

**CARACTERIZACIÓN DE UN MINERAL DE PARAGUAY POR RESONANCIA
PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA****CHARACTERIZATION OF A PARAGUAYAN MINERAL BY MEANS OF ELECTRON
PARAMAGNETIC RESONANCE**

WALTER ADRIÁN THOMPSON SOSA*

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción. E-mail: wthsosa@hotmail.com

Resumen: Una muestra de mineral de Paraguay fue caracterizada por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), a temperatura ambiente y a bajas temperaturas (hasta 77K). Fueron detectados en los espectros de RPE especies paramagnéticas, y se determinó el factor espectroscópico g y el ancho de línea. La falta de señal de RPE en torno de 253-263K sugiere un comportamiento antiferromagnético de la muestra. La identificación de las especies paramagnéticas presentes en la muestra fue realizada comparando con espectros de RPE de otros minerales, y sugiere que se trata del mineral Hematita.

Palabras claves: Mineral, RPE, antiferromagnético, hematita.

Abstract: A Paraguayan mineral sample was analyzed by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). Paramagnetic species were detected in EPR spectra taken at room temperature and low temperatures (up to 77 K). Those spectra were used to determine the spectroscopic g factor and the resonance linewidth. The lack of EPR signal in temperatures around 253-263 K suggests that the sample has an antiferromagnetic behavior. The identification of the paramagnetic species present in the sample was performed by comparison of the sample's spectra with spectra of known minerals. The results of the comparison show that the sample is composed of Hematite. Values of $g \approx 2$ indicate the presence of Fe^{3+} , likely from iron oxide (Fe_2O_3).

Key words: Mineral, EPR, antiferromagnetic, Hematite.

INTRODUCCIÓN

Los primeros trabajos de prospección mineral en Paraguay datan de 1860 con el trabajo de L. Alfred DeMersay, oficial polaco al servicio del Pdte. Carlos Antonio López, quien realizó exploraciones de minerales metálicos y descubrió las minas de hierro en 1847. Las muestras de minerales de hierro de Caapucú, fueron analizadas por Bendertand, quien reconoció la presencia de oligisto con alto contenido de hierro, además de algunas impurezas de manganeso, pirita parcialmente alterada, hematita y limonita (Cubas *et al.* 1998).

Entre los años 1854-1865, se han llevado a cabo la explotación de minerales de hierro en minas ubicadas en el Arroyo Apichapá al N de Caapucú, San Miguel (Hoja San J. Bautista) y Mburucasy, al E de Paso Pindó y su conversión industrial (elaboración de material bélico y materiales para construcción del ferrocarril) en la planta de la Rosada (situado a unos 20 Km al SE de Ybucuí). Desde entonces una

vez terminada la guerra de la Triple Alianza se ha abandonado la explotación de hierro y por lo tanto de minerales metálicos en el Paraguay (Cubas *et al.* 1998).

El óxido de hierro, como uno de los óxidos de metales de transición magnéticos más importantes, ha recibido una creciente atención debido a sus amplias aplicaciones, tales como medios de grabación magnética, catalizadores, pigmentos, sensores de gas, dispositivos ópticos y dispositivos electromagnéticos (Yogi & Varshney, 2014). El descubrimiento del magnetismo en la hematita (α - Fe_2O_3) ha atraído mucho interés, ya que es el óxido de hierro más estable en condiciones ambientales (Yogi; Varshney, 2014).

En este trabajo se utilizó la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) para caracterizar especies paramagnéticas presentes en las muestras de un mineral de Paraguay y comparar con otros minerales de MINEROPAR S.A. Esta

espectroscopía es una técnica no destructiva, que consiste en la absorción resonante de microondas por la muestra paramagnética colocada en un campo magnético (Vugman & Herbst, 2007).

La hematita (óxido férrico – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es un mineral de óxido de hierro conocido hace más tiempo y es muy abundante en rocas y suelos. Su color es rojo-sangre (del griego *haima* =sangre), si es en polvo, es negro o gris brillante, si es cristalina. La hematita es un importante pigmento y es el mayor constituyente de las informaciones de aleación de hierro (Cornell & Schwertmann, 2003).

La muestra de hematita natural fue retirada de la Mina Apichapá, localmente conocida como Mina López, cuyas coordenadas son 26°12'19.44" S y 57°12'30.09" O, ubicado en Caapucú, Paraguay (fue donada por el Departamento de Geología FACEN-UNA).

La hematita natural para comparación, (fue donada por MINEROPAR- Minerales de Paraná S.A.), y la hematita sintetizada fue preparada según Schwertmann & Cornell (1991).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos de Resonancia Paramagnética Electrónica fueron realizados en un espectrómetro JEOL (JES-PE-3X) operando en banda X (~ 9,5 GHz), del Laboratorio de Fluorescencia y Resonancia Paramagnética Electrónica (LAFLURPE) del Centro de Ciencias Exactas de la Universidad Estadual de Londrina. Las medidas con las muestras de hematita, fueron realizadas en forma de pequeños pedazos de aproximadamente 5 mm de largo y 2 mm de espesor.

Las muestras fueron medidas en tubos de cuarzo de 4 mm de diámetro, en las medidas a temperatura ambiente y en tubos de 3 mm de diámetro, en las medidas con variación de temperatura. Los experimentos con variación de temperatura fueron realizados con un controlador de temperatura variable (JES-VT-3A), que acoplado al espectrómetro de RPE, permite variar la temperatura desde 100 hasta 570 K.

Las medidas fueron realizadas a: temperatura ambiente ($T \sim 298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$). Para bajas tempe-

raturas ($T = 77 \text{ K} = -196^\circ\text{C}$), las muestras fueron insertadas en un tubo de cuarzo que a su vez fue introducido en un *dewar* con nitrógeno líquido.

Las medidas con variación de temperatura fueron realizados en la región entre 143-300 K (-130°C a 27°C), variándose la temperatura en intervalos de 10°C.

El marcador de campo magnético de MgO:Mn^{2+} fue mantenido en la cavidad del RPE y los datos fueron obtenidos simultáneamente con los de las muestras, para que posibles desplazamientos del campo magnético pudieran ser corregidos. El MgO:Mn^{2+} , proporcionado por la JEOL, presenta un espectro de RPE compuesto por seis líneas de resonancia, cuyo valor de g de la cuarta línea es igual a 1,981 y de la tercera línea es igual a 2,034, del espectro respectivamente.

Después de insertar el tubo con la muestra en la cavidad del espectrómetro, fue ajustado el barrido del campo magnético (B), el tiempo de barrido (t_b), la potencia (P), la frecuencia (ν), la modulación (M), la amplitud (A) y el tiempo de respuesta (R).

Los parámetros de los espectros de RPE fueron obtenidos utilizando el *software* Origin Pro 8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Señal de RPE a temperatura ambiente

El mineral Hematita posee un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente (Cornell & Schwertmann, 2003). Es por ese motivo que presenta señal de RPE.

En la figura 1 se muestran los espectros de RPE de las muestras de hematita de Paraguay (H1) y MINEROPAR (H2), a temperatura ambiente, los cuales presentan una línea característica de Fe^{3+} en $g \approx 2$, con ancho de línea respectivamente para la muestra de H1, $\Delta H_{pp} = 1819 \text{ Gauss}$ y la muestra de H2, $\Delta H_{pp} = 905 \text{ Gauss}$. En ambos espectros aparecen las seis líneas del ion Mn^{2+} del marcador del campo magnético (MgO: Mn^{2+}).

Una señal de RPE poco intensa aparece en la línea de H1 (figura 1) entre la tercera y cuarta línea del patrón de Mn^{2+} , con $g = 2,007 \pm 0,001$, y ancho de línea $\Delta H_{pp} = 27 \text{ Gauss}$. Otras señales de resonancia poco intensas aparecen en $g = 3,7 \pm 0,1$

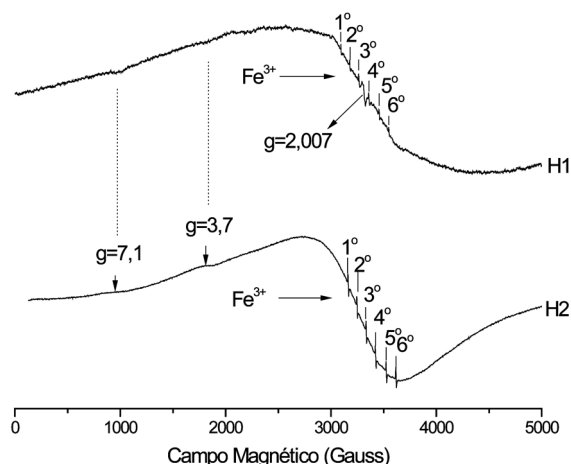


Figura 1- Espectro de RPE de las muestras de hematita de Paraguay (H1) y MINEROPAR (H2) a temperatura ambiente.

y $g = 7,1 \pm 0,1$.

Según Lombardi *et al.* (2006); Balena *et al.* (2011); Guskos *et al.* (2002) estas líneas de $g \approx 2$, se refieren a la dominante concentración de los iones de Fe^{3+} . Estos pueden ser atribuidos a los óxidos y oxihidróxidos de hierro trivalente, solos o combinados en la superficie.

La señal de resonancia en $g = 2,007 \pm 0,001$ se ha atribuido a un centro de E' . Este centro está relacionado con defectos paramagnéticos inducidos por la radiación natural en el cuarzo (Bensimon *et al.* 2000; PAN *et al.*, 2009; Stesmas *et al.*, 2008; Mukhopadhyay *et al.* 2005).

Las muestras H1 y H2 (figura 1) presentan líneas de RPE poco intensas en $g = 3,7$, que son atribuidos a presencia de Fe^{3+} en cuarzo (Siqueira *et al.* 2011).

En la figura 2, Bensimon *et al.* (2000) muestran los centros de defectos en: señal I en $g = 4$, atribuido a la especie Fe^{3+} en un entorno ortorrómbica; señal II en $g = 2$, muy amplio y es debido a los óxidos de hierro; señal III en $g = 2,007 \pm 0,001$ atribuido a un centro E' de defectos de radiación.

Sreekanth *et al.* (2006) atribuye el valor de resonancia de $g = 2,02$ a los iones de Fe^{3+} acoplados por interacción de intercambio. También, a partir de la variación de la temperatura se observa en sus espectros que la intensidad de las líneas disminuye al aumentar la temperatura, y los anchos de líneas se encuentran independientes de la temperatura.

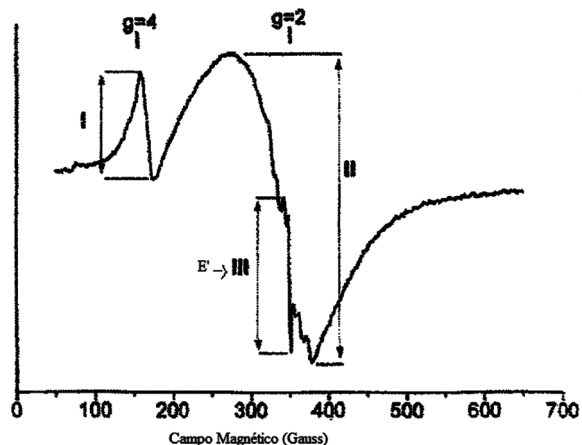


Figura 2- Espectro de RPE en banda X de arcilla cocida a temperatura ambiente. (Fuente: Bensimon, 2000).

Según Ardelean *et al.* (2001) las líneas de absorción en $g \approx 2,0$ se deben a la aislada Fe^{3+} en unas unidades estructurales ligeramente distorsionadas en muestras con bajo contenido de Fe_2O_3 .

La línea espectral de resonancia en $g \approx 7$ puede corresponder al ion Fe^{3+} en simetría octaédrica con distorsión tetragonal (Siqueira, 2008).

Señal de RPE en baja temperatura (77 K)

La figura 3 presenta una mezcla de señales de resonancia de las muestras de hematita de Paraguay (H1), hematita de MINEROPAR (H2) y hematita sintética (H3), obtenidas en baja temperatura (77 K). Estas presentan una línea característica de Fe^{3+} en $g \approx 2$. También la muestras (H1 y H2) presentan señal de resonancia poco intensas en $g = 2,011 \pm 0,001$ y $g = 2,012 \pm 0,001$ (entre la tercera y cuarta línea del patrón Mn^{2+}) respectivamente. Las seis líneas del patrón de Mn^{2+} también son mostrados en los espectros.

En la muestra H2 fueron encontrados valores de $g = 2,5$ y $g = 2,01$ (figura 3), que no fueron evidenciados en el espectro de H2 a temperatura ambiente (figura 1). Tal hecho se debe a la atenuación de la línea en $g \approx 2$ por la dominante concentración de los iones de Fe^{3+} atribuido a los hidróxidos y óxidos de hierro trivalente, solos o combinados en la superficie interna de las arcillas (Lombardi *et al.* 2006).

También son mostrados en H1 valores de $g =$

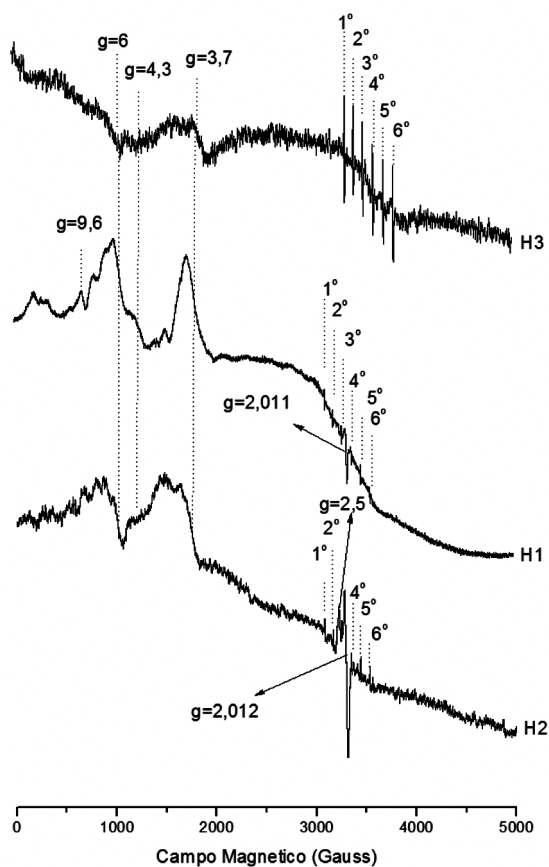


Figura 3. Espectro de RPE de las muestras de hematita de Paraguay (H1), MINEROPAR (H2) y hematita sintética (H3) a 77 K.

9,6, $g = 6$, $g = 4,3$, $g = 3,7$, en H2 valores de $g = 6$, $g = 4,3$ y $g = 3,7$ y en H3 valores de $g = 6$, $g = 4,3$ y $g = 3,7$ respectivamente (figura 3).

La señal poco intenso en $g \approx 4,3$, son atribuidos a iones de Fe^{3+} en simetría con distorsión rómbica (Siqueira *et al.* 2011).

Las líneas de RPE en $g = 4,3$, que aparecen en el espectro de algunas muestras de suelo, son atribuidas a la sustitución isomorfa de Al^{3+} por Fe^{3+} dentro de la estructura cristalina de los minerales (SILVA, 2001).

En las muestras de granos de tamaño entre 0,71-1,00 mm de color clara fue detectado una señal de RPE en $g \approx 6$, este fue atribuido al Fe^{3+} en simetría octaédrica con distorsión tetragonal (SIQUEIRA *et al.* 2011).

Las muestras H1 y H2 (figura 3) presentan líneas de RPE en $g = 3,7$ que son atribuidos a presencia de Fe^{3+} en cuarzo (Siqueira *et al.* 2011).

Las líneas de RPE en $g = 3,7$ y $g = 6$ que aparecen en la muestra H3 (figura 3) son debidas al recipiente térmico, ya que el mismo está hecha de cuarzo.

Según (figura 3) la línea en $g = 4,3$ se acompaña de la característica en $g = 9,6 \pm 0,1$ (H1) que tienen una evolución similar y tienen origen en el mismo entorno iónico. Debido a la anisotropía de la línea a $g \approx 9,7$ es mucho menos intensa y no se resuelve. Por lo tanto, los iones Fe^{3+} en los sitios de simetría rómbica parecen tener una importante contribución en la absorción, resultando en los espectros, líneas en $g \approx 4,3$. Hay un intervalo relativamente estrecho de la concentración de (mol% Fe_2O_3) donde estas unidades estructurales que implican iones Fe^{3+} se pueden revelar como configuraciones distintas e independientes (Ardelean *et al.* 2001).

Señal de RPE con disminución de temperatura de la muestra de hematita de Paraguay

En la figura 4 se muestran los espectros de RPE de las muestras de hematita de Paraguay con disminución de la temperatura, desde la temperatura ambiente hasta -130°C los cuales presentan una línea característica de Fe^{3+} en $g \approx 2$, todos los espectros poseen ancho de línea $\Delta H_{pp} > 1819$ Gauss.

La señal de resonancia intensa en $g \approx 2$ puede ser atribuido a la gran concentración de óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} (Balena *et al.* 2011).

La señal poco intensa en $g \approx 4,3$ (figura 4), son atribuidos a iones de Fe^{3+} con simetría con distorsión rómbica (Siqueira *et al.* 2011).

Es importante resaltar que entre los intervalos de -10°C a -20°C (253 K – 263 K) no es posible medir, no hay señal en el espectrómetro de RPE (figura 4). Esta falta de señal puede ser debido a que los espines se acoplan antiferromagnéticamente, como resultado los espines se cancelan con los pares, y así no hay ninguna diferencia de población de espines entre los niveles de energía. Este fenómeno es conocido como la transición magnética que sufre la muestra al pasar del estado débil ferromagnético

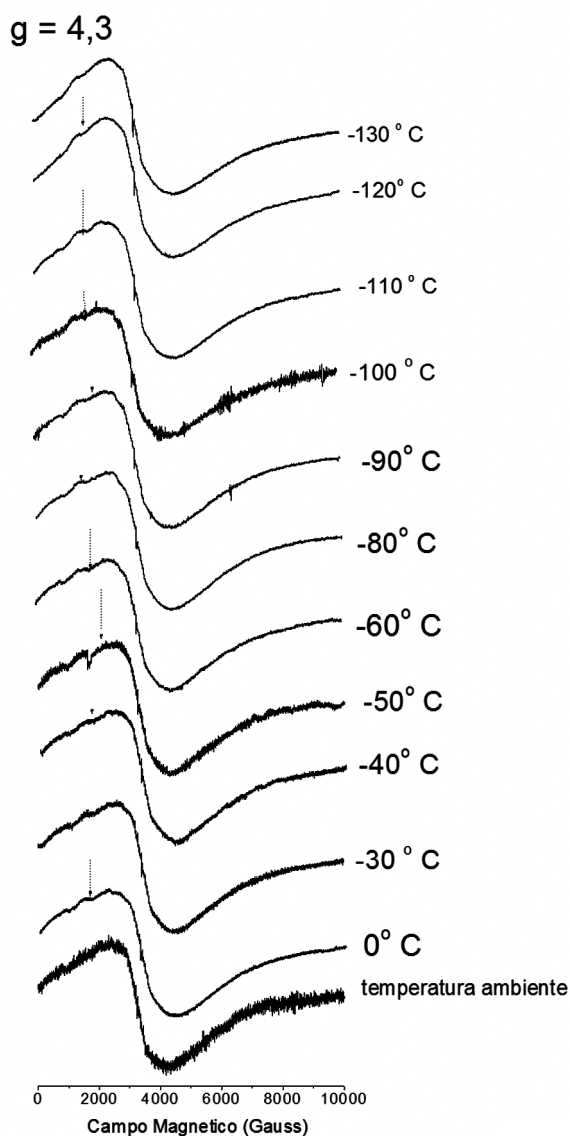


Figura 4. Espectro de RPE de las muestras de hematita de Paraguay con disminución de la temperatura.

al estado antiferromagnético llamado transición de Morin (Cornell & Schwertmann, 2003).

CONCLUSIÓN

Analizando la muestra del mineral hematita de Paraguay por RPE, ésta presenta líneas de absorción en $g \approx 2$ que fue atribuido a la gran concentración de óxidos de Fe^{3+} posiblemente Fe_2O_3 . La señal existente de RPE en temperatura ambiente fue atribuida

al efecto débil ferromagnético. El valor de $g = 2,007 \pm 0,001$ fue atribuido a un centro de defecto E' , inducido por la radiación natural en el cuarzo. El valor de $g = 3,7$ fue atribuido a la presencia de Fe^{3+} en el cuarzo. El valor de $g = 4,3$ fue atribuido a iones Fe^{3+} en simetría con distorsión rómbica.

La falta de señal de RPE en el intervalo de 253-263K se le atribuye a la transición de Morin que sufre la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

- Ardelean, I., Peteanu, M., Simon, V., Ciorcas & F., Ioncu, V. (2001). Structural investigation of $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$ glasses by EPR. *Journal of Materials Science Letters*, 20: 947-949.
- Balena. S.P., Messerschmidt, J., Tomazoni, J. C., Guimarães, E., Pereira, B. F., Ponzoni, F.J., Blum, W. E. H. & Mangrich, A. S. (2011) Use of Fe^{3+} Ion Probe to Study Intensively Weathered Soils utilizing Electron Paramagnetic Resonance and Optical Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(9): 1788-1794.
- Bensimon, Y., Deroide, B., Dijoux, F. & Martineau, M. (2000). Nature and thermal stability of paramagnetic defects in natural clay: a study by electron spin resonance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61: 1623-1632.
- Cornell, R. M. & Schwertmann. (2003). U. The Iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2nd Edition, Darmstadt: Wiley-VCH. 664pp.
- Cubas, N., Garcete, A., Meinhold, K. D., Figueredo, L., Benitez, J.C., González, M. E., Burgath, K. & Höhndorf, A. 1998. Mapa Geológico de la Republica de Paraguay. Hoja Villa Florida 5468. Texto Explicativo. Dirección de Recursos Minerales (MOPC). Instituto Federal de Geociencias y Recursos Naturales (BGR). Asunción, 1998, 74p. Disponible en: http://www.geologiadelparaguay.com.py/Villa_Florida.pdf. Acceso en: 10 jul. 2014.
- Guskos, N., Papadopoulos, G. J., Likodimos, V., Patapis, S., Yarmis, D., Przepiera, A., Maj-

- szczyk, J., Typek, J., Wabia, M., Aidinis, K. & Drazek, Z. (2002). Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. *Materials Research Bulletin*, 37: 1051-1061.
- Lombardi, K., Guimarães, J. L., Mangrich, A. S., Mattoso, N., Abbate, Schneider, W.H. & Wypych, F. (2002). Structural and Morphological Characterization of the PP-0559 Kaolinite from the Brazilian Amazon Region. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Brazil, 13(2): 270-275, 2002.
- Mukhopadhyay, S., Sushko, P. V., Mashkov, V. A. & Shluger, A.L. (2005). Spectroscopic features of dimer and dangling bond E' centres in amorphous silica. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17: 1311-1318.
- Pan, Y., Nilges, M. J. & Mashkovtsev, R. I. (2009). Radiation-induced defects in quartz: a multifrequency EPR study and DFT modelling of new peroxy radicals. *Mineralogical Magazine*, 77: 519-535.
- Schwertmann, U. & Cornell, R.M. (1991). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York. 137 pp.
- Silva, L. (2001). *Estruturas Químicas dos Ácidos Húmicos de Sedimentos de Mangue e o Nível de Poluição ambiental*. Dissertação (Mestrado em Inorgânica). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 66 pp.
- Siqueira, R. E. (2008). *Ressonância Paramagnética Eletrônica no estudo do solo da região de Araucária-PR*. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina. 84 pp.
- Siqueira, R. E., Andrade, M. M., Valezi, D. F., Carneiro, C. E. A., Pinese, J. P. P., Da Costa, A. C. S., Zaia, D. A. M., Ralisch, R., Pontuschka, W. M., Guedes, C. L. B., Di Mauro, E. (2011). EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. *Applied Clay Science*, 53: 42-47.
- Sreekanth Chakradhar, R. P., Yasoda, B., Lakshmana Rao, J., Gopal, N. O. (2006) Mixed alkali effect in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses containing Fe_2O_3 and EPR and optical absorption study. *Materials Research Bulletin*, 41: 1646-1656.
- Stesmans, A., Clémer, K. & Afanas'ev, V. V. (2008). Primary ^{29}Si hyperfine structure of E' centers in nm-sized silica: Probing the microscopic network structure. *Physical Review B, Condensed matter and materials physics*, 77(094130): 1-9.
- Vugman, N. V. & Herbst, M. H. (2007). *Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear: Introdução á Ressonância Paramagnética Eletrônica de onda contínua. Aplicações ao estudo de complexos de metais de transição*. Rio de Janeiro: Associação de usuarios de Ressonância Magnética Nuclear, 3: 91 pp.
- Yogi, A. & Varshney, D. (2014). Cu doping of hematite ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$): Effect on the structural and magnetic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. v. 21, p. 38-44.