, G. V. The structure of goethite. *Proc Int Conf Magnetism, Nottingham. Institute of Physics and Physical Society, London*, p. 529–532, 1965.

- [12] STRANGWAY, D. et al. The magnetic properties of naturally occurring goethite. *Geophysical Journal International*, Oxford University Press, v. 15, n. 4, p. 345–359, 1968.
- [13] BANERJEE, S. K. Origin of thermoremanence in goethite. *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 197–201, 1970.
- [14] HEDLEY, I. The weak ferromagnetism of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Z. Geophys*, v. 37, p. 409–420, 1971.
- [15] MØRUP, S. et al. A new interpretation of mössbauer spectra of microcrystalline goethite: “super-ferromagnetism” or “super-spin-glass” behaviour? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 40, n. 1-2, p. 163–174, 1983.
- [16] ROCHETTE, P.; FILLION, G. Field and temperature behavior of remanence in synthetic goethite: paleomagnetic implications. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 16, n. 8, p. 851–854, 1989.
- [17] ÖZDEMİR, Ö.; DUNLOP, D. J. Thermoremanence and néel temperature of goethite. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 23, n. 9, p. 921–924, 1996.
- [18] DUNLOP, D. J.; ÖZDEMİR, Ö. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. v. 3.
- [19] BARRERO, C. et al. Magnetism in non-stoichiometric goethite of varying total water content and surface area. *Geophysical Journal International*, Oxford University Press, v. 164, n. 2, p. 331–339, 2006.
- [20] PANKHURST, Q. A. et al. Intrinsic magnetic relaxation in goethite. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 17, p. 174437, 2012.
- [21] BOCQUET, S.; KENNEDY, S. The néel temperature of fine particle goethite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 109, n. 2, p. 260–264, 1992.
- [22] BOCQUET, S.; POLLARD, R.; CASHION, J. Dynamic magnetic phenomena in fine-particle goethite. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 18, p. 11657, 1992.
- [23] COEY, J. et al. Spin flop in goethite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 7, n. 4, p. 759, 1995.
- [24] NÉEL, L. Propriétés magnétiques des grains fins antiferromagnétiques-superparamagnétisme et superantiferromagnétisme. *Journal of the Physical Society of Japan*, PHYSICAL SOCIETY JAPAN KIKAI-SHINKO BUILDING, 3-5-8 SHIBA-KOEN, MINATO-KU, TOKYO 105, JAPAN, v. 17, p. 676, 1962.

- [25] COHEN, J. et al. Proprietes magnetiques des substances antiferromagnetiques en grains fins. *Journal of the Physical Society of Japan*, PHYSICAL SOCIETY JAPAN KIKAI-SHINKO BUILDING, 3-5-8 SHIBA-KOEN, MINATO-KU, TOKYO 105, JAPAN, v. 17, p. 685, 1962.
- [26] POLLARD, R.; PANKHURST, Q.; ZIENTEK, P. Magnetism in aluminous goethite. *Physics and chemistry of minerals*, Springer, v. 18, n. 4, p. 259–264, 1991.
- [27] RESNICK, R.; EISBERG, R. *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1985.
- [28] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. 2a. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- [29] KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- [30] MØRUP, S. Magnetic hyperfine splitting in mössbauer spectra of microcrystals. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 37, n. 1, p. 39–50, 1983.
- [31] BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 1, p. 013001, 2008.
- [32] HRYNKIEWICZ, A.; KULGAWCZUK, D. S.; TOMALA, K. Antiferromagnetism of  $\alpha$ -FeOOH investigated with the mössbauer effect. *Physics Letters*, North-Holland, v. 17, n. 2, p. 93–95, 1965.
- [33] GOVAERT, A. et al. On the effective magnetic hyperfine field in naturally occurring goethite. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 18, n. 3, p. 389–390, 1976.
- [34] MURAD, E. Mossbauer spectra of goethite: evidence for structural imperfections. *Mineral. Mag*, v. 43, n. 327, p. 355–361, 1979.
- [35] MURAD, E. The characterization of goethite by mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, Mineral Soc America, v. 67, n. 9-10, p. 1007–1011, 1982.
- [36] MØRUP, S.; TOPSØE, H.; LIPKA, J. Modified theory for mössbauer spectra of superparamagnetic particles: application to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Le Journal de Physique Colloques*, EDP Sciences, v. 37, n. C6, p. C6–287, 1976.
- [37] BROK, E. et al. Magnetic properties of ultra-small goethite nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 47, n. 36, p. 365003, 2014.
- [38] MADSEN, D. E. et al. Interactions between goethite particles subjected to heat treatment. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 13, p. 135215, 2008.



- [39] MADSEN, D. E. et al. Magnetic fluctuations in nanosized goethite ( $\alpha$ -FeOOH) grains. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 1, p. 016007, 2009.
- [40] KOCH, C. J. et al. Effect of heating on microcrystalline synthetic goethite. *Clays and Clay minerals*, GeoScienceWorld, v. 34, n. 1, p. 17–24, 1986.
- [41] KOCH, C. J.; MADSEN, M. B.; MØRUP, S. Decoupling of magnetically interacting crystallites of goethite. *Hyperfine Interactions*, Springer, v. 28, n. 1-4, p. 549–552, 1986.
- [42] BETANCUR, J. et al. The effect of water content on the magnetic and structural properties of goethite. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 369, n. 1, p. 247–251, 2004.
- [43] PENN, R. L.; ERBS, J. J.; GULLIVER, D. M. Controlled growth of alpha-FeOOH nanorods by exploiting-oriented aggregation. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier, v. 293, n. 1, p. 1–4, 2006.
- [44] BOCQUET, S. Superparamagnetism and the mössbauer spectrum of goethite: a comment on a recent proposal by coey et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 8, n. 1, p. 111, 1996.
- [45] BOCQUET, S.; HILL, A. Correlation of néel temperature and vacancy defects in fine-particle goethites. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 22, n. 8, p. 524–528, 1995.
- [46] ZEPEDA-ALARCON, E. et al. Magnetic and nuclear structure of goethite ( $\alpha$ -FeOOH): a neutron diffraction study. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 47, n. 6, p. 1983–1991, 2014.
- [47] SCHWERTMANN, U. et al. A lecture and demonstration for students on iron oxide formation. *10th Int Clay Conf Clays Controlling the Environment*, p. 18–23, 1993.
- [48] BRAND, R. Normos-90 mössbauer fitting program package. *Lab. Angewandte Phys., Universität Duisburg*, v. 8, 1994.
- [49] SZYTUŁA, A. et al. Neutron diffraction studies of  $\alpha$ -FeOOH. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 26, n. 2, p. 429–434, 1968.
- [50] MANIAMMAL, K.; MADHU, G.; BIJU, V. X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 85, p. 214–222, 2017.
- [51] STRAUSS, R.; BRÜMMER, G.; BARROW, N. Effects of crystallinity of goethite: I. preparation and properties of goethites of differing crystallinity. *European Journal of Soil Science*, Wiley Online Library, v. 48, n. 1, p. 87–99, 1997.

- [52] GUYODO, Y. et al. From nanodots to nanorods: Oriented aggregation and magnetic evolution of nanocrystalline goethite. *Geophysical Research Letters*, Wiley Online Library, v. 30, n. 10, 2003.
- [53] BURLESON, D. J.; PENN, R. L. Two-step growth of goethite from ferrihydrite. *Langmuir*, ACS Publications, v. 22, n. 1, p. 402–409, 2006.
- [54] VALEZI, D. et al. Influence of microstructure on the magnetic properties of goethite ( $\alpha$ -feooH). *Microscopy and Microanalysis*, Cambridge University Press, v. 23, n. S1, p. 1922–1923, 2017.
- [55] SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P.; MURAD, E. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays and Clay minerals*, v. 33, n. 5, p. 369–378, 1985.
- [56] FROST, R.; DING, Z.; RUAN, H. Thermal analysis of goethite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Akadémiai Kiadó, co-published with Springer Science+ Business Media BV, Formerly Kluwer Academic Publishers BV, v. 71, n. 3, p. 783–797, 2003.
- [57] LIU, H. et al. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta*, Elsevier, v. 568, p. 115–121, 2013.
- [58] IBRAHIM, M. et al. Magnetism and spin dynamics of nanoscale FeOOH particles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 75, n. 10, p. 5873–5875, 1994.
- [59] GUSKOS, N. et al. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 1051–1061, 2002.
- [60] CARBONE, C. et al. Natural fe-oxide and-oxyhydroxide nanoparticles: an EPR and SQUID investigation. *Mineralogy and Petrology*, Springer, v. 85, n. 1-2, p. 19–32, 2005.
- [61] GHOSH, S. et al. Colloidal aggregation and structural assembly of aspect ratio variant goethite ( $\alpha$ -FeOOH) with nC<sub>60</sub> fullerene in environmental media. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 219, p. 1049–1059, 2016.
- [62] LEE, G. et al. Magnetic properties of needle-like  $\alpha$ -FeOOH and  $\gamma$ -FeOOH nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 45, n. 4, p. 1019–1024, 2004.
- [63] GRAVE, E. D.; VANDENBERGHE, R. 57 fe mössbauer effect study of well-crystallized goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Hyperfine Interactions*, Springer, v. 28, n. 1, p. 643–646, 1986.
- [64] SUN, X.; PENG, D.; NIKLES, D. Microstructure and magnetic properties of nanoscale feooH particles assemblies. *Magnetics Conference, 2003. INTERMAG 2003. IEEE International*, p. ET-11, 2003.

- [65] PREGELJ, M. et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of iron-oxide nanowires. *Journal of materials research*, Cambridge Univ Press, v. 21, n. 11, p. 2955–2962, 2006.
- [66] LLAVONA, A. et al. Electrochemical synthesis and magnetic properties of goethite single crystal nanowires. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 24, p. 4905–4909, 2013.
- [67] DÍAZ-GUERRA, C. et al. Magnetic transitions in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 106, n. 10, p. 104302, 2009.
- [68] WANG, C. et al. Structure versus properties in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires and nanoblades. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 27, n. 3, p. 035702, 2015.
- [69] BERQUÓ, T. et al. Low temperature magnetism and mössbauer spectroscopy study from natural goethite. *Physics and Chemistry of Minerals*, Springer, v. 34, n. 5, p. 287–294, 2007.
- [70] FRANDBSEN, C. et al. Anomalous particle size dependence of magnetic relaxation phenomena in goethite nanoparticles. *Croatica Chemica Acta*, Hrvatsko kemijsko društvo, v. 88, n. 4, p. 481–485, 2015.
- [71] MØRUP, S. et al. Nanocrystallinity induced by heating. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, Springer, v. 40, n. 1, p. 167–169, 1997.

## Apêndices

# APÊNDICE A – Cartão Cristalográfico - Goethita

Cartão cristalográfico utilizado para indexação dos picos de DRX das amostras estudadas.

**Name and formula**

Reference code: 00-029-0713

Mineral name: Goethite  
PDF index name: Iron Oxide Hydroxide

Empirical formula:  $\text{FeHO}_2$   
Chemical formula:  $\text{Fe}_{+3}\text{O}(\text{OH})$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
Space group: Pbnm  
Space group number: 62

a (Å): 4,6080  
b (Å): 9,9560  
c (Å): 3,0215  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 90,0000

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4,00  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 138,62  
Z: 4,00

RIR: -

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Corrosion  
Common Phase  
Educational pattern  
Forensic  
Pigment/Dye  
Quality: Indexed (I)

**Comments**

Color: Dark brown

General comments: Lead nitrate used as internal standard (a=7.8568).  
Dx for  $\text{Fe}_{3.88}\text{Si}_x(\text{OH})_{4.31}\text{O}_{3.69}$  ( $x \leq 0.012$ ), formula from chemical analysis with impurities deducted.  
Opaque mineral optical data on specimen from Restormel, Cornwall, England, UK:  
 $R_1R_o=17.5$ ,  $RR_2R_e=15.6$ , Disp.=16, VHN=667 (mean at 100, 200, 300), Color values=1.291, .296, 17.5, 2.294, .299, 15.5, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

Sample source: Specimen from Hindlow quarry, Derbyshire, England, UK (E35891).

Analysis: Chemical analysis (wt.%):  $\text{SiO}_2$  1.84,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  86.30,  $\text{H}_2\text{O} (<105\text{C})$  10.79,  $\text{H}_2\text{O} (<105\text{C})$  0.86, and minor MgO, CaO,  $\text{CO}_2$  and organic C.

Optical data: A=2.260, B=2.393, Q=2.398, Sign=-, 2V=15(15)\*

Additional pattern: To replace 17-536.  
See ICSD 28247 (PDF 74-2195); See ICSD 71808 (PDF 81-462); See ICSD 71809 (PDF

81-463); See ICSD 71810 (PDF 81-464).

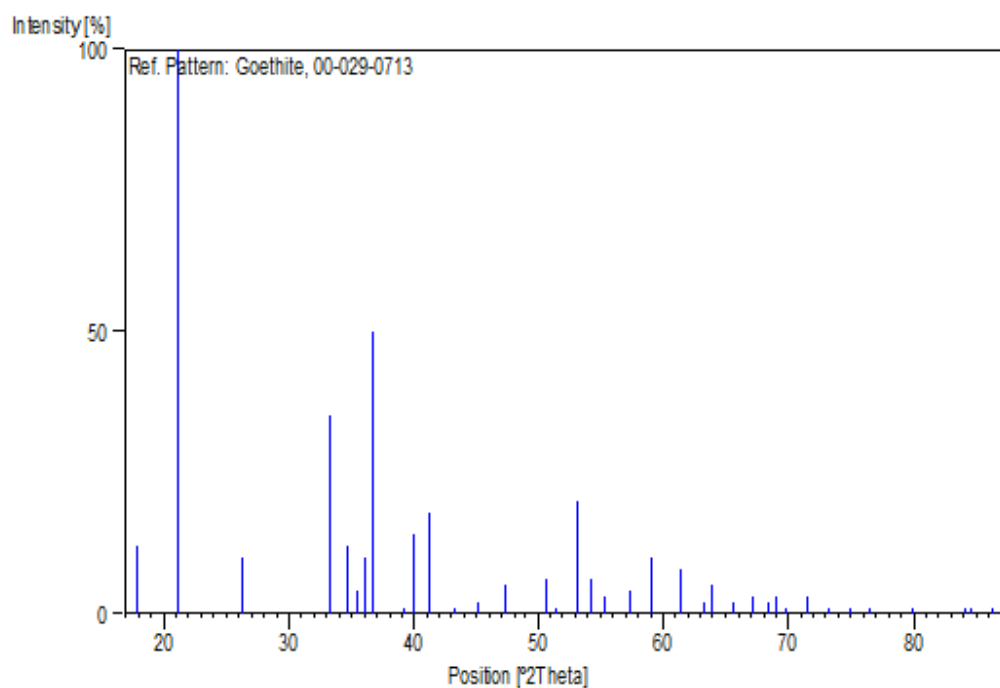
## References

Primary reference: Harrison, R. et al., *Bull. Geol. Surv. G.B.* **52**, 51, (1975)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy; 7th Ed.* **I**, 680

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	2	0	4,98000	17,796	12,0
2	1	1	0	4,18300	21,223	100,0
3	1	2	0	3,38300	26,323	10,0
4	1	3	0	2,69300	33,242	35,0
5	0	2	1	2,58300	34,701	12,0
6	1	0	1	2,52700	35,496	4,0
7	0	4	0	2,48900	36,056	10,0
8	1	1	1	2,45000	36,650	50,0
9	2	0	0	2,30300	39,081	1,0
10	1	2	1	2,25300	39,985	14,0
11	1	4	0	2,19000	41,187	18,0
12	2	2	0	2,08900	43,276	1,0
13	1	3	1	2,01100	45,045	2,0
14	0	4	1	1,92000	47,306	5,0
15	2	1	1	1,80200	50,614	6,0
16	1	4	1	1,77280	51,508	1,0
17	2	2	1	1,71920	53,238	20,0
18	2	4	0	1,69060	54,212	6,0
19	0	6	0	1,65930	55,321	3,0
20	2	3	1	1,60370	57,413	4,0
21	1	5	1	1,56370	59,025	10,0
22	1	6	0	1,56140	59,121	8,0
23	0	0	2	1,50910	61,386	8,0
24	3	2	0	1,46750	63,324	2,0
25	0	6	1	1,45410	63,976	5,0
26	1	1	2	1,42070	65,667	2,0
27	3	3	0	1,39360	67,111	3,0
28	3	0	1	1,36940	68,459	2,0
29	1	7	0	1,35900	69,057	3,0
30	2	6	0	1,34590	69,826	1,0
31	1	3	2	1,31730	71,572	3,0
32	0	4	2	1,29210	73,191	1,0
33	3	3	1	1,26540	74,997	1,0
34	1	4	2	1,24370	76,539	1,0
35	3	4	1	1,19940	79,918	1,0
36	0	8	1	1,15060	84,053	1,0
37	4	1	0	1,14450	84,605	1,0
38	2	4	2	1,12630	86,302	1,0

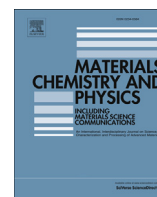
## Stick Pattern





## APÊNDICE B – Artigos

- B.1 Artigo I - Artigo desenvolvido parcialmente durante o período de Doutorado com tema relacionado à Tese



## Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) magnetic transition by ESR, Magnetometry and Mössbauer



D.F. Valezi <sup>a,\*</sup>, M.T. Piccinato <sup>a</sup>, P.W.C. Sarvezuk <sup>b</sup>, F.F. Ivashita <sup>b</sup>, A. Paesano Jr. <sup>b</sup>, J. Varalda <sup>c</sup>, D.H. Mosca <sup>c</sup>, A. Urbano <sup>d</sup>, C.L.B. Guedes <sup>e</sup>, E. Di Mauro <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Fluorescence and Electron Paramagnetic Resonance (LAFLURPE), Physics Department, CCE, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil

<sup>b</sup> Physics Department, CCE, State University of Maringá (UEM), 87020-900, Maringá, PR, Brazil

<sup>c</sup> Physics Department, Federal University of Paraná (UFPR), 81531-990, Curitiba, PR, Brazil

<sup>d</sup> Laboratory of Thin Films and Materials, Physics Department, CCE, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil

<sup>e</sup> Laboratory of Fluorescence and Electron Paramagnetic Resonance (LAFLURPE), Chemistry Department, CCE, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil

### HIGHLIGHTS

- We studied a magnetic transition of a natural goethite sample.
- It was observed by ESR the spin flop effect and the transition to the PM state.
- Spectra simulations showed ESR lines of different spins interactions with vicinity.
- $T_N$  was determined as 372 and 370 K by ESR and Magnetometry respectively.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 February 2015

Received in revised form

17 August 2015

Accepted 30 January 2016

Available online 6 February 2016

#### Keywords:

Electron paramagnetic resonance (EPR)

Magnetic materials

Magnetic properties

Phase transitions

### ABSTRACT

A natural sample of the mineral goethite was characterized by X-band Electron Spin Resonance (ESR), vibrating sample Magnetometry and Mössbauer spectroscopy techniques, with the main objective of studying the magnetic transition from the antiferromagnetic to the paramagnetic state that this mineral undergoes upon reaching a certain critical temperature (Néel temperature). Although an ESR signal was not expected in goethite samples at room temperature, due to its antiferromagnetic arrangement, a resonance line was observed. This behavior was attributed to the existence of vacancies in the mineral structure. Increasing the temperature from RT to 352 K no significant change occurred in the ESR spectra. From 352 K, the goethite spectrum showed an additional ESR line, the intensity of this line grew until it stabilized at around 444 K. The appearance of this new resonance line, and its evolution with temperature, was attributed to two subsequent effects: firstly the spin flop effect from 352 to 372 K; and secondly, the transition to the paramagnetic state at  $T_N = 372$  K. Magnetometry and Mössbauer measurements corroborated this assumption and the transition temperature was identified by magnetometry as  $T_N = 370$  K. Simulations of the goethite ESR spectra in both antiferromagnetic and paramagnetic states were performed by deconvolution of the resonance lines into two contributions, one from species with vacancies in their vicinity, and another with complete vicinity.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The mineral Goethite is an iron oxyhydroxide, whose chemical formula is  $\alpha$ -FeOOH. This mineral is one of the most abundant iron

compounds in nature and it is part of various types of soils [1], as well as hematite, kaolinite and ferrihydrite [2]. Goethite is also contained in sediments, rock erosion and steel corrosion products. In massive aggregate in the crystal form, goethite is dark brown or black, while the powder is yellow and is responsible for the coloration of many rocks and soils. This mineral has been used as yellow pigment for the production of inks and printer toners, as

\* Corresponding author.

E-mail address: [dfvalezi@uel.br](mailto:dfvalezi@uel.br) (D.F. Valezi).

precursor for producing magnetic particles in magnetic memory materials [1]. In the last decade, it was found, and analyzed by Mössbauer spectroscopy, goethite traces on the surface of the Columbia Hills on Mars. This is mineralogical evidence for aqueous processes, considering that goethite requires an aqueous environment for its formation [3].

Goethite consists of an arrangement of anions with a hexagonal compact structure (HPC-Hexagonal Close Packed) ( $O^{2-}$  and  $OH^-$ ), with  $Fe^{3+}$  ions occupying half of the octahedral interstices within a layer. The iron ions are distributed in two rows and separated by two rows of empty sites. Each iron ion is surrounded by three  $O^{2-}$  and three  $OH^-$  resulting in the  $FeO_3OH_3$  octahedral structure. This distribution shows orthorhombic symmetry (Pnma space group) with  $a = 0.9956$  nm,  $b = 0.30215$  nm and  $c = 0.4608$  nm [1,4–6].

Among the physical properties of goethite, its magnetic property have been the most difficult to interpret and is not yet fully understood. At room temperature, goethite commonly shows antiferromagnetic behavior [1]. This mineral also shows a weak ferromagnetism [7]. In the antiferromagnetic state (below the Néel temperature), the spins in goethite are oriented with spin “up” or “down” in alternating layers of the octahedra [1]. No general consensus has been reached concerning the origin of the weak ferromagnetic effect in goethite at room temperature. Several authors have proposed, and most of agree, that the effect has its origin in a not fully balanced number of spins, caused by the presence of vacancies and defects [8–10].

The Néel temperature of goethite is around  $T_N = 400$  K, but this value can vary [1,11]. This difference in the values for each sample type can range from 261 to 398 K [12], depending on several characteristic factors of goethite as particle size, crystallinity and ions substitutions, like Al [1]. It is also possible that particles of goethite themselves may exhibit a Néel temperature different than that of bulk goethite [13]. Regarding vacancies, removal of ions from the goethite structure (increase in vacancy concentration), for example, it has a strong influence on the Néel temperature. The removal of  $Fe^{3+}$  ions is more effective at decreasing the Néel temperature than the removal of oxygen ions. Experiments reported in the literature showed that for a given goethite sample, a reduction in Néel temperature from 400 to 358 K requires an increase of 8% iron vacancy concentration. In addition, small particle sizes results in an increase in vacancy concentration and therefore a decrease in Néel temperature [14]. Other factors may influence the Néel temperature of goethite. The Néel temperature is reduced with a decrease in the crystallinity and/or increasing in the Al concentration (or other cations) in the goethite structure [15]. Barrero et al. (1999) [15] tried to classify the magnetic behavior of goethite in function of the particle size. In a later work, Barrero et al. (2006) [16] showed that this behavior depends on structural and chemical characteristics, moreover proposed a diagram, which shows different magnetic behaviors of goethite before the Néel temperature, depending on the water content and surface area.

This research aimed to study the magnetic behavior of goethite with increasing temperature, more specifically, the magnetic transition that this mineral undergoes from the antiferromagnetic to the paramagnetic state. It is important to highlight that even though there are a considerable number of papers about the Néel temperature behavior of goethite [9], few studies on this subject involve the electron spin resonance (ESR) technique, particularly concerning its magnetic transition. Thus, this research was focused on the ESR technique, producing results shown for the first time, such as the ESR spectra simulations of goethite below and above  $T_N$  that separately showed the resonance lines corresponding to the different species. Magnetometry and Mössbauer spectroscopy were also used in the temperature range where the magnetic transition takes place to confirm the results obtained; X-ray diffraction was

used to characterize the goethite samples before and after the transition.

This work was conducted with a sample of natural goethite. However, care was taken to synthesize a goethite sample in the laboratory to certify that the behavior of the natural sample was similar to the synthetic, to exclude the possibility of the presence of impurities. Both samples showed similar behavior in tests with all the techniques used in this work. One possibility for a future work would be to repeat the measurements on the magnetic transition with a synthetic sample.

## 2. Experimental details

### 2.1. Samples

The natural goethite sample was removed from the municipal quarry of the village of Antônio Pereira, Minas Gerais, Brazil.

The synthetic goethite sample was prepared according to the method described by Cornell and Schwertmann [1]. A mixture of 400 ml of KOH at  $2.5$  mol  $L^{-1}$  to 1659 mL of  $Fe(NO_3)_3$  at  $0.15$  mol  $L^{-1}$  was prepared in plastic container. The mixture was vigorously stirred until complete homogenization. The solution was left for 48 h at 353 K. The precipitate formed was filtered and dispersed in  $HNO_3$   $0.01$  mol  $L^{-1}$  to wash the material; this procedure was repeated five times. After washing with  $HNO_3$ , the material was rinsed three times in ultrapure water and then lyophilized. Lyophilization was the preferred method to remove water because it is less aggressive than heating the sample and the structure of the products formed in solution is maintained. The solutions were frozen at 253 K, after vials were connected to pump lyophilizer (high vacuum, 200 mmHg).

### 2.2. XRD

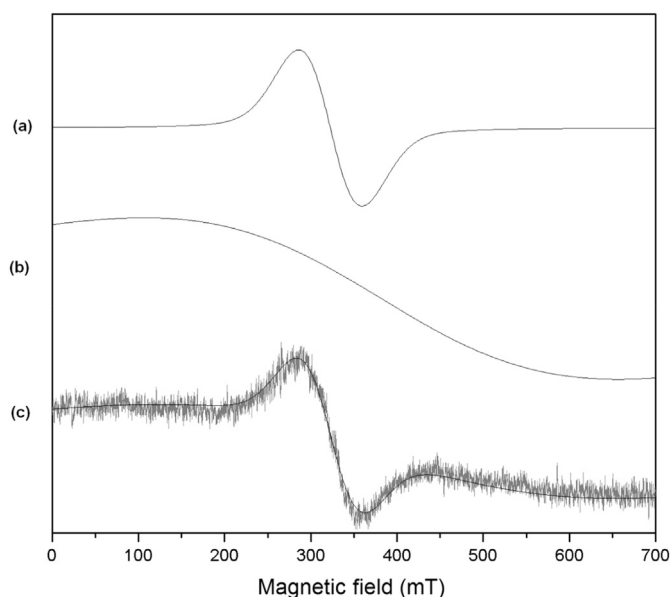
X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at room temperature in a PANalytical diffractometer, model X'Pert PRO MPD, with  $Cu-K\alpha$  radiation, using the technique known as  $\theta$ - $2\theta$  (i.e. Bragg-Brentano geometry). The  $2\theta$  scan range used was  $5$ – $80^\circ$ , with an angular step of  $0.030^\circ$ . The counting time per point was 4.0 s. In order to minimize possible preferential orientations effect in the diffractogram of powder samples, these were cyclically rotated during the measurement process with a period of 2 s. Both samples, synthetic and natural, were measured before and after any eventual temperature excursion above RT.

### 2.3. ESR

The ESR experiments were performed on a JEOL spectrometer (JES-PE-3X) operating at X-band ( $\sim 9.5$  GHz) and magnetic field modulation of 100 KHz. The measurements with the synthetic goethite samples were performed in powder form, while measurements of natural goethite samples were performed in powder and in the form of small flakes of about 5 mm in length and 2 mm in thickness. For the natural sample, the flake form was chosen since it exhibited a more intense ESR signal, because has higher density than the powder sample. The samples were measured in quartz tubes 4 mm in diameter at room temperature, and in tubes 3 mm in diameter in the case of measurements involving temperature variation. Some measurements were performed with a magnetic field marker  $MgO:Mn^{2+}$ , that was maintained in the cavity of the ESR spectrometer, whose signals were obtained simultaneously with the signals of the samples.

The experiments with temperature variation were performed with a variable temperature controller (JES-VT), in the region from 300 to 500 K, by varying the temperature at short intervals and





**Fig. 3.** Natural goethite ESR spectrum at 444 K and its simulation combining two spectral components. (a) Simulation of the ESR line component due to species with incomplete vicinity; (b) Simulation of the additional ESR line component which exhibits a thermal evolution, the simulation was made for 444 K; (c) A comparison with the sum of the other two spectral components and the natural goethite spectrum.

simulated resonance lines shows good agreement with the spectrum. The simulated resonance line in Fig. 3a corresponds to the ESR signal due to species with incomplete vicinity that previously presented a signal at room temperature. The line in Fig. 3b corresponds to the resonance line that arises in the spectra recorded for increasing temperatures. This additional spectral component has a factor  $g = 1.7$ ,  $\Delta H_{pp} = 550$  mT and an essentially Gaussian line shape.

At room temperature, the ESR spectrum is dominated by the signal from the species with incomplete vicinity (Fig. 3a), which is the only one that contributed to the absorption of energy. The species with antiferromagnetic behavior (complete vicinity) that prevails in the mineral do not absorb energy. The temperature increase tends to make the contribution of thermal energy increasingly important in relation to the exchange interaction; this is continuous and has no effect on the ESR signal until 352 K. From this temperature onward, the thermal energy becomes large enough in relation to the exchange, to the point that the magnetic moments (with complete vicinity) orient themselves with the applied magnetic field (spin-flop stage). With the magnetic moments oriented with the field, there is a difference between the spin population of the energy levels and hence the possibility of resonance. Thus, from 352 K, resonance begins to occur due to the spins with complete vicinity (antiferromagnetic state) that orient themselves with the applied field. This result can be seen as the emergence of the line shown in Fig. 3b. Continuing the thermal evolution, the intensity of this resonance line gradually increases indicating that more magnetic moments orient themselves with the magnetic field. This growth continues until the thermal energy becomes so large relative to the exchange that the wave functions are uncoupled and the transition to the paramagnetic state occurs. From this point onward, the intensity of the resonance continues to increase, such that more magnetic moments gradually undergo the transition to the paramagnetic state.

Following the interpretation that the weak ferromagnetic effect of goethite is due to the unbalanced spins in the net caused by vacancies [8–10], the resonance line due to spins with incomplete

vicinity ( $g = 2.1$ ) reflects this effect. This weak ferromagnetic effect of the goethite is closely connected to the antiferromagnetic effect, *i.e.* the existence of the weak ferromagnetic effect depends on the existence of the antiferromagnetic effect. Thus, the breaking of the antiferromagnetic alignment must also destroy the weak ferromagnetic effect. Even though the vacancies continue to exist in the structure, when the transition to the paramagnetic state takes place, in the case of no magnetic field applied all the magnetic moments are in random orientation, whether they have vacancies in their vicinity or not. Therefore, the Curie and Néel temperatures must match between themselves, which is in agreement with the literature [9,18]. This line with  $g = 2.1$  (spins with incomplete vicinity) continues to exist in the spectrum, even after the transition to the paramagnetic state. When the transition occurs, the magnetic moments that now present random orientation begin to show an ESR signal; however, the magnetic moments with a vacancy in their vicinity continue to show a resonance signal. When the Néel temperature (and hence the Curie temperature) is reached, all kind of magnetic moments start to exhibit an ESR signal, therefore, there are now two different superimposed signals: one corresponding to spins with vacancy in their vicinity, *i.e.*  $g = 2.1$ , which had previously shown an ESR signal before the transition temperature; and another corresponding to spins with complete vicinity, *i.e.*  $g = 1.7$ , which was observed only above 352 K (when the spin-flop phase begins). It was expected that these two different effects show distinct signals, precisely due to the different interactions in their vicinities.

From the threshold temperature (352 K) of the additional component ( $g = 1.7$ ), the signal intensity increased with temperature until it stabilized (above 444 K). Spectra simulations were performed considering only this additional resonance line (due to spins with complete vicinity) at various temperatures. The thermal evolution of these spectral components is shown in Fig. 4.

The spectra region with negative magnetic field (Fig. 4) is only an extrapolation performed in the simulation, to illustrate how the complete resonance line would appear. For  $T \leq 348$  K, there was no energy absorption by the spins with complete vicinity (antiferromagnetic state). Absorption only begins at 352 K and stabilizes at 444 K, where it should be in a fully paramagnetic state. Fig. 5 shows how the line intensity assigned only to spins with complete vicinity increases with temperature.

According to Fig. 5, the intensity of the ESR signal grows at two different rates (which were shown to be linear with good approximation). These reflect two different effects that occur with increasing temperature. As explained above, the emergence of the new ESR line ( $g = 1.7$ ; due to spins with complete vicinity), from 352 K, is due initially to the spin-flop effect. Subsequently, when the thermal energy becomes even greater, the transition occurs and the ESR signal keeps increasing, this time as more and more magnetic moments become paramagnetic. These different effects are reflected by Fig. 5. The different growth rates respectively describe the two different effects. The second increase rate is less pronounced compared to the first due to the fact that the increase in temperature of a paramagnetic material tends to decrease the spin population difference between the energy levels. Thus the increase in signal in this region is due to two competing effects: while the temperature increase converts more and more magnetic moments to the paramagnetic state, it also decreases the difference of the spin population between the energy levels. These two effects together produce an ESR signal growth rate that is lower than the previous rate, where the exchange interaction was important in relation to thermal energy, to help maintain the difference of the spin population between the energy levels. Therefore, the point where the change in the growth rate occurs is identified by us as the Néel temperature  $T_N = 372$  K.



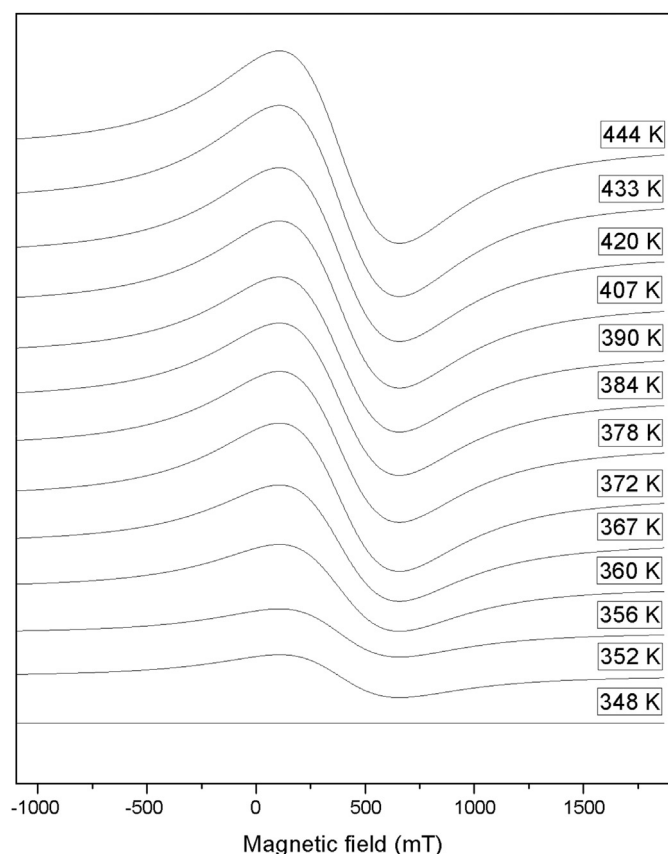


Fig. 4. Simulated spectral component due to spins with complete vicinity ( $g = 1.7$ ), as extracted from the ESR signal of natural goethite at different temperatures.

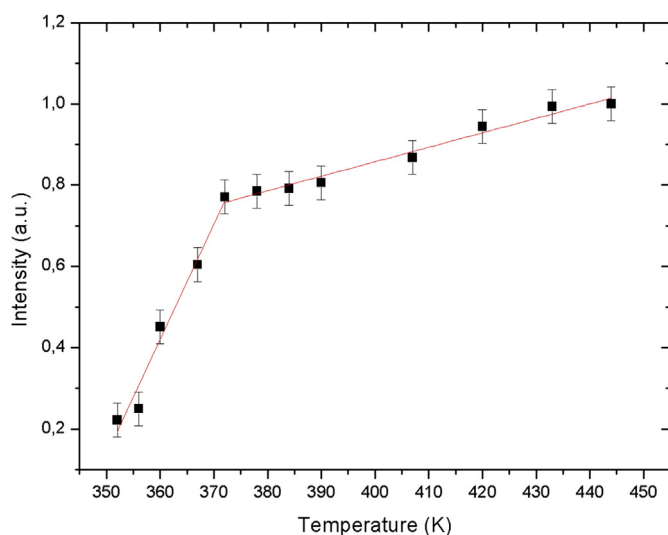


Fig. 5. Temperature dependence of the resonance signal intensity (due only to spins with complete vicinity) as extracted from the ESR signal.

### 3.3. Magnetometry

Magnetometry experiments shown in Fig. 6 corroborate our ESR analyses, as described below.

Fig. 6(a) and (b) show magnetization as a function of magnetic field and temperature for natural goethite after cooled to 10 K in zero field before the application of  $H = 5$  kOe, namely zero-field

cooling magnetization. According to Fig. 6(a), natural goethite is dominated by an antiferromagnetic like behavior at room temperature, which is superimposed to a small hysteretic loop presumably associated with a weak ferromagnetism, as shown by the inset. Goethite showed remnant magnetization of  $\sim 3$  memu/g and coercivity of 80 Oe. The magnetization curve in Fig. 6(b) presents a peak at 370 K, which is undoubtedly representative of a Néel transition.

Although magnetometry probes magnetic moments associated with crystal imperfections and canted magnetization sublattices, the ESR signal comes only from spins that can move between the two energy levels by either absorbing or emitting a photon under resonance conditions; both techniques indicate a similar temperature transition.

Similar to the ESR signal intensity shown in Fig. 5, magnetization starts to increase around 350 K, according to Fig. 6(b). This fact supports our interpretation of the ESR signal temperature dependence. This increase in sample magnetization is associated with the spin-flop transition. Above 370 K, magnetization turns into the paramagnetic state.

### 3.4. Mössbauer spectroscopy

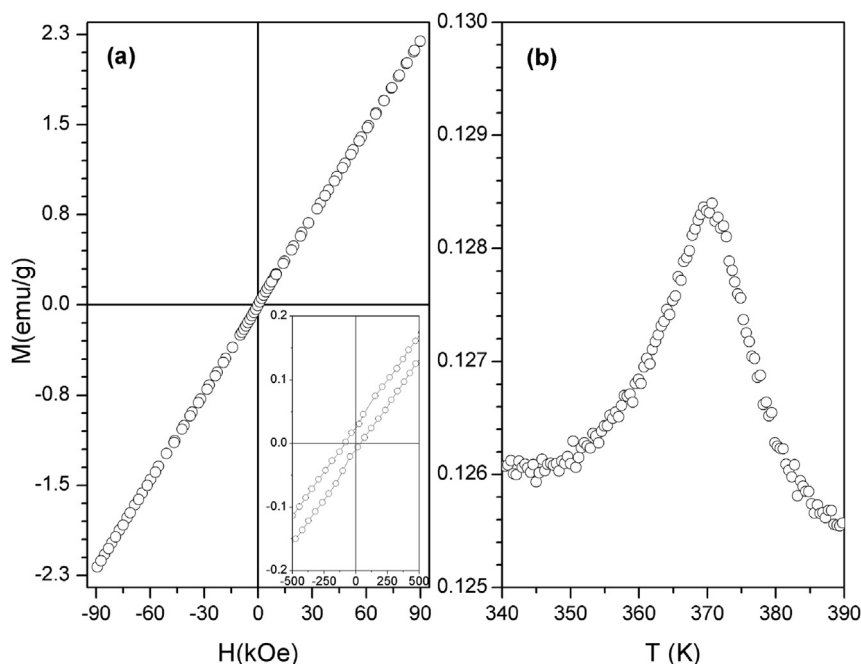
Fig. 7 shows the Mössbauer patterns obtained at RT, 353 K and 393 K for the natural sample. Table 1 presents the hyperfine parameters and subspectral areas.

The spectra obtained at RT show an incomplete magnetic splitting and were fitted using hyperfine magnetic field distributions. Hyperfine parameters respective to electrostatic interactions (*i.e.* isomer and quadrupole shift) are typical for  $\text{Fe}^{3+}$ . The fitted parameters are in good agreement with the values previously report by others [12,19].

Thus, the magnetic state of goethite, as revealed by Mössbauer spectroscopy, is effectively consistent with the ESR and magnetization curves, which indicate an antiferromagnetic order for both samples at RT. For the 353 K spectra, the magnetic interaction has visibly collapsed and a doublet was also considered in the fitting procedure. The difference in the magnitude and signal between the quadrupole shift of the magnetic distribution and the doublet is accounted for the angle between the magnetization direction and the principal Z axis of the electric field gradient [20], which was not explicitly considered in the fit procedure. The coexistence of magnetic and nonmagnetic spectral fractions reflects the state of magnetic relaxation over the course of increasing temperature. According to Fig. 7, and compared with the results of ESR and magnetometry, 353 K is the temperature at which the spin-flop phase begins. Finally, at 393 K, the spectra have become totally paramagnetic, again in agreement with the ESR and magnetization curves. Accordingly, only a doublet was applied in each fit. In fact, asymmetric doublets were considered. Measurements at lower velocity (not shown) were performed and the asymmetry was clearly confirmed, as was the existence of only one crystallographic iron site.

The Goldanskii-Karyagin effect [21], which could explain the doublets asymmetry, does not seem probable because the texture of fine grained samples is not expected. Actually, this asymmetry has been previously observed and attributed to fast relaxation of iron magnetic moments [22].

The significant increase in the quadrupole splitting relative to the 353 K values should also be observed. This could be the consequence of structural or valence progressive changes, as the temperature raises. In order to determine the physical reasons for these hyperfine properties of goethite over this temperature range (*i.e.*  $T > 373$  K), we are currently conducting a detailed structural and crystallographic study on this important iron hydroxide.



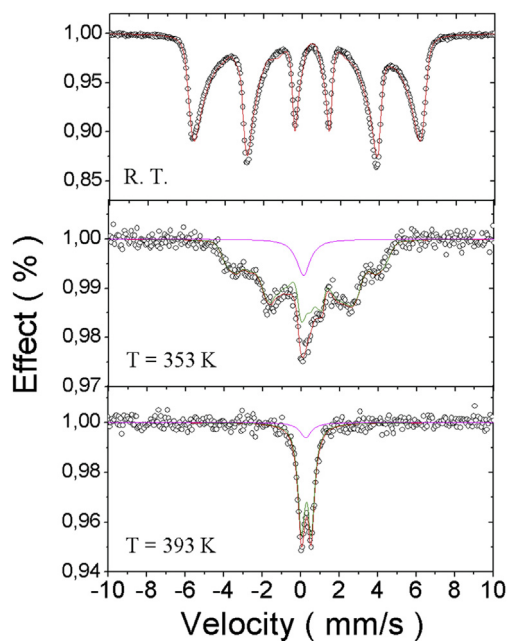
**Fig. 6.** (a) Hysteresis loop measured for natural goethite. Inset shows the inner part of the loop. (b) Zero-field cooling magnetization curve for natural goethite taken at an applied field of 5 kOe.

**Table 1**

Hyperfine parameters and subspectral areas for goethite. T = Linewidth;  $\delta$  = Isomer Shift;  $\Delta$  = Quadrupole Splitting;  $B_{\text{HF}}$  = Hyperfine Magnetic Field.

Natural	Site	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	A21	$B_{\text{HF}}^a$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Area (%)
RT	Dist	0.36	-0.25	—	31.7	0.27	100
353 K	Dist	0.35	-0.23	—	17.0	0.27	85
	Doublet	0.26	0.39	—	—	0.40	15
393 K	Doublet	0.29	0.51	0.96	—	0.44	100

<sup>a</sup> Mean value.



**Fig. 7.** Mössbauer spectra at different temperatures showing magnetic behavior for natural goethite.

### 3.5. Additional considerations

An important point to consider is the question of chemical transformations. It is well known that when goethite is subjected to temperature variations it can undergo changes to other iron oxides. The most common transformation is from goethite to hematite. The polymorph compound  $\text{FeOOH}$  may be dehydrated (loss  $\text{H}_2\text{O}$ ) and become  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , thus, under the influence of heat or mechanical stress,  $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  [1].

The results presented in this paper, *i.e.* the changes in the ESR, magnetometry and Mössbauer results, with increasing temperature have no relation to chemical transformations, as described above. It has been reported that dehydrating goethite and the transformation into hematite occurs at temperatures higher than those verified in the present experiments. Different authors have determined the transformation temperatures from 533 to 593 K [1] and from 473 to 673 K [23].

Besides the fact that the dehydration temperature is higher than that achieved in our experiments, ESR measurements were performed at room temperature, before and after heating the samples and no change in the ESR signal was detected. Comparisons were made with the ESR spectra of hematite and other minerals [2] and no relationship was found with our spectra. XRD measurements were also performed at room temperature, before and after heat treatment of the samples, in order to completely exclude the possibility that the changes in the ESR signal were connected to chemical transformations. The results show that the diffraction peaks in both samples were similar before and after heat treatment (Fig. 1). This indicates that heating the samples in the interval studied was insufficient for chemical transformations.

### 4. Conclusions

ESR measurements of natural goethite sample at room temperature showed a resonance line with  $\Delta H_{\text{pp}} = 111$  mT, spectroscopic factor  $g = 2.1$ , and an essentially Lorentzian line shape. The existence of the ESR signal at room temperature was attributed to

the presence of lattice vacancies in the antiferromagnetic structure, which leaves some magnetic moments that no longer cancel in pairs. With temperature variation from 352 K onward, appearance of a new resonance line was observed superimposed in the ESR spectrum with  $g = 1.7$ ,  $\Delta H_{pp} = 550$  mT and an essentially Gaussian line shape. This line arises in the ESR spectrum and then grows in intensity, at two different rates, with increasing temperature, due initially to the overcoming of the thermal energy in relation to the exchange interaction (spin-flop phase) and after the transition to the paramagnetic state at  $T_N = 372$  K.

With computational simulations it was possible to show the goethite ESR lines due to the interaction of the spins with their different vicinities (incomplete and complete).

The magnetometry and Mössbauer findings corroborated the ESR results, showing the same magnetic behavior and similar transition temperature  $T_N = 370$  K measured by magnetometry.

### Acknowledgments

D. F. Valezi would like to acknowledge the fellowship from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) for masters scholarship. The authors would also like to thank J. P. P. Pinese (UEL- CCE- Department of Geology) for kindly providing us with the natural goethite samples, “Laboratório de Química Prebiótica-LQP” (UEL) for helping with the synthetic samples, and “Laboratório de Análises por Raios X (LARX)” (UEL) for the X-Ray Diffraction (XRD) measurements.

### References

- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed., Wiley-VCH, Darmstadt, 2003.
- [2] R.E. Siqueira, et al., EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 42–47.
- [3] G. Klingelhöfer, E. De Grave, R.V. Morris, A. Van Alboom, V.G. De Resende, P.A. De Souza, D. Rodionov, C. Schröder, D.W. Ming, A. Yen, Mössbauer spectroscopy on Mars: goethite in the Columbia Hills at Gusev crater, *Hyperfine Interact.* 166 (2005) 549–554.
- [4] J.B. Forsyth, J.G. Hedley, C.E. Johnson, The magnetic structure and hyperfine field of goethite ( $\alpha$ -FeOOH), *J. Phys. C Solid State Phys.* 1 (1968) 179–188.
- [5] A. Szytula, A. Burewicz, Z. Dimitrijevic, S. Krasnicki, H. Rzany, J. Todorovic, A. Wanic, W. Wolski, Neutron diffraction studies of  $\alpha$ -FeOOH, *Phys. Status Solidi* 26 (1968) 429–434.
- [6] C.F. Sampson, The lattice parameters of natural single crystal and synthetically produced goethite ( $\alpha$ -FeOOH), *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1683–1685.
- [7] D.J. Dulong, Ö. Özdemir, *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press, United Kingdom, 1997.
- [8] S.K. Banerjee, Origin of thermoremanence in goethite, *Earth Planet. Sci. Lett.* 8 (1970) 197–201.
- [9] Ö. Özdemir, D.J. Dulong, Thermoremanence and Néel temperature of goethite, *Geophys. Res. Lett.* 23 (1996) 921–924.
- [10] Q. Liu, Y. Yu, J. Torrent, A. Roberts, Y. Pan, R. Zhu, Characteristic low-temperature magnetic properties of aluminous goethite [ $\alpha$ -(Fe, Al)OOH] explained, *J. Geophys. Res.* 111 (B12) (2006) S34.
- [11] E. De Grave, R.E. Vandenberghe, 57Fe Mössbauer effect study of well-crystallized goethite ( $\alpha$ -FeOOH), *Hyperfine Interact.* 28 (1986) 643–646.
- [12] S. Bocquet, R.J. Pollard, J.D. Cashion, Dynamic magnetic phenomena in fine-particle goethite, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 11657–11664.
- [13] S. Bocquet, S.J. Kennedy, The Néel temperature of fine particle goethite, *J. Magn. Magn. Mater.* 109 (1992) 260–264.
- [14] S. Bocquet, A.J. Hill, Correlation of Néel temperature and vacancy defects in fine-particle goethites, *Phys. Chem. Miner.* 22 (1995) 524–528.
- [15] C.A. Barrero, R.E. Vandenberghe, E. De Grave, The effect of Al-content and crystallinity on the magnetic properties of goethites, *Hyperfine Interact.* 122 (1999) 39–46.
- [16] C.A. Barrero, J.D. Betancur, J.M. Greneche, G.F. Goya, T.S. Berquó, Magnetism in non-stoichiometric goethite of varying total water content and surface area, *Geophys. J. Int.* 164 (2006) 331–339.
- [17] N. Guskos, et al., Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1051–1061.
- [18] C.B. De Boer, M.J. Dekkers, Thermomagnetic behaviour of hematite and goethite as a function of grain size in various non-saturating magnetic fields, *Geophys. J. Int.* 133 (1998) 541–552.
- [19] E. Murad, The characterization of goethite by Mössbauer spectroscopy, *Am. Mineral.* 67 (1982) 1007–1011.
- [20] G.K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, 1964.
- [21] V.I. Goldanskii, R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, 1968.
- [22] M.B. Madsen, S. Morup, Asymmetric doublet in Mössbauer spectra of superparamagnetic goethite, *Hyperfine Interact.* 42 (1988) 1059–1062.
- [23] F. Martín-Hernández, M.M. García-Hernández, Magnetic properties and anisotropy constant of goethite single crystals at saturating high fields, *Geophys. J. Int.* 181 (2010) 756–761.



## B.2 Artigo II - Artigo desenvolvido com resultados apresentados na Tese

## Influence of Microstructure on the Magnetic Properties of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)

D.F. Valezi<sup>1</sup>, J.C. Spadotto<sup>2</sup>, L.G. Santos<sup>1</sup>, J.P.T. Baú<sup>3</sup>, C.E.A. Carneiro<sup>4</sup>, D. A. M. Zaia<sup>3</sup>, A.C.S. Costa<sup>5</sup>, I.G. Solórzano<sup>2</sup>, E. Di Mauro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>. Department of Physics, State University of Londrina, Londrina, Brazil

<sup>2</sup>. Department of Chemical and Materials Engineering, PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>3</sup>. Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, Brazil

<sup>4</sup>. Department of Chemistry, Western Bahia Federal University, Barreiras, Brazil

<sup>5</sup>. Department of Agronomy, State University of Maringá, Maringá, Brazil

Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) is an iron oxyhydroxide, one of the most abundant mineral in our planet [1]. Despite being a very well-known material, studied for at least half of a century, goethite still has some magnetic properties that are not fully understood. At room temperature, goethite is considered as antiferromagnetic (AFM). However, several studies show that goethite has a magnetic component and relaxation effects, as it can be seen by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) [2]. Among many studies on this subject, we cite the Superferromagnetism model (SFM) [3,4]. In this model, the relaxation effects could arise from magnetic mismatches caused by defects in the structure as grain boundaries, dislocations and voids in the crystallites [4].

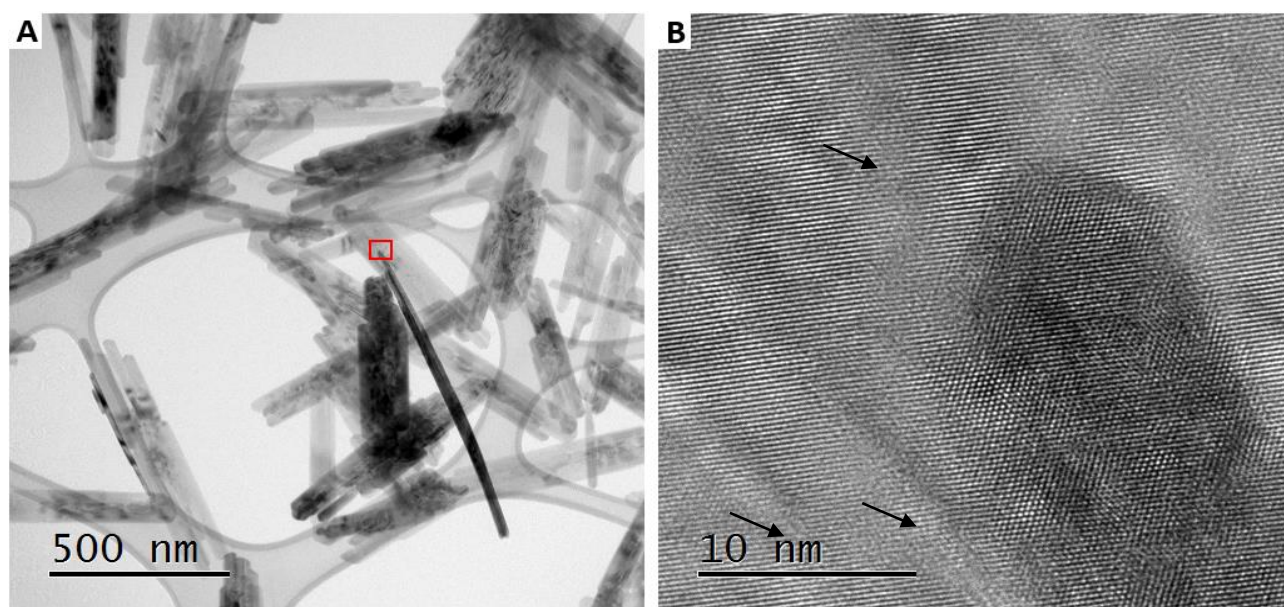
In this work we conducted two different types of synthesis. Both were performed by two modified methods of Schwetmman [1,5]. For GC sample,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in water, then added  $\text{NaHCO}_3$  to goethite formation for 1 hour [5]. For GD sample  $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in water and added KOH solution; the suspension was left to goethite formation for 52 days at  $50^\circ\text{C}$  [1]. With this different processing we aim at generating two different goethite samples in terms of imperfections and defects such as grain boundaries, voids and dislocations. In fact, Infra-red (IR) spectra and X-ray diffractogram of those samples are similar.

Transmission electron microscopy (TEM) analysis, in a JEOL 2100F, reveals that both kinds of samples contains particles in rod-like format, as it appears in Figure 1A of GD sample (GC sample have shown similar results in terms of morphology). The atomic resolution image, Fig 1B, obtained from region indicated by the red box in Figure 1A shows the tip of superimposed rods. Most detailed analysis shows some narrow disordered regions, perhaps a low angle grain boundary, as indicated by arrows. In this HRTEM image the distance between the lattice fringes was measured as 0.25 nm. High resolution images, shown in Figure 2, indicate that the surface of some rods is not smooth but show atomic-scale steps. While GD rods exhibit a slight surface roughness (Figure 2A), the occurrence of these irregularities in GC is more pronounced, presenting a surface containing well-defined steps (Figure 2B).

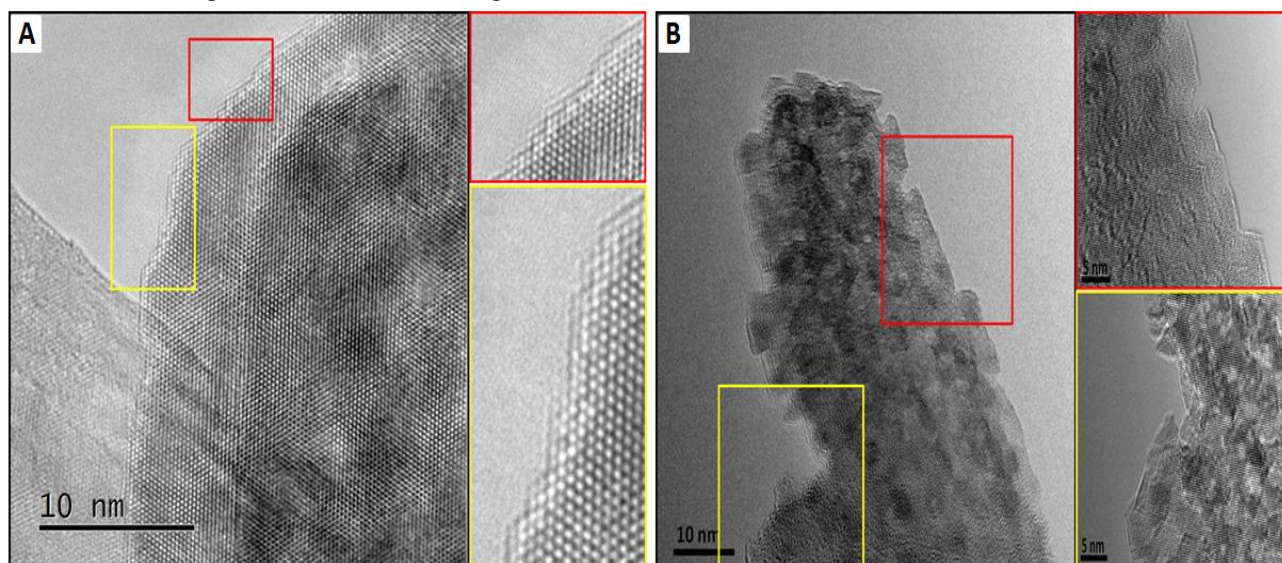
EPR analysis performed on a JEOL (JES-PE-3X) spectrometer operating in X-band ( $\sim 9.5$  GHz), have shown resonance lines characteristics of goethite [2]. However, the area over the resonance signal is at least 20 times greater in GC sample than in GD. This observation is in agreement with more pronounced degree of imperfections at GC, because some kind of imperfections can generate non-compensated moments [4]. These subjects are currently under investigations [6].

## References

- [1] R. M. Cornell, U. Schwertmann. "The iron oxides", ed. 2 (WILEY-VCH, Weinheim).  
 [2] D. F. Valezi *et al*, Materials Chemistry and Physics **173** (2016), p. 179-185.  
 [3] S. Mørup *et al*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **40** (1983), p. 163-174.  
 [4] D. E. Madsen *et al*, Journal of Physics: Condensed Matter **21** (2009), p. 016007 (11p).  
 [5] U. Schwertmann *et al*. A lecture and demonstration for students on iron oxide formation. In: 10th Int Clay Conf Clays Controlling the Environment. 1993. p. 18-23.  
 [6] The authors acknowledge are grateful to CBPF for the access to the LabNano Electron Microscopy facilities and to the Brazilian Funding agencies CAPES and CNPq.



**Figure 1.** TEM images of GD goethite particles. (A) Bright field TEM image of goethite nanorods and (B) HRTEM image of the boxed area region marked in (A).



**Figure 2:** HRTEM of goethite, (A) GD and (B) GC samples.