

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOMAGNETITA EM ROCHAS
VULCÂNICAS ÁCIDAS DA BACIA DO PARANÁ**

Matheus Monteiro Bittencourt TF N°: 22/40

Orientador: Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

Coorientador: Prof. Dr. Augusto Nobre

Monografia de Trabalho de Formatura - 2022

São Paulo, 2022

AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial meus pais e irmãs pelo apoio e carinho de sempre durante minha vida. Muito Obrigado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade e coorientador Prof. Dr. Augusto Nobre pelos ensinamentos e suportes desenvolvidos na pesquisa.

A Prof. Dr.a Irene Raposo pela ajuda com as análises magnéticas.

Ao técnico Vasco pela ajuda com a separação magnética.

Aos meus amigos e colegas de curso, em especial ao Erílio, Fábio, Gabriel, Ivan, Nicóli, Pedro, Rodrigo, Thalita, Thaís Thiago pela parceria, trabalhos de campo e amizade.

A Universidade de São Paulo, em especial aos professores do instituto de geociências da USP (IGc), pelos anos de aprendizado.

RESUMO

Com o intuito de reconhecer e caracterizar os nanominerais magnéticos das rochas ácidas da Bacia do Paraná, detalhar aspectos macro, micro e, propriedades, estruturas e texturas das amostras de vidro vulcânico, o trabalho contou com a combinação de levantamento bibliográfico a respeito do tema proposto e a aplicação de técnicas de laboratório para a obtenção de dados que pudessem caracterizar o material.

As técnicas utilizadas foram: a cominuição e separação magnética do material, uso de microscopia óptica para descrição das amostras, difração de raios-X a fim de caracterizar a mineralogia, espectroscopia Raman, onde é possível estudar os nanocristais e análises magnéticas pelo uso das curvas de histerese.

Análises por difração de raios X (DRX) indicam que as amostras de rocha vitrofíricas são compostas por cerca de 70 por cento de vidro e minerais de plagioclásio (andesina), cristobalita, augita e magnetita.

Com relação às análises magnéticas, foram realizadas curvas de histerese e curvas com loop de remanência em três materiais para comparar as propriedades magnéticas e sua possível relação com a granulometria das diferentes amostras.

ABSTRACT

In order to recognize and characterize the magnetic nanominerals of the acidic rocks of the Paraná Basin, detail macro, micro and properties, structures and textures of the volcanic glass samples, the work was based on the combination of a bibliographic survey on the proposed theme. and the application of laboratory techniques to obtain data that could characterize the material.

The techniques used were: comminution and magnetic separation of the material, use of optical microscopy to describe the samples, X-ray diffraction in order to characterize the mineralogy, Raman spectroscopy, where it is possible to study the nanocrystals and magnetic analyzes using the curves of hysteresis.

X-ray diffraction (XRD) analyzes indicate that the vitrophyric rock samples are composed of about 70 percent glass and plagioclase (andesine), cristobalite, augite and magnetite minerals.

Regarding the magnetic analysis, hysteresis curves and curves with remanence loop were performed in three materials to compare the magnetic properties and their possible relationship with the granulometry of the different samples.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias levou a um crescimento acelerado na síntese de materiais em nanoescala. Esse interesse se deve ao fato de que certas propriedades dos materiais são fortemente dependentes de suas dimensões.

Minerais em escala nano apresentam diferenças significativas em suas propriedades físicas e químicas em comparação com seus análogos macrocristalinos, devido à sua grande superfície específica. Essas propriedades podem ser aplicáveis em nanociência e nanotecnologia.

Nanopartículas magnéticas têm despertado interesse, pois os fenômenos magnéticos que ocorrem nessa escala oferecem um potencial enorme para diversas aplicações em processos catalíticos, ferrofluidos, armazenamento de dados, biomedicina e biotecnologia, ressonância magnética e descontaminação ambiental.

O nanomagnetismo é o campo da física que estuda o comportamento magnético dos objetos em nanoescala (uma das dimensões da ordem de dezenas de nanômetros - $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Esta área de pesquisa envolve a pesquisa básica do magnetismo e a aplicação técnica de nanopartículas.

Com a diminuição do tamanho do grão, o número de domínios magnéticos diminui. Eventualmente, o grão torna-se tão pequeno que a energia necessária para fazer uma parede de domínio é maior do que a diminuição da energia magnetostática resultante da divisão do grão em dois domínios. Abaixo deste tamanho de partícula, não é energeticamente favorável para subdividir o grão em vários domínios. Em vez disso, ele conterá apenas um domínio. Esses grãos são referidos como grãos de domínio único (SD) e suas propriedades magnéticas são drasticamente diferentes dos grãos que apresentam multidomínios (MD) (Butler, 2004).

Nanomateriais magnéticos podem ter comportamento superparamagnético, onde a magnetização ocorre apenas na presença de um campo magnético externo e cessa quando o campo magnético externo é removido.

A magnetita, se comporta como um ímã natural e é conhecida desde a Grécia antiga. Nanocristais de magnetita encontram aplicações em diversas áreas, como em biomedicina, na imagem de ressonância magnética na função de agente de contraste para a formação da imagem, em tintas magnéticas, processos de descontaminação ambiental, carreadores de fármacos, estocagem de dados, entre outros. Essas nanopartículas possuem ampla gama de morfologias e aplicações tecnológicas e têm sido produzidas por diversas rotas de maneira sintética.

Os principais problemas associados ao uso de nanopartículas de magnetita sintética são sua alta suscetibilidade à oxidação quando expostas à atmosfera e sua tendência a se aglomerar quando não ancoradas a um substrato. Por outro lado, os nanolitos de magnetita de vidros vulcânicos são naturalmente revestidos por vidros vulcânicos, sendo estabilizados no interior das rochas. (Nobre e Andrade, 2022, Submetido).

Nanolitos de magnetita naturais encontrados em vidros vulcânicos têm sido estudados por conta de seu potencial para deflagrar erupções explosivas.

Pesquisas recentes sugerem que a cristalização de nanocristais em magmas pode afetar drasticamente a reologia dos magmas e influenciar os processos eruptivos. Di Genova et al. (2018) documentaram o efeito de nanocristais de magnetita que durante ascensão e descompressão do magma, desempenham controle sobre a viscosidade, que pode sofrer aumento de até duas ordens de grandeza.

A nanomagnetita usada em aplicações de alta tecnologia é sintética. O estudo de nanomateriais naturais abre um campo ainda pouco explorado de aplicações de materiais geológicos, pois há um enorme potencial na indústria de alta tecnologia.

2. METAS E OBJETIVOS

No presente projeto analisamos as propriedades magnéticas de nanocristais de magnetita natural contidos em vidros vulcânicos de rochas ácidas da região sul do Brasil. As rochas analisadas são provenientes de Timbé do Sul (SC), pertencentes ao vulcanismo mesozóico da Bacia do Paraná.

Foram realizados testes para definir o grau de liberação ideal da magnetita macrocristalina (bulk), para separá-la fisicamente do vidro vulcânico que contém a nanomagnetita. Após a retirada da magnetita bulk, foi analisado o campo magnético do vidro pulverizado contendo nanomagnetita. A presença de nanomagnetita foi determinada por espectroscopia Raman.

Esta pesquisa propõe a caracterização de nanomateriais naturais com a ideia de obter um vidro com nanocristais de magnetita.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1 Contexto geológico regional

A Província Magmática do Paraná, também conhecida como Grupo Serra Geral, abrange uma área em torno de 920.000 km², espessuras de 1,7 km e um volume próximo de 600.000 km³, sendo uma das maiores províncias continentais de basalto no mundo. (Frank et

al., 2009). Ela é formada em grande parte por basaltos (90 vol%), com 7 % de rochas intermediárias e 3% de rochas ácidas (Bellieni et al, 1984). As rochas ácidas cobrem uma área de 64.000 km², ocupando um volume de aproximadamente 15.000 km³.

Segundo Nardy et al. (2008); a província corresponde ao maior volume de rochas ácidas associadas a basaltos na Terra.

Esta província magmática foi formada durante o período Jurássico - Cretáceo, onde o magmatismo toleítico precedeu a abertura do Atlântico Sul na ruptura do supercontinente Gondwana. O magmatismo se estendeu pelo Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, concentrando cerca de 95% de sua área no continente americano e 5% na Namíbia (Polo, 2014).

A figura 1 mostra o mapa geológico simplificado da Província Magmática do Paraná mostrando a extensão dos depósitos de rochas ácidas na Bacia.



Figura 1: Mapa geológico simplificado da Província Magmática do Paraná mostrando a extensão das rochas ácidas. Fonte: Andrade et al, 2018.

Janasi et al. (2011); sugerem que o magmatismo teria se iniciado a $134,3 \pm 0,8$ Ma, considerando um período de ~ 3 Ma para a colocação dos magmas ácidos alto-Ti. Isso foi feito através de métodos de datação por U-Pb TIMS em zircão e baddeleíta.

3.2 Magmatismo ácido na PMP

Segundo Andrade et al. (2018); as rochas ácidas da Bacia do Paraná ocorrem em parte como rochas vitrofíricas com piroxênio, plagioclásio, magnetita rica em titânio e traços de apatita.

As rochas ácidas podem apresentar diversidade textural e litológica, zonas ricas em perlitas, camadas de púmices e de esferulitos (Polo, 2014).

A atividade magmática ácida pode se manifestar tanto através da efusão de lava, que pode formar fluxos de derrames vulcânicos e domos como através de erupções explosivas que produzem material piroclástico. O estilo eruptivo é condicionado pela viscosidade, que, por sua vez, é controlada pela temperatura, composição do magma, teor e tipo de voláteis. Polo et al. (2014); ressalta que o vulcanismo ácido da Bacia do Paraná gerou abundância de material piroclástico e derramamento de lava e domos vulcânicos.

De acordo com Simões et al. (2018); a origem de magmas ácidos na Bacia do Paraná se deve ao fracionamento de andesitos e basaltos provenientes do manto. As rochas ácidas e intermediárias da Bacia do Paraná são caracterizadas por altas temperaturas magmáticas (cerca de 1000 °C) e baixo teor de água (entre 1 e 2 %), o que impediu a formação de minerais hidratados.

Para rochas vulcânicas ácidas e intermediárias, Bellieni et al. (1984, 1986) e Piccirillo et al. (1986) observaram padrões geoquímicos e de distribuição semelhantes aos fluxos basálticos da Serra Geral e nomeou todas as rochas com teor de SiO₂ entre 64% e 72%, teor de TiO₂ entre 0,57% e 1,23% de Tipo Palmas, e, rochas entre 64-68% SiO₂ e 0,95-1,59% TiO₂ de Tipo Chapecó.

As rochas do tipo Palmas representam cerca de 80% do volume total de rochas ácidas e 2,5% do volume do magmatismo, apresentando volumes superiores ao tipo Chapecó que representa 0,5% do volume total (Nardy et al. 2008). As rochas do tipo Palmas são sobrepostas por rochas vulcânicas ácidas do tipo Chapecó (Nardy, 1995). O mapa da Figura 2 mostra a distribuição das rochas ácidas da província magmática do Paraná.

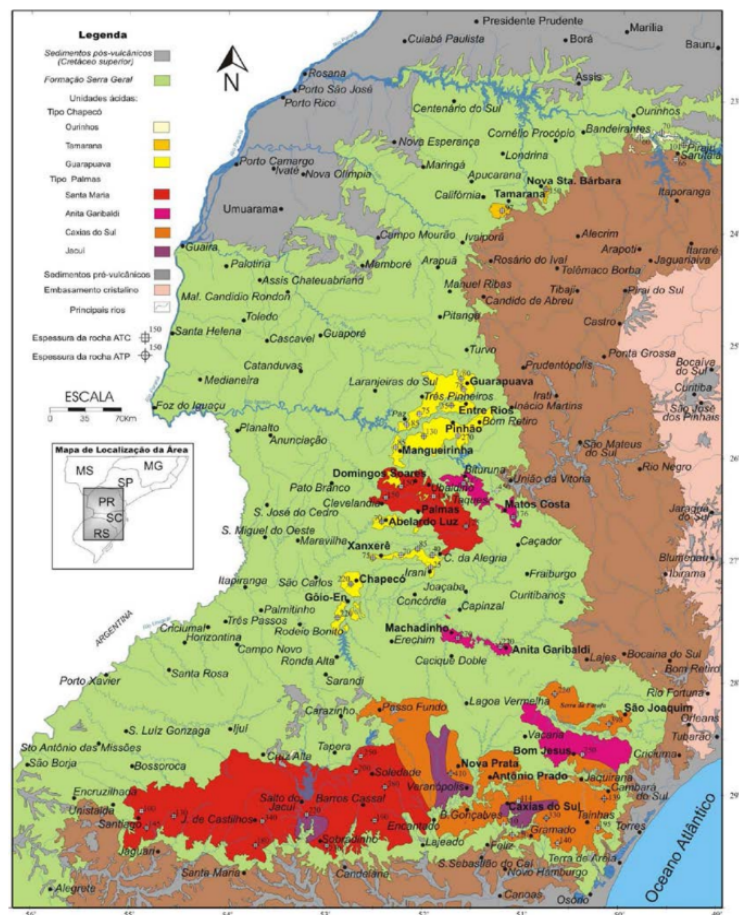


Figura 2: Mapa lito geoquímico das rochas ácidas da PMP. Fonte: Luchetti et al. (2005).

3.3 Vidros vulcânicos

O vidro vulcânico é um tipo de rocha ígnea extrusiva formada muito rapidamente quando a lava atinge a superfície, devido à grande diferença térmica quando em contato com o ar, a água ou materiais mais frios, não permitindo que minerais se cristalizem. Os vidros vulcânicos são normalmente encontrados em meio às rochas riolíticas e dacíticas, devido às elevadas viscosidades dos magmas silicosos, são metaestáveis e têm a capacidade de sofrer devitrificação.

A devitrificação se propaga através das fraturas onde o vidro é substituído por agregados finamente cristalinos.

O vidro é um material comumente encontrado em lavas e em rochas intrusivas hipabissais (sills e diques), possui estrutura amorfa. Sua composição química não é definida e depende da composição do magma.

Ocorre como material intersticial ou compoendo a maior porcentagem da rocha. Geralmente é maciço, pode apresentar estruturas de fluxo ou fraturas esféricas irregulares (textura perlítica), formadas por encolhimento durante o resfriamento.

Segundo Andrade et al. (2018) e Polo et al. (2017); a província magmática do Paraná abriga rochas com vidros preservados. Polo 2014 ressalta que esse material corresponde ao tipo Palmas, sendo encontrados nos subtipos Barros Cabral, Caxias do Sul e Santa Maria.

Esses subtipos são divididos em função da geoquímica.

Barros Cassal: subtipo composto pela sequência Gramado que apresenta rochas andesíticas- basálticas, andesíticas e dacíticas e pode chegar a 100 metros de espessura com intercalação de arenitos.(Polo et al, 2017). As rochas são compostas por piroxênio, augita e titanomagnetita em matriz vítrea com percentual de até 50 %. (Polo et al, 2014., 2017., 2018).

Caxias do Sul: segundo Polo 2014, esse subtipo é originado por fluxo de lava e lavas domo, possui composição dacítica em torno de 68 a 70 por cento de sílica e apresenta até 140 metros de espessura. Possuem composição de 10% de micro-fenocristais de labradorita, criptocristais de piroxênio e titanomagnetita em matriz vítrea de até 85 % ou devitrificada.

Santa Maria: de acordo com Polo e Janasi 2014, a formação Santa Maria representa o tipo mais jovem de vulcanismo do Tipo Palmas. Apresenta plagioclásios como labradorita e andesina e piroxênios de augita e pigeonita, além de minerais opacos de titanomagnetita. Possuem composição riolítica e são formados por lavas e lava domos chegando a uma espessura de até 400m.(Nardy, Machado, Oliveira, 2008).

3.4 Ciência dos materiais e geologia

De acordo com Nobre et al. (2022); a Quarta Revolução Industrial foi deflagrada no início do século 21, sendo caracterizada pela implementação de computação em nuvem, big data, robótica avançada, segurança digital e integração de sistemas, dentre outros sistemas.

Essa revolução depende de novos materiais de alto desempenho, com propriedades que não são atingíveis por materiais tradicionais como ligas metálicas, polímeros, compósitos e cerâmicas. Essas propriedades são fundamentais para troca de dados em alta velocidade, maior capacidade e eficiência na geração de energia, armazenamento e transporte, além de melhores níveis de resistência mecânica, elétrica e de desempenho eletrônico.

A geologia desempenha um papel importante na Quarta Revolução Industrial através do fornecimento de recursos minerais, energéticos e hídricos.

Um dos desafios da indústria de alta tecnologia é o alto custo de produção da maioria dos materiais de alto desempenho, que exige matérias-primas sintéticas de alta

pureza. Para facilitar o desenvolvimento e a produção econômica de materiais com novas propriedades, é importante integrar a indústria de matérias-primas ao setor de mineração e processamento de minério. As tecnologias facilitadoras da nova revolução industrial exigem integração entre os diferentes setores produtivos, com o objetivo de reduzir o desperdício e melhorar a relação custo-benefício (Nobre et al., 2022).

Províncias magmáticas, portadoras de vidros vulcânicos ácidos, como a Província do Paraná, possuem rochas com nanolitos de magnetita estabilizados há mais de cem milhões de anos. No entanto, até o momento as nanopartículas de magnetita natural permanecem com seu potencial tecnológico pouco explorado. (Nobre e Andrade, submetido).

É notável que os usos atuais de nanolitos de magnetita de vidro vulcânico para aplicações tecnológicas são fundamentalmente para usos de grandes massas de material com baixo processamento e pouca entrada no campo de alta tecnologia como controle de resíduos e inertização. Estudos de nanolitos de magnetita estão em alta devido à sua aplicação nas áreas de vulcanologia e petrologia experimental, mas o potencial para aplicações refinadas ainda está adormecido. Como os nanolitos de magnetita são encapsulados por vidros vulcânicos, eles são ancorados automaticamente, dando estabilidade, e revestidos, o que os protege da oxidação. Desta maneira, a nanomagnetita natural tem potencial para uso tecnológico, pois são naturalmente protegidas contra as maiores ameaças às nanopartículas de magnetita sintética. (Nobre e Andrade, submetido).

3.5 Nanólitos

Nas rochas silicáticas vítreas ocorrem cristais com dimensões na ordem de micrômetros de tamanho, sendo difícil sua caracterização por métodos convencionais, como petrografia, difratometria de raios X, microsonda e microscopia eletrônica de varredura.

Sharp et al. (1996); utilizaram microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar as distribuições de tamanho, composições e microestruturas de cristais em contidos em obsidiana no riolito de Ben Lomond da Zona Vulcânica de Taupo na Nova Zelândia. Os autores demonstram a existência de cristais sub micrométricos nos riolitos e o potencial da ferramenta de microscopia de transmissão para fornecer informações sobre a história de cristalização e resfriamento de rochas vulcânicas vítreas.

A nanociência é o campo de estudo que permeia as propriedades da matéria com dimensões em nanoescala. A nanotecnologia é uma série de procedimentos para manipular matéria nesta escala para produzir nanoestruturas funcionais.

A nanotecnologia está largamente presente em nosso dia a dia e vem ganhando respaldo à medida que técnicas de caracterização e identificação de novos nanomateriais surgem no mercado.

Um nanomaterial é qualquer material cujo tamanho seja limitado na faixa de 1-100 nm. Os nanomateriais podem ser definidos como substâncias cujas propriedades estão diretamente relacionadas ao seu tamanho.

Evidências sugerem que nanopartículas e nanominerais podem apresentar variações em suas propriedades em relação a partículas maiores. (Hocchela et al, 2008).

Para uma dada propriedade, as dimensões críticas de diferentes materiais podem ser diferentes. Além disso, as propriedades também podem depender da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas e nanopartículas em forma de bastão de um mesmo material podem apresentar propriedades diferentes. Novos materiais com novas propriedades e possibilidades de uso podem ser feitos através do controle do tamanho e da forma das partículas do material. Desta forma, podemos definir um nanomaterial como um material que possui pelo menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo de uma dimensão crítica capaz de alterar suas propriedades (Zarbin, 2007).

Segundo Hocchela et al. (2008); nanominerais e nanopartículas minerais são amplamente distribuídas em toda a atmosfera, oceanos, águas subterrâneas e superficiais, solos, na maioria dos organismos vivos e até mesmo dentro de proteínas como a ferritina. Sua ocorrência é mais limitada nas rochas da crosta e manto, mas eles podem influenciar processos profundos da Terra, como no caso da evolução reológica de magmas.

Todos os minerais passam por uma nanofase durante a sua nucleação. Na maioria dos casos, esta fase é transitória, mas quando a taxa de nucleação é alta em relação à taxa de crescimento, os nanominerais podem persistir. Nanofases minerais podem se formar sob condições bióticas, através de reações redox conduzidas por bactérias. Processos de intemperismo também podem gerar fases primárias ou secundárias de caráter nanométrico.

Além disso, esse material também pode ser gerado por processos mecânicos de moagem em terremotos e falhas na crosta terrestre. Fragmentos de rocha relacionados a falhas podem conter nanopartículas minerais de dimensões entre 10 e 20 nm, que podem influenciar o comportamento mecânico destas rochas (Hocchela et al, 2008).

3.6 Erupções vulcânicas e suas relações com os nanólitos

Segundo Di Genova et al. (2020); as erupções vulcânicas mais violentas da Terra são conhecidas como plinianas, liberam uma enorme quantidade de energia em um evento explosivo que pode ejetar cinzas e gás na estratosfera e ao longo de vários quilômetros em escalas de minutos a horas, ou dias. Essa liberação repentina de energia é causada pela

interação entre o magma uma fase volátil exsolvida, onde a viscosidade do magma desempenha um papel crítico.

A viscosidade descreve a resistência interna de um fluido ao fluxo. Um magma consiste em um líquido silicático fundido contendo gás dissolvido (principalmente H_2O , CO_2 e S) e quantidades variáveis de cristais. Se o magma possui viscosidade relativamente baixa, a maior parte das bolhas exsolvidas têm boa chance de escapar antes que o magma chegue à superfície, evitando um resultado explosivo. Quando temos baixo conteúdo de cristais, a viscosidade do magma é dominada pela química de fundido, e a pequena contribuição de cristal pode ser ignorada. Nesse caso, a viscosidade de um fundido silicático pode variar em ordens de magnitude dependendo da temperatura, composição química e teor de água.

A viscosidade geralmente aumenta para um magma ascendente natural à medida que ocorre a diminuição da temperatura do teor de água, que é exsolvida do fundido devido à descompressão. A perda de água também aumenta a temperatura liquidus e, à medida que mais cristais crescem, eles acabam por bloquear o sistema e o fluxo de magma, torna-se um fluxo não newtoniano. Ao mesmo tempo, há menos “melt” para hospedar os voláteis e esse processo acaba por fracionar para um teor de sílica mais alto, aumentando a viscosidade. A exsolução de gás aumenta a flutuabilidade do magma, reduzindo sua densidade e, levando a uma aceleração ascendente, que, por sua vez, induz mais descompressão e desgaseificação em um mecanismo de feedback descontrolado (Di Genova et al., 2020).

A fusão silicática é o componente fundamental do magma e sua viscosidade controla a mobilidade do magma (Hammer et al., 1999).

A viscosidade de um líquido silicático natural pode variar em várias ordens de grandeza em função da composição química (X), temperatura (T) e fugacidade de oxigênio ($f\text{O}_2$). Isso afeta drasticamente a dinâmica de transporte dos magmas e, portanto, seu comportamento eruptivo.

O teor de ferro e água afeta significativamente as propriedades físicas dos silicatos naturais fundidos e, portanto, os processos magmáticos e vulcânicos, pois causam alterações na fusão e mudanças de tamanho dos anéis dos tetraedros, alterando a viscosidade.

Os efeitos estruturais e físicos de nanólitos podem afetar o estilo eruptivo de vulcões.

Os resultados apresentados no estudo de Di Genova 2018, ampliaram a aplicação de espectroscopia Raman para investigações de nano-heterogeneidade em vidros sintéticos e naturais.

De acordo com Di Genova et al. (2018); o método foi aplicado para estudar o grau de nanolitização, ou seja, em que circunstâncias ocorre a formação desses nanominerais, o teor de H₂O e a oxidação do ferro, onde foi observado que o processo de formação de nanólitos não se restringe apenas a nanólitos de magnetita mas também aos de piroxênio e feldspato.

A formação de nanólitos se correlaciona com a intensidade observada das erupções que sugerem que as mudanças estruturais no fundido, causadas pela cristalização incipiente, desempenham um papel importante na definição do estilo eruptivo de magmas de viscosidade relativamente baixas.

3.7 Aplicações de nanólitos de magnetita

As propriedades magnéticas em nanoescala da magnetita (superparamagnetismo), possuem diversas aplicações ambientais, químicas e biológicas.

Nanopartículas de magnetita são incorporadas em fases de contaminantes ambientais, onde ocorre a remoção e separação de fases contaminadas por meio da adsorção (Honda et al., 1998; Ebner et al., 1999).

Também apresentam o poder de serem guiadas magneticamente para liberação de fármacos no corpo humano (Roger et al., 1999), agentes de vedação (Enzel et al., 1999), mecanismos de amortecimento e resfriamento em alto-falantes (Enzel et al., 1999), e agentes de contraste para ressonância magnética imagem (MRI) (Schütt, 2004).

Um emprego interessante das nanomagnetitas se encontra na separação de partículas suspensas, onde elas são utilizadas como método de coagulação nas estações de tratamento de água, formando flocos magneticamente ativos com sólidos em suspensão, bactérias e plâncton. (Kurinobu et al., 1999). As nanopartículas de magnetita presentes nestes flocos podem ser efetivamente recuperadas, separadas e reutilizadas. Tal emprego sustentável tem vantagens sobre resíduos de tratamento de água: diminuição da geração de lodo, redução dos custos de transporte e descarte de lodo e demandas de floculadores tradicionais.

Ferrofluidos são suspensões coloidais contendo nanopartículas de magnetita usadas em tomografia por ressonância magnética e carreadores de drogas.

A Tomografia por Ressonância Magnética (MRT) permite a visualização não invasiva de imagens do corpo humano, tecidos e órgãos (Schütt, 2004). As nanopartículas de magnetita (na forma de ferrofluido) são agentes de contraste.

Ferrofluidos contendo nanomagnetitas encapsuladas podem ser utilizados para entrega selecionada de fármacos em locais específicos do corpo, pois a magnetização

superparamagnética funciona de modo similar às proteínas do DNA que contém informações específicas para atingir as células. (Roger et al., 1999)

3.8 Magnetismo e propriedade dos materiais

3.8.1 Histórico

A observação de ímãs acompanha a humanidade por mais de três mil anos, uma vez que estes objetos foram observados antes do primeiro milênio aC.

Os primeiros registros conhecidos das propriedades do ímã foram feitos na Grécia. O filósofo grego Tales de Mileto, que viveu no século VI AC, considerava o ímã como possuidor de uma “alma” (Guimarães, 2005).

Os fenômenos magnéticos ganharam importância a partir do século XIX com a descoberta de sua correlação com a eletricidade. Em 1820, Hans Christian Oersted descobriu que uma corrente elétrica produzia um campo magnético e alterava o comportamento de uma agulha magnética. Este conceito de campo magnético permitiu que Carl Friedrich Gauss fizesse a primeira medida, em 1832, do campo magnético terrestre.

André Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético com a intensidade da corrente. Em 1831 Michael Faraday na Inglaterra e Joseph Henry descobriram que um campo variável poderia induzir uma corrente elétrica num circuito. Estes experimentos possibilitaram a James Clerk Maxwell propor a teoria moderna do eletromagnetismo, que une a eletricidade, o magnetismo e a ótica.

No final do século XIX, Pierre Curie mostrou que as propriedades magnéticas de uma dada substância sofrem transformações a certa temperatura, que ficou conhecida como ponto de Curie.

O século XX foi marcado pelo surgimento da mecânica quântica possibilitando assim o entendimento moderno do magnetismo.

3.8.2 Comportamento magnético

O magnetismo de um material está relacionado aos elétrons dos átomos, que possuem um momento magnético (μ_r). Na visão clássica, esse momento magnético surge do movimento em torno de seu próprio eixo e do núcleo. O spin do momento magnético do elétron é um fenômeno quântico. O valor neste momento é dado em função do magneton de Bohr (μ_B) (Duarte, 2005).

Existem dois tipos de magnetismo nos materiais: magnetismo induzido e magnetismo espontâneo. O magnetismo induzido só existe quando um campo magnético é aplicado. O magnetismo espontâneo, como o próprio nome sugere, ocorre naturalmente e

requer um campo magnético aplicado para existir, no caso o campo magnético terrestre. Dependendo da facilidade com que podem ser magnetizados e desmagnetizados, os materiais que exibem magnetismo espontâneo podem ser classificados como soft magnetic materials e hard magnetic materials.

Aqueles considerados soft são facilmente magnetizados e desmagnetizados. Como exemplo, podemos citar materiais como ferro silício e óxidos magnéticos (ferritas). Aqueles materiais considerados hard tornam-se magnetizados apenas quando submetidos a campos magnéticos muito altos. Uma vez magnetizados, são muito difíceis de desmagnetizar. Exemplos desses materiais são o alnico (uma liga de alumínio, níquel e cobre) e a ferrita de bário, que são usados como ímãs permanentes (Cullity, 2009).

3.8.3 Tipos de magnetização das rochas e comportamento dos materiais

Magnetização Induzida

Quando um material é colocado num campo magnético, ele pode adquirir uma magnetização na direção do campo que é perdida quando o material é removido do campo. Esse fenômeno é chamado de magnetização induzida ou polarização magnética, e resulta do alinhamento dos dipolos elementares dentro do material na direção do campo. Como resultado desse alinhamento, o material tem polos magnéticos distribuídos por toda a sua superfície que correspondem às extremidades dos dipolos (Butler, 2004).

Magnetização Remanente das rochas

A magnetização da rocha é chamada de magnetização remanente natural (MRN). A MRN pode ser composta por uma ou mais componentes que foram adquiridas de diferentes maneiras e em diferentes épocas.

A rocha adquire uma magnetização durante a sua formação, a qual é denominada de magnetização remanente primária (MRP) e pode adquirir magnetizações posteriores à sua formação, em decorrência de processos físicos e químicos. Estas magnetizações são denominadas de magnetizações remanentes secundárias (MRS).

Exemplos de MRPs são a magnetização termo-remanente (MTR) adquirida durante a formação das rochas ígneas e a magnetização remanente deposicional (MRD), adquirida durante a deposição dos sedimentos. Podemos citar como exemplo de MRS a magnetização remanente química (MRQ) adquirida durante a diagênese das rochas sedimentares ou através de processos de oxidação por intemperismo (Butler, 2004).

Diamagnetismo

O diamagnetismo corresponde a uma propriedade dos materiais com susceptibilidade magnética negativa (quando os momentos magnéticos se alinham na direção contrária do campo externo aplicado). É característico de materiais cujos átomos possuem orbitais completos. Os materiais apresentam comportamento diamagnético quando submetidos a um campo magnético, no entanto a magnetização desaparece quando o campo é retirado. A susceptibilidade diamagnética é adimensional, independe da temperatura e apresenta valores baixos. Um grande número de minerais silicáticos, bem como líquidos e gases dos poros das formações, são diamagnéticos, portanto exercem pouca influência sobre as propriedades magnéticas das rochas, a exemplo do mineral de quartzo. (Butler, 2004).

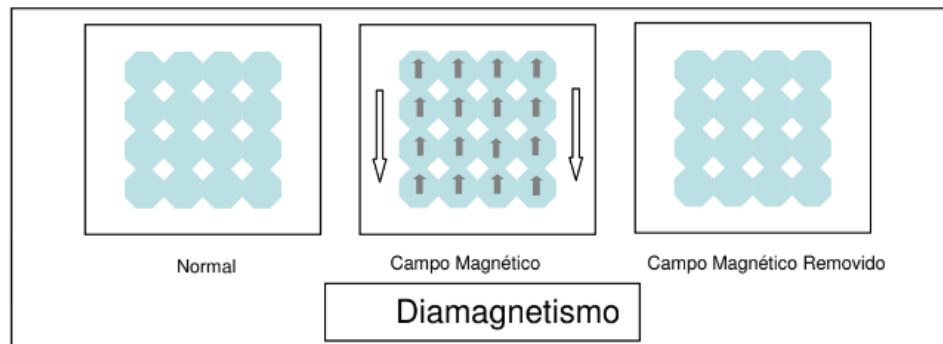


Figura 3: esquema exemplificando comportamento de materiais diamagnéticos. Fonte: Hannickel, 2011.

Paramagnetismo

O paramagnetismo ocorre em materiais com propriedades de susceptibilidade magnética baixa e positiva (quando os momentos magnéticos se alinham na mesma direção do campo externo aplicado), proporcional ao campo. É característico de materiais cujos átomos têm orbitais incompletos, com orientação caótica dos momentos magnéticos dos spins, que tendem a se orientar na direção do campo quando um campo magnético H é aplicado a esses materiais, ou seja, uma magnetização induzida. Muitos materiais são paramagnéticos à temperatura ambiente, alguns exemplos são as olivinas e piroxênios. (Butler, 2004).

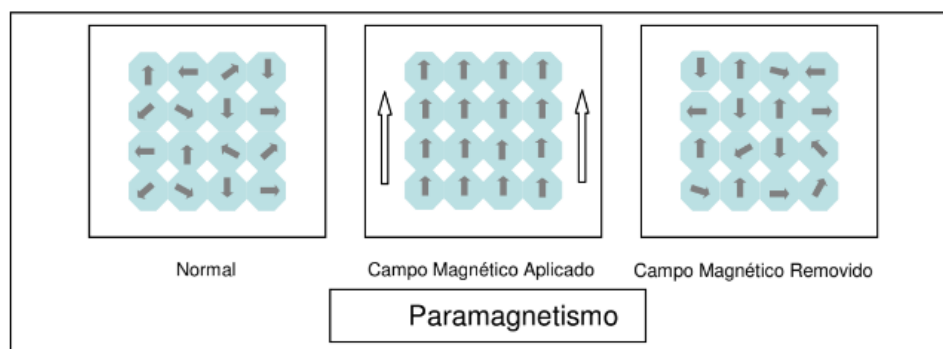


Figura 4: esquema exemplificando comportamento de materiais paramagnéticos. Fonte: Hannickel, 2011.

Ferromagnetismo

O ferromagnetismo ocorre em materiais que possuem propriedades em que os átomos ocupam posições próximas o suficiente para que a interação seja forte, essa interação de troca produz um campo molecular dentro do material, o qual alinha os momentos magnéticos atômicos e produz uma magnetização espontânea ou induzida pela forte interação com campos magnéticos externos. Materiais ferromagnéticos possuem a habilidade de reter a magnetização na ausência do campo externo, a essa propriedade dá-se o nome de magnetização remanente. Exemplos: ferro e níquel.

Dentre os materiais ferromagnéticos existem os antiferromagnéticos, cujos momentos alinham-se antiparalelamente. Exemplo: hematita. Existem ainda os ferrimagnéticos, cujos momentos alinham-se parcialmente de formas antiparalelas. Exemplos: magnetita, titanomagnetita, óxidos de ferro e pirrotita hexagonal. (Butler, 2004).

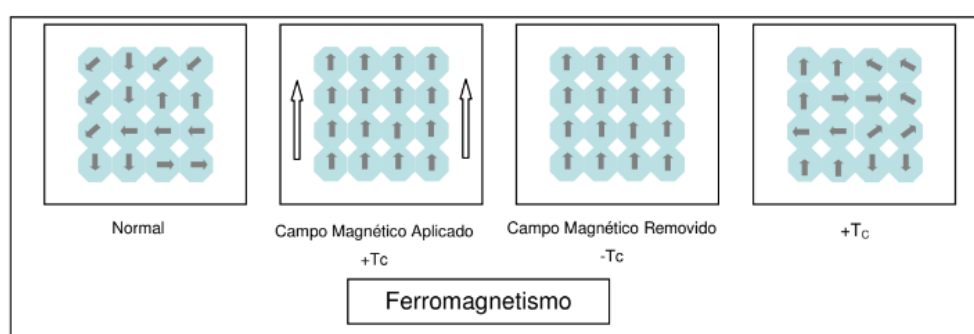


Figura 5: esquema exemplificando comportamento de materiais ferromagnéticos. Fonte: Hannickel, 2011.

3.8.4 Domínio magnético e superparamagnetismo

Sistemas compostos de nanopartículas apresentam escala reduzida, porém há grande variação de tamanho e formas, o que interfere diretamente nas propriedades individuais das partículas, além da interação entre elas. O campo magnético gerado por uma partícula poderá ser sentido por outras partículas suficientemente próximas, dessa forma, a contribuição de cada uma deve ser considerada para descrever de modo correto as propriedades observadas (Knobel, 2000).

O termo superparamagnetismo, usado pelo fato de sistemas em nanoescala apresentarem propriedades análogas à sistemas paramagnéticos, ou seja, os momentos magnéticos de cada partícula está orientado ao acaso, porém, na presença de um campo magnético externo, alinham-se na direção e sentido do campo aplicado (Camilo, 2006), diferenciando-se apenas pela magnitude desse momento, que neste caso é muito maior (Guimarães, 2009).

O momento magnético total da partícula depende da temperatura. A temperatura de bloqueio é a temperatura que separa o comportamento SPM do regime de bloqueio de um material. Abaixo da chamada temperatura de bloqueio, apresenta-se bloqueado, incapaz de oscilar livremente de uma direção à outra. Acima desta temperatura, o momento magnético pode-se alinhar com alguma direção cristalográfica e comportar-se como material paramagnético, porém, como paramagnético (Camilo, 2006).

3.8.5 Curva de histerese

Materiais ferromagnéticos são facilmente magnetizados. Quando um campo magnético forte (H) é aplicado, a magnetização que se aproxima do limite é chamada saturação. O ponto de saturação é o ponto em que a magnetização não tem mais efeito sobre o material. Quando a magnetização não retorna a esse valor original quando um campo magnético é aplicado e depois removido, o fenômeno é chamado de histerese (Ribeiro, 2000; Cullity, 2009).

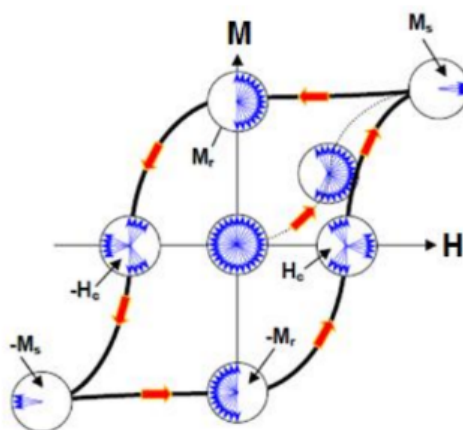


Figura 6: Curva de histerese magnética. Fonte: Knobel, 1992.

Do ponto de vista termodinâmico, pode-se dizer que a histerese representa as irreversibilidades do processo de magnetização e desmagnetização do material. A área interna da curva é proporcional à energia dissipada sob forma de calor (Cullity, 1972; Jiles, 1998).

Alguns parâmetros importantes podem ser obtidos desta curva como o campo coercivo (H_c), a magnetização remanente ou remanência (M_r) e a magnetização de saturação (M_s).

3.8.6 Magnetita e nanomagnetita

Nos materiais magnéticos, o principal efeito da dimensão nanométrica está no surgimento do superparamagnetismo (Bean e Livingston, 1959).

O magnetismo de nanopartículas ou nanomagnetismo é uma área que estuda as propriedades magnéticas e aplicações de objetos com dimensões na escala nanométrica, como partículas, nanofios, filmes finos e multicamadas, constituídos por ferro, cobalto, níquel, ligas e óxidos destes metais.

As propriedades dos materiais compostos por nanopartículas magnéticas são o resultado das propriedades intrínsecas do material e das interações entre as partículas (Kodama, 1999), pois quando as partículas estão suficientemente próximas, o campo magnético gerado por uma delas pode ser utilizado pela outra, assim, todas as suas interações devem ser consideradas para descrever adequadamente as propriedades observadas (Knobel, 2000).

A magnetita foi descrita pelo filósofo grego Tales em 600 aC. que identificou suas propriedades magnéticas, mas foi apenas na Idade Média que sua descrição mineralógica começou com a carta de Petrus Peregrinus em 1269 dC e mais tarde no Renascimento com a obra De Magnet de William Gilbert escrita em latim em 1600 dC. (Nobre e Andrade, 2022, submetido).

Uma das hipóteses mais aceitas do nome magnetita refere-se à região da Magnésia, na Tessália, região da Grécia referenciada por Wilhelm Karl von Haidinger em 1845. Gilbert estudou variedades de magnetita e verificou a existência de um importante campo magnético externo associado a elas, e, o fato de serem ímãs naturais a deu o nome de magnetita. (Nobre e Andrade, 2022, submetido).

A estrutura cristalina da magnetita e, conseqüentemente, o entendimento da origem de suas propriedades magnéticas começou em 1915 com os estudos de Bragg sobre os cristais do grupo espinélio. O magnetismo natural é responsável pela maioria dos usos tecnológicos e industriais da magnetita mineral e sintética. (Nobre e Andrade, submetido).

A magnetita é um óxido de ferro composto por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção de 1:2, e sua fórmula química é Fe_3O_4 , formando uma estrutura cristalina tipo espinélio invertido (Figura 7), em que parte dos íons Fe^{3+} ocupa sítios tetraédricos, enquanto os íons Fe^{2+} e parte de Fe^{3+} ocupam em sítios octaédricos.

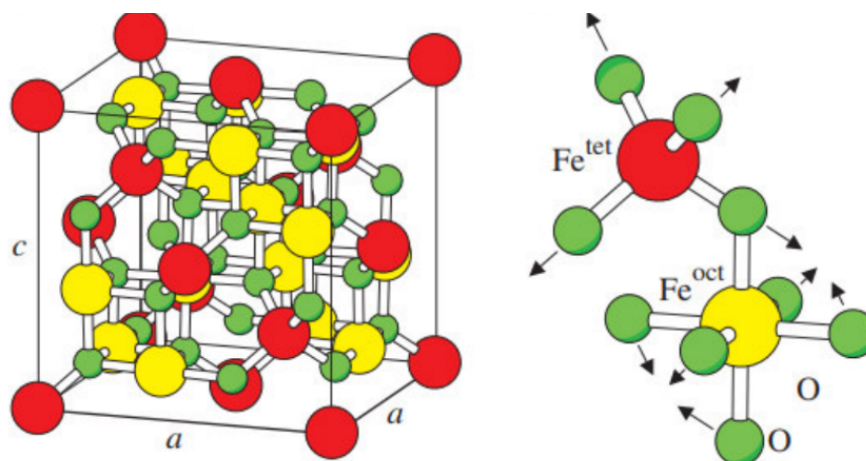


Figura 7: Estrutura cristalina da magnetita. Fonte: Sales, 2019.

A susceptibilidade magnética (χ , adimensional), é definida pela razão entre magnetização (M) e campo aplicado (H): $\chi = M/H$. Os cristais de magnetita apresentam

comportamento ferrimagnético, pois ao serem expostos a um campo magnético, são imantados fortemente.

Em nanoescala a magnetita apresenta comportamento superparamagnético e baixa coercividade, ou seja, as nanopartículas se alinham de modo aleatório quando não é aplicado nenhum campo magnético, mas quando um campo magnético é aplicado, elas se alinham de acordo com a orientação e após a remoção do campo, voltam a ter orientação aleatória. (Scapin et al, 2017).

O magnetismo é altamente dependente do volume, pois surge da interação coletiva de dipolos magnéticos atômicos. Se o tamanho do ferro ou ferromagneto for reduzido a um valor crítico (40 nm), o ímã se transfere de vários domínios para um único domínio com valores de suscetibilidade mais altos.

Com a diminuição do tamanho, as partículas magnéticas perdem seu momento magnético permanente em resposta a campos magnéticos externos, o que permite uma fácil separação e recuperação em campos magnéticos de baixo gradiente. Essas nanopartículas magnéticas podem ser usadas diretamente como adsorventes ou como materiais de núcleo em estruturas de nanopartículas, onde a superfície externa fornece a função desejada e o núcleo magnético realiza a separação magnética. (Deatsch e Evans, 2014).

3.8.7 Processos de síntese de nanomagnetita

Nos últimos anos o número de estudos que envolvem obtenção de nanopartículas magnéticas vem aumentando e são divididos basicamente entre dois tipos de síntese, metodologias químicas ou mecânicas. Ambas as abordagens são muito importantes para a indústria e tem seus benefícios e malefícios.

A metodologia química costuma permitir um controle do processo maior. Ela se dá em reações químicas utilizando precursores atômicos ou moleculares, e assim pode garantir nanopartículas com controle assertivo da composição química, forma, tamanho e distribuição de tamanho.

A metodologia mecânica é baseada em trabalhar em escala macro e através de processos físicos, quebrando as partículas até que elas cheguem em uma escala nanométrica.

Grande parte das rotas de sínteses que são utilizadas para obter nanopartículas de magnetita apresenta algum ponto negativo que normalmente é associado ao meio aquoso, através de Co precipitação ou metodologia hidrotérmica. As problemáticas associadas podem envolver índice elevado de aglomerados, retirada de surfactantes e controle entre a razão do Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Para ultrapassar os pontos levantados anteriormente, sínteses não aquosas vêm crescendo para produção de magnetita.

Algumas das rotas de síntese mais citadas para obtenção de nanopartículas magnéticas estão a metodologias de decomposição térmica, precursores poliméricos, método hidrotérmico e co-precipitação. Essas rotas são descritas como mais eficientes para controle de características como estabilidade, tamanho, forma e mono dispersividade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Localização das amostras

No presente projeto, 6 amostras foram utilizadas na obtenção de dados. São pertencentes a um afloramento na divisa dos Estados do Rio Grande do Sul com Santa Catarina, próximo à cidade de Timbé do Sul.

O afloramento foi identificado em corte de estrada da BR 285, que liga as cidades de São José dos Ausentes (RS) a Timbé do Sul (SC) (Figuras 8 e 9).

As rochas analisadas foram coletadas em trabalho de Angélica Koppe intitulado “Verificação do potencial de ativação alcalina de rochas vulcânicas ácidas: Um estudo de desempenho mecânico e caracterização do ligante”, (Koppe, 2021).



Figura 8: Localização do afloramento na rodovia BR 285 que liga Timbé do Sul a São José dos Ausentes.(Gestão Ambiental, 2020)



Figura 9: Afloramento onde foram coletadas as amostras do estudo. (Koppe, 2021)

4.2 Descrição macroscópica

Foram selecionadas 6 (seis) amostras (AK-1 à AK-6) de rochas vulcânicas ácidas de matriz vítrea (vitrófiros) da Bacia do Paraná (Figura 10). As amostras foram coletadas na cidade de Timbé do Sul, em Santa Catarina, onde ocorrem camadas de riolitos e dacitos sobrepostas aos basaltos.

Elas apresentam coloração escura, são maciças e afaníticas. Foram observados que as rochas de AK-1, AK-2 e AK-3 possuem composição e textura vítrea, enquanto as amostras AK-4, AK-5 e AK-6 encontram-se recristalizadas e devitrificadas.

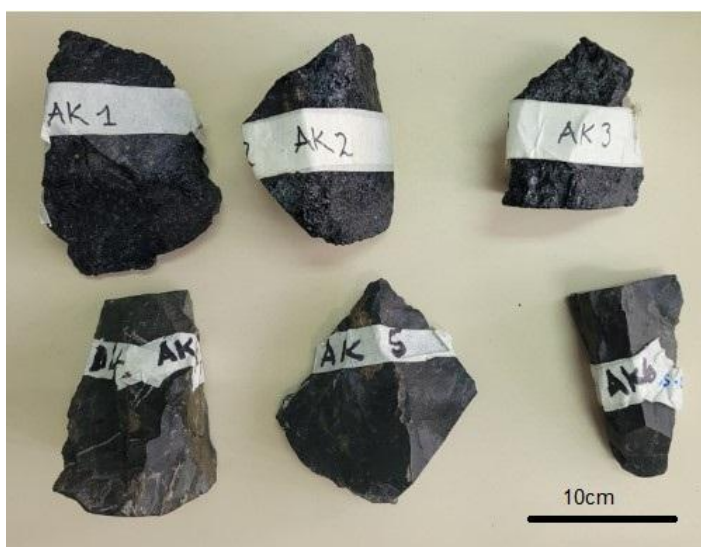


Figura 10: Amostras das rochas vulcânicas ácidas selecionadas. Fonte: do autor.

4.3 Cominuição e separação magnética do material

Foram selecionadas 2 (duas) amostras para separação de nanomagnetita, amostras AK3 e AK4. Essas amostras foram cominuídas na prensa hidráulica do Laboratório de tratamento de amostras do instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (Figura 11).



Figura 11: Prensa hidráulica do LTA - Igc - USP. Fonte: do autor.

Após a passagem pela prensa, as amostras foram cominuídas em almofariz de ágata (Figura 12) para serem separadas no peneiramento granulométrico.

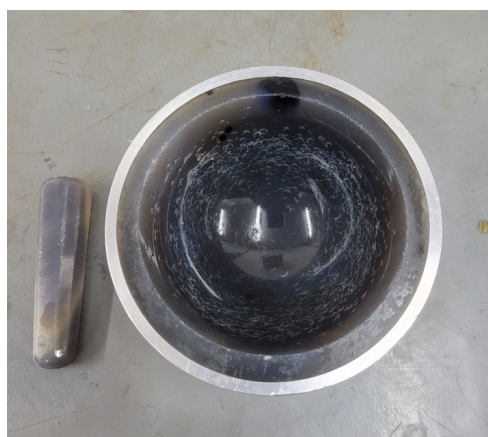


Figura 12: Almofariz de Ágata. Fonte: do autor.

As peneiras foram utilizadas para a obtenção de 7 frações granulométricas diferentes sendo elas: 0,5 mm; 0,297 mm; 0,250 mm; 0,180 mm; 0,106 mm; 0,075 mm e

menor que 0,075 mm como mostra a Figura 13. Elas também foram utilizadas a fim de peneirar o concentrado magnético de rejeito de mineração. São rejeitos dos carbonatitos de Cajati separados por imantação e, posteriormente, enviados para a planta de blendagem para ferro.

Obtidas as frações da amostra AK3 e da AK4, foi utilizado um ímã de neodímio N52, 20x10x2mm, 10 peças para realizar a separação magnética da magnetita bulk. Magnetita bulk é o termo aqui usado para indicar a magnetita com dimensões micrométricas ou maiores, ou seja, a magnetita com granulação mais grossa que a nanomagnetita.



Figura 13: Peneiras de separação granulométrica. Fonte: do autor.

4.4 Descrição por microscopia óptica

Foram confeccionadas 6 lâminas delgadas para análise em microscópio petrográfico de luz transmitida e luz refletida tipo Olympus modelo BX-40 (Figura 14) e Zeiss Axio Imager.A2m (Figura 14), pertencente ao Laboratório de Óptica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Para registro fotográfico das lâminas, minerais e feições de textura, foi utilizada câmera Axiocam MRC acoplada ao microscópio Zeiss Axio Imager.A2m. As imagens foram tratadas no programa Zeiss Axiovision SE64 Rel 4.9.1.

A análise permitiu caracterizar os aspectos texturais e assembléias mineralógicas de cada amostra.



Figura 14: Microscópio Olympus BX-40 e Microscópio Zeiss Axio Imager.A2m, respectivamente. Fonte: do autor

4.5 Difractometria de raios x

O método de difração de raios X (DRX) consiste na emissão de feixes de raios X que incidem sobre o conjunto de planos cristalinos, estes feixes ao passarem pelos planos cristalinos sofrem o fenômeno de difração, analisadas segundo a Lei de Bragg, que estabelece relação entre a difração e as distâncias interplanares da estrutura cristalina dos minerais. Cada mineral apresenta um comportamento característico de difração, sendo possível assim discriminar os minerais presentes na amostra.

Para essa análise selecionamos a amostra AK3 e fizemos o ensaio nas sete frações granulométricas citadas anteriormente.

A análise e interpretação foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do IGC-USP, utilizando o difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci. As condições instrumentais foram step scan mode, intervalo angular de 2 a 90° 2 θ , passo de 0,02 o , 2s/passos, radiação K α de cobre, voltagem 40 kV e corrente de 40mA, e detetor sensível à posição Lynxeye com abertura de 2.95°.

Os resultados quantitativos de todos os conjuntos de dados foram interpretados nos softwares Topas Brucker e no High Score Plus.

4.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento de ondas baseada no efeito de mesmo nome, que foi descoberto em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Tal efeito é caracterizado por uma alteração na frequência de uma parte da radiação incidente espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas. Foram feitas seções de Raman com Laser com 532 nm (verde) em equipamento Renishaw acoplado a microscópio Leica, com objetiva de 100x e aquisição de dados em 10 ciclos de 30 segundo,

no range número de onda de 200 a 4000 cm^{-1} no Instituto de Química da Universidade de São Paulo em lâminas da amostra AK3 para identificar os nanocristais de magnetita presentes na matriz vítrea, fazendo um perfil nas perlitas presentes na lâmina.

4.7 Análise de curvas de histerese magnética

Foram realizados ensaios de curvas de histerese magnética no laboratório de anisotropia magnética do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, onde foi analisada a fração mais grossa e a mais fina das três amostras: AK3, AK4 e concentrado magnético de rejeito de mineração.

Em uma segunda etapa de ensaios, novas curvas de histerese magnética foram feitas a fim de comparar 3 frações selecionadas separadas de maneira mais eficaz no separador magnético Frantz. Essa análise buscou identificar as diferentes propriedades magnéticas de cada amostra em diferentes frações granulométricas.

4.8 Dissolução em ácido clorídrico

Para os ensaios de dissolução seletiva em ácido, foram selecionados 3 (três) frações granulométricas 0,180 mm; 0,106 mm; e 0,075 mm da amostra AK3. Essas frações foram colocadas em ácido clorídrico concentrado 100 % por um período de 72h. Após, elas foram lavadas, filtradas e passaram por um processo de secagem com lâmpadas. (Figuras 15 e 16).

Esse procedimento, realizado no Laboratório de Separação e Preparação de materiais geológicos do núcleo Cpgeo, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, foi uma tentativa de separação por dissolução de magnetita bulk com o objetivo de obter o vidro pulverizado com nanocristais.



Figura 15: Dissolução em HCL e filtragem das amostras. Fonte: do autor.



Figura 16: Etapa de filtragem e secagem do material pulverizado. Fonte: do autor.

4.9 Separação magnética pelo método Frantz

O separador magnético isodinâmico Frantz é composto, de maneira simplificada, por uma calha vibratória com inclinações variáveis nos seus sentidos longitudinal e transversal,

localizada entre, e muito próxima a dois eletroímãs de corrente regulável, que definem a densidade de fluxo do campo magnético.

A separação dos minerais é feita em função do campo e da inclinação lateral da calha, e a velocidade de escoamento das partículas, da sua inclinação longitudinal, da intensidade da vibração e da quantidade de material alimentado no funil.

Foram selecionadas 6 amostras de granulometria 0,297 mm; 0,250 mm; 0,180 mm; 0,106 mm; 0,075 mm e menor que 0,075 mm para passagem no equipamento Frantz Isodynamic Magnetic Separator Model L-1 (Figura 17), pertencente ao Laboratório de Separação e Preparação de materiais geológicos do núcleo Cpgeo, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

As frações 0,180 mm; 0,106 mm; e 0,075 mm foram previamente atacadas por ácido clorídrico puro por um período de 72 horas a fim de dissolver cristais de magnetita bulk, como visto nos procedimentos acima.

Já as frações 0,297 mm; 0,250 mm e menor que 0,075 mm não sofreram alterações com a dissolução ácida.

O método foi utilizado de duas formas : inicialmente a canaleta do equipamento foi retirada. Após, colocamos o aparelho de maneira rotacionada num ângulo de 90 graus (Figura 17), onde um funil de papel foi adaptado. As amostras foram introduzidas no funil com o campo magnético do aparelho ligado, como mostra a Figura 17.

Posteriormente, o material coletado no copo abaixo do funil foi separado de maneira convencional pelo mesmo equipamento (Figura 18).

Esse método permitiu separar de maneira eficiente a magnetita do vidro pulverizado e os demais minerais não magnéticos (piroxênios e plagioclásios).

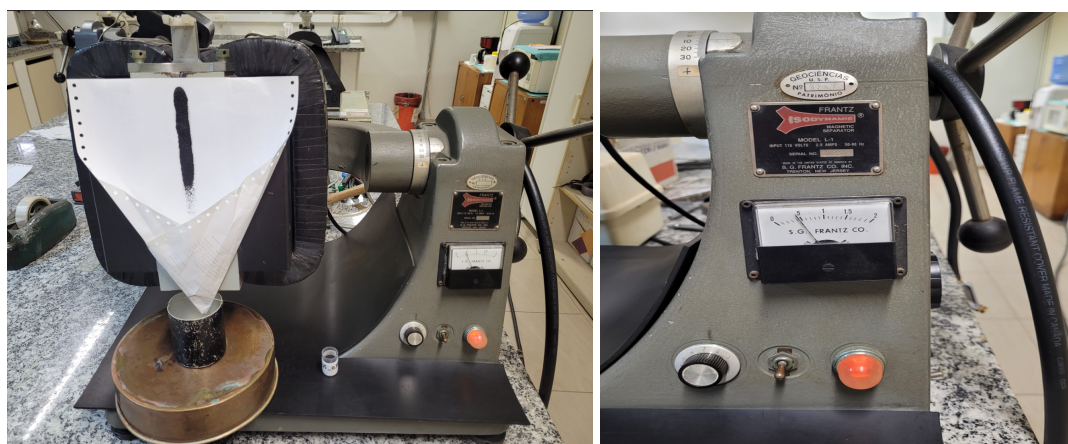


Figura 17: Separação magnética pelo Frantz adaptada. Fonte: do autor.

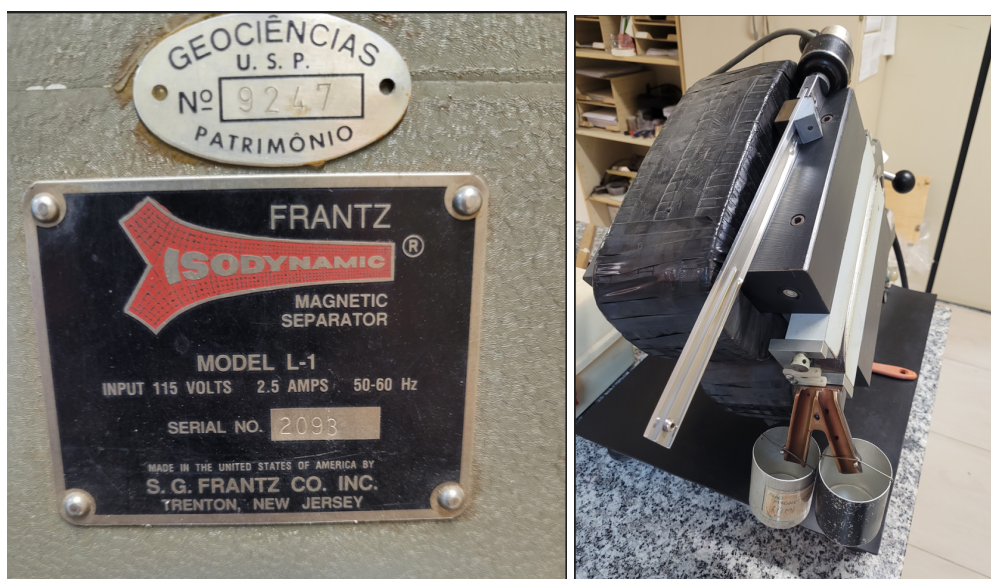


Figura 18: Separador isodinâmico magnético Frantz. Fonte: do autor.

4.10 Descrição por Lupa óptica

As amostras de pó de rocha separadas pelo método Frantz, 6 amostras de granulometria 0,297 mm; 0,250 mm; 0,180 mm; 0,106 mm; 0,075 mm e menor que 0,075 mm, descrito acima, foram fotografadas junto com as mesmas frações granulométricas antes da separação magnética.

Essa análise foi feita em lupa petrográfica de luz transmitida e luz refletida tipo Zeiss Stemi SV 11(Figura 19), pertencente ao Laboratório de petrografia sedimentar do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Para registro fotográfico das amostras, foi utilizado a câmera Leica MC 170 HD acoplada à lupa. As imagens foram tratadas no programa las.V4.9.

A análise permitiu realizar a comparação entre amostras anteriores e posteriores a separação magnética pelo método Frantz e avaliar a eficiência do mesmo.



Figura 19: Lupa petrográfica de luz transmitida e refletida modelo Zeiss Stemi SV 11. Fonte: do autor.

5. RESULTADOS OBTIDOS

O levantamento bibliográfico possibilitou melhor compreensão do material de estudo, passando por aspectos gerais de trabalhos anteriores a respeito de nanólitos, suas características, origens e aplicações e também, sobre aspectos geológicos regionais do local.

Ao utilizar o ímã de neodímio fica evidente que as rochas que possuem maior composição vítrea tiveram uma resposta mais intensa ao campo magnético que as amostras holocristalinas.

As sete frações foram totalmente atraídas pelo ímã.

A análise petrográfica revelou a presença dos minerais predominantes: plagioclásio, augita, opacos (possivelmente magnetita) e vidro, evidenciado ao microscópio como sendo a fase isotrópica.

Microscopicamente são observados dois conjuntos com muita similaridade : AK-1 a AK-3 e AK-4 a AK-6. O primeiro grupo possui composição e textura vítrea, onde predomina matriz vítrea (AK-1 a AK-3), e, o segundo, está cristalizada e devitrificada, predominando rochas microcristalinas (AK-2 a AK-6).

AK-1: a rocha apresenta matriz vítrea (90%), de coloração preta avermelhada onde é observada a passagem parcial da luz e fenocristais de piroxênio e plagioclásio imersos nessa matriz. A rocha é hipocristalina, apresenta porções vitrofíricas onde são observados cristais maiores de piroxênio e plagioclásio. Os cristais se encontram tanto isolados, dispersos na matriz quanto em agregados intercrescidos; os plagioclásios apresentam geminação albitica, são subédricos e possuem entre 0,2 e 0,7 mm nos cristais isolados e 0,1 a 0,6 mm nos agregados. Já os piroxênios estão “corroídos” e ocorrem em maior frequência nas porções de intercrescimento, são pleocróicos e possuem cor esverdeada e tamanho entre 0,2 e 0,3 mm nos isolados e 0,2 a 0,8 mm agregados.

A amostra possui cristais de magnetita geralmente com manchas de oxidação ao redor, subédricos com tamanho entre 0,1 e 0,3 mm, dispostos preferencialmente junto aos piroxênios e plagioclásios que se encontram em agregados.

Ao utilizar luz refletida e aumento de 10x é possível observar fraturas conchoidais, perlitas e microcristais que compõem a matriz.

Por fim, no aumento de 50x é possível observar alguns cristais de magnetita presentes na matriz vítrea (0,02 mm).

As figuras 20 e 21 ilustram as características descritas da amostra.

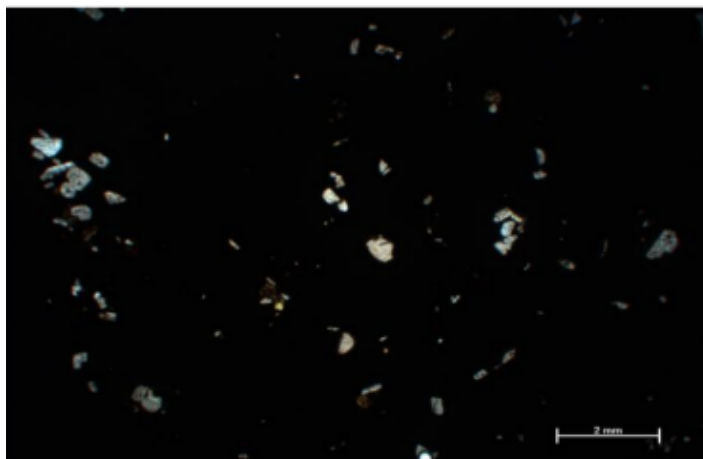


Figura 20: Lâmina AK-1 vista geral na lente 1.25 e nicóis descruzados. Fonte: do autor.



Figura 21: Lâmina AK-1 vista de estruturas perlíticas e matriz vítrea microcristalina na luz refletida na lente de 10x. Fonte: do autor.

AK-2: a rocha apresenta matriz vítrea (80%), de coloração preta avermelhada onde é observada a passagem parcial da luz e fenocristais de piroxênio e plagioclásio imersos nessa matriz. Em relação a AK-1, a matriz nessa amostra se encontra com um alto grau de oxidação. A rocha é hipocristalina e apresenta textura vitrofírica onde há porções porfíricas de piroxênio e plagioclásio intercrescidos. Os cristais se encontram tanto isolados quanto em agregados; o plagioclásio apresenta geminação albítica, é subédrico e possui entre 0,1 e 0,7 mm nos cristais isolados e 0,1 a 0,6 mm nos agregados minerais. Já os piroxênios estão mais “corroídos” e ocorrem em maior frequência nas porções de intercrescimento, são pleocróicos e possuem cor esverdeada e tamanho entre 0,1 e 0,4 mm nos isolados e 0,2 a 1 mm nos agregados.

A amostra também possui cristais de magnetita geralmente com oxidação ao redor, subédricos com tamanho entre 0,1 e 0,4 mm, dispostos preferencialmente em conjunto aos cristais de plagioclásio e piroxênio intercrescidos.

Ao utilizar luz refletida e aumento de 10x é possível observar fraturas conchoidais, por onde ocorrem a percolação de fluidos, perlitas e microcristais que compõem a matriz. Essa amostra apresenta uma quantidade menor de fraturas em relação a anterior.

Por fim, no aumento de 50x é possível observar alguns cristais de magnetita presentes na matriz vítrea (0,01 mm).

As figuras 22 e 23 ilustram as características descritas da amostra.

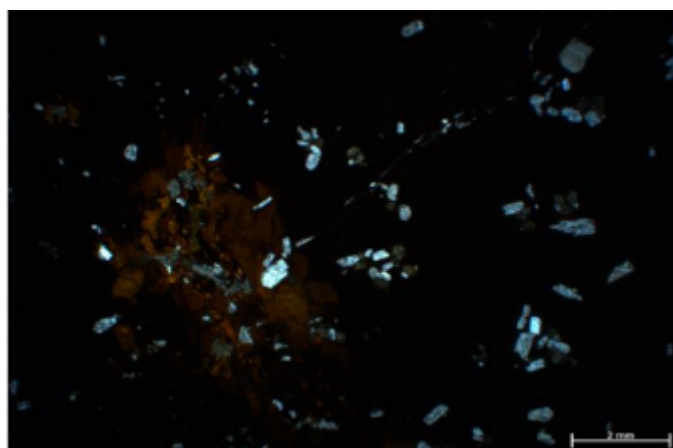


Figura 22: Lâmina AK-2 vista geral na lente 1.25 e nicóis descruzados, é observado uma mancha de oxidação.

Fonte: do autor.

AK-3: a rocha apresenta matriz vítrea (90%), de coloração preta avermelhada onde é observada a passagem parcial da luz e fenocristais de piroxênio e plagioclásio imersos nessa matriz. A rocha é hipocristalina e apresenta textura vitrofírica. Os cristais se encontram tanto isolados quanto em agregados intercrescidos; os plagioclásios apresentam geminação albítica, são subédricos e possuem entre 0,2 e 0,7 mm nos cristais isolados e 0,1 a 0,6 mm nos agregados minerais. Já os piroxênios estão mais “corroídos” e ocorrem em maior frequência nas porções que contém os piroxênios e plagioclásios juntos, são pleocróicos e possuem cor esverdeada e tamanho entre 0,2 e 0,3 mm nos isolados e 0,2 à 0,8 mm agregados.

A amostra também possui cristais de magnetita geralmente com oxidação ao redor, subédricos com tamanho entre 0,1 e 0,3 mm, dispostos preferencialmente próximos aos cristais intercrescidos.

Ao utilizar luz refletida e aumento de 10x é possível observar fraturas conchoidais, perlitas e microcristais que compõem a matriz.

Por fim, no aumento de 50x é possível observar alguns cristais de magnetita presentes na matriz vítrea (0,02 mm).

As figuras 23, 24 e 25 ilustram as características descritas da amostra.

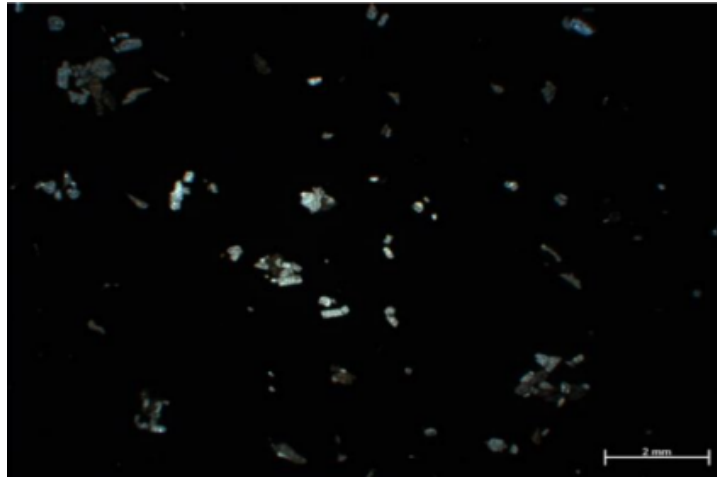


Figura 23: Lâmina AK-3 vista geral na lente 1.25 e nicóis descruzados. Fonte: do autor.



Figura 24: Lâmina AK-3 vista de estruturas perlíticas e matriz vítrea microcristalina na luz refletida na lente de 10x.



Figura 25: vista da lâmina AK-3 de estruturas perlíticas e matriz microcristalina em luz refletida e aumento de 20x.

AK-4: a rocha se apresenta totalmente cristalizada em contraste com o conjunto de amostras AK1 a AK3. Ela apresenta granulometria fina, inequigranular microcristalina e é composta predominantemente por ripas de plagioclásio e minerais máficos. A rocha apresenta uma textura intergranular holocristalina. Os cristais de plagioclásios apresentam geminação albítica, são subédricos e possuem entre 0,05 e 1 mm.

Já os minerais máficos (as magnetitas) possuem tamanho entre 0,01 e 0,05 mm e estão presentes em cerca de 40% da lâmina.

As figura 26 ilustra as características descritas da amostra.

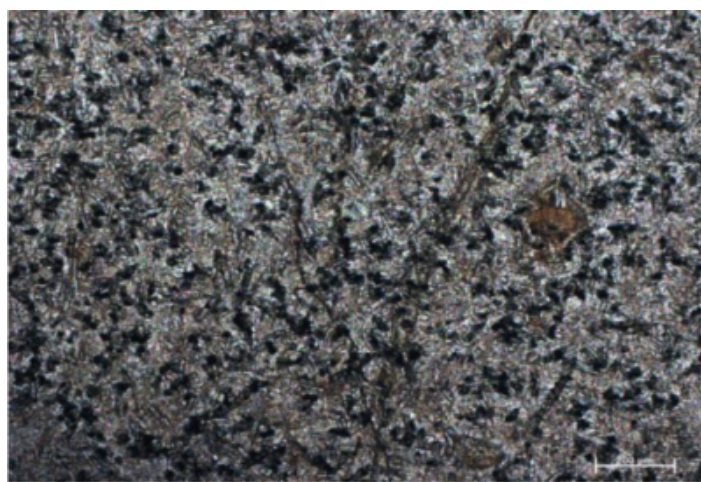


Figura 26: Lâmina AK-4 vista geral na lente 10x e nicóis descruzados, onde vemos uma rocha recristalizada, com textura intergranular, presença de ripas de plagioclásio e cristais de magnetita.

AK-5: em relação à AK-4, observam-se porções oxidadas, os cristais de plagioclásio e de magnetita estão bem alterados e corroídos. De resto, as demais características permanecem semelhantes a rocha anterior, sendo uma rocha com textura intergranular holocristalina onde os cristais de plagioclásio possuem orientação aleatória em meio a cristais de piroxênios e óxidos de ferro.

As figura 27 ilustra as características descritas da amostra.

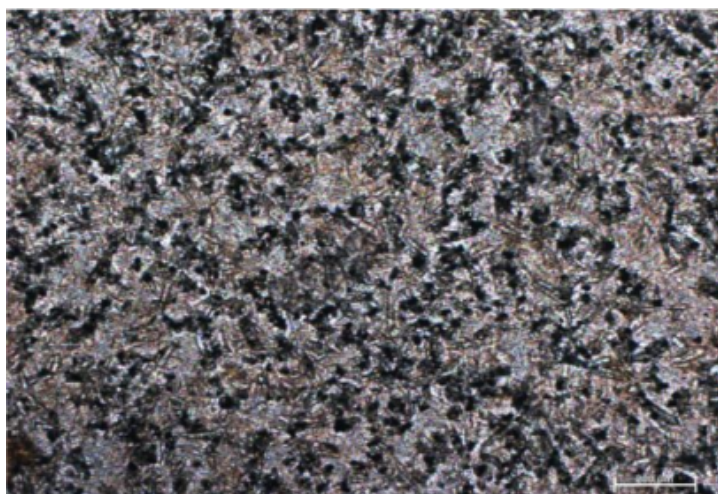


Figura 27: Lâmina AK-5 vista geral na lente 10x e nicóis descruzados, onde vemos uma rocha recristalizada, com textura intergranular, presença de ripas de plagioclásio e cristais de magnetita.

AK-6: em relação à AK-4 e AK-5, observam-se cristais de magnetita em menor proporção. A rocha apresenta uma granulação mais fina com cristais ocorrendo em tamanhos menores em relação às amostras anteriores. Os plagioclásios apresentam tamanho entre 0,02 e 0,03 mm em geral, e, as magnetitas, possuem da ordem de 0,01mm e ocorrem em 30% da lâmina. As demais características permanecem semelhantes a rocha anterior.

As figuras 28 ilustra as características descritas da amostra.

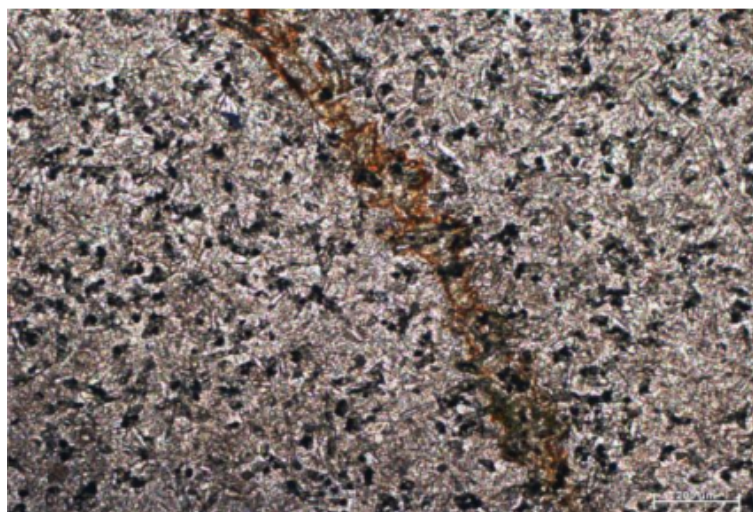


Figura 28: Lâmina AK-6 vista geral na lente 10x e nicóis descruzados, onde vemos uma rocha recristalizada, presença de ripas de plagioclásio e cristais de magnetita.

Os difratogramas de raios X são mostrados nas Figuras 29 a 34. Foi observado que a rocha é composta por cerca de 70% de vidro e minerais de plagioclásio (andesina), cristobalita augita e magnetita predominantemente.

Ao analisar os gráficos com as diferentes frações granulométricas podemos ver que em todos os casos o pico da magnetita está presente, o que nos mostra que o grau de liberação através do método de peneiramento e separação magnética por ímã de neodímio da amostra AK-3 não foi bem sucedido.

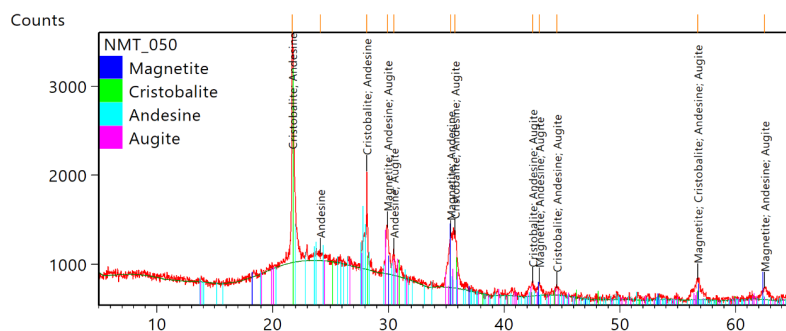


Figura 29: Difratoograma da amostra AK-3 na fração de 0,50 mm.

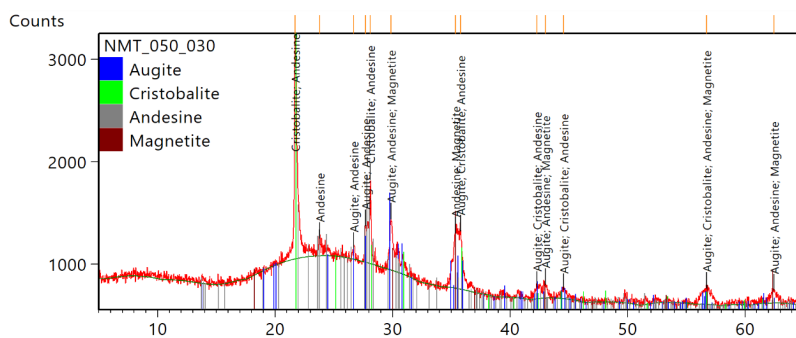


Figura 30: Difratoograma da amostra AK-3 na fração entre 0,50 mm e 0,30 mm.

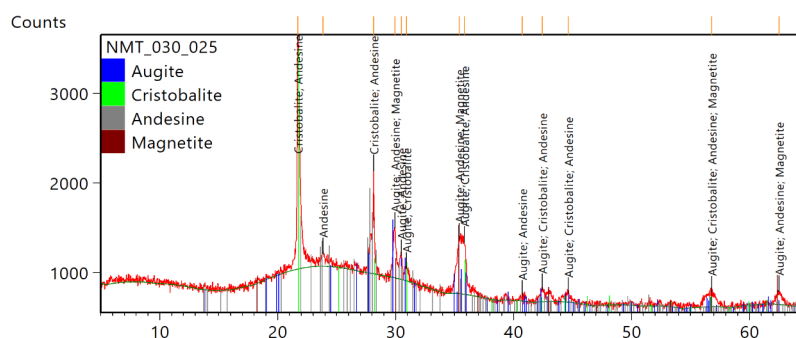


Figura 31: Difratoograma da amostra AK-3 na fração entre 0,30 mm e 0,25 mm.

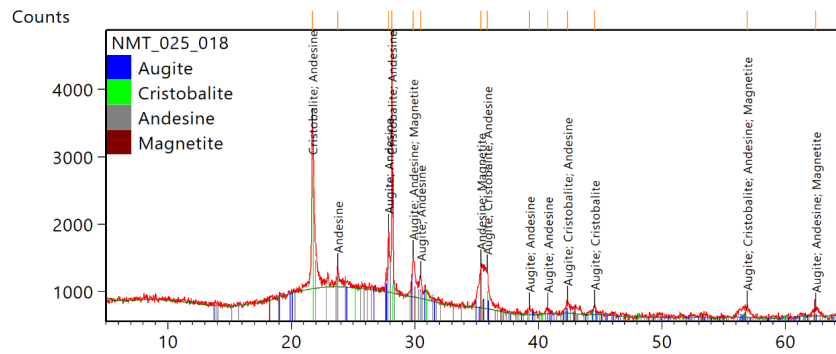


Figura 32: Difratoograma da amostra AK-3 na fração entre 0,25 mm e 0,18 mm.

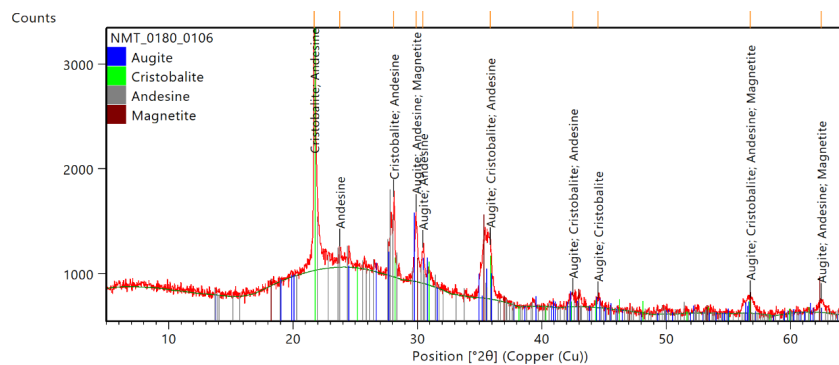


Figura 33: Difratoograma da amostra AK-3 na fração entre 0,180 mm e 0,106 mm.

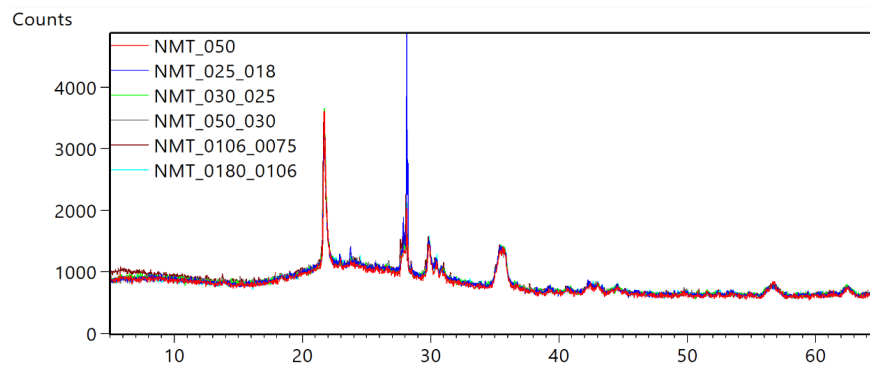


Figura 34: Difratoograma da amostra AK-3 sobrepostos.

Com relação às análises magnéticas, foram realizadas curvas de histerese e curvas com loop de remanência.

As frações mais grossas e as mais finas das três amostras: AK3, AK4 e concentrado magnético de rejeito de mineração foram selecionados para buscar diferentes comportamentos e possíveis padrões relacionados às diferentes frações granulométricas, materiais com propriedades magnéticas de cada amostra.

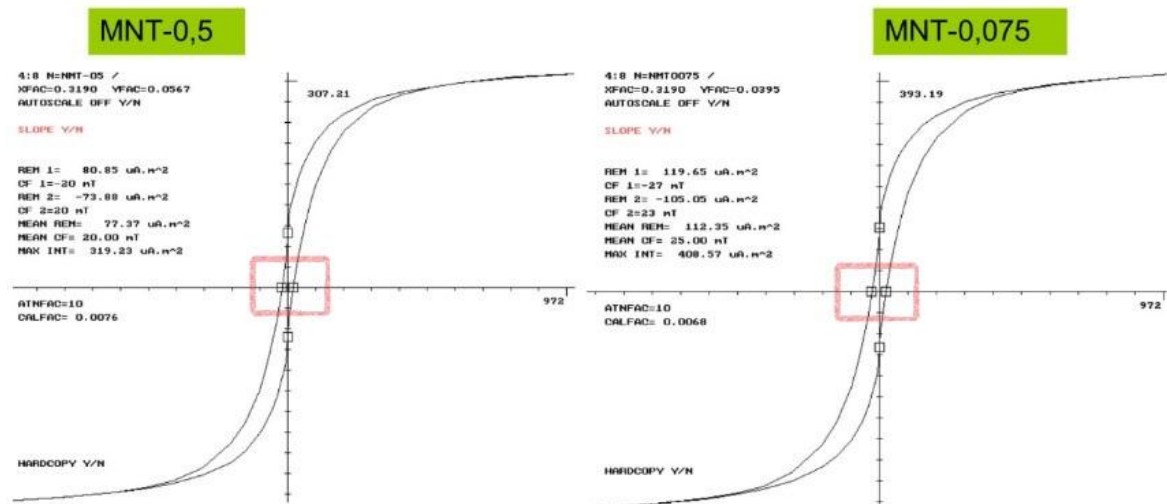


Figura 35: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,5 mm a esquerda e < 0,075 mm a direita. O retângulo define de maneira aproximada o achatamento das curvas formando a cintura de vespa.

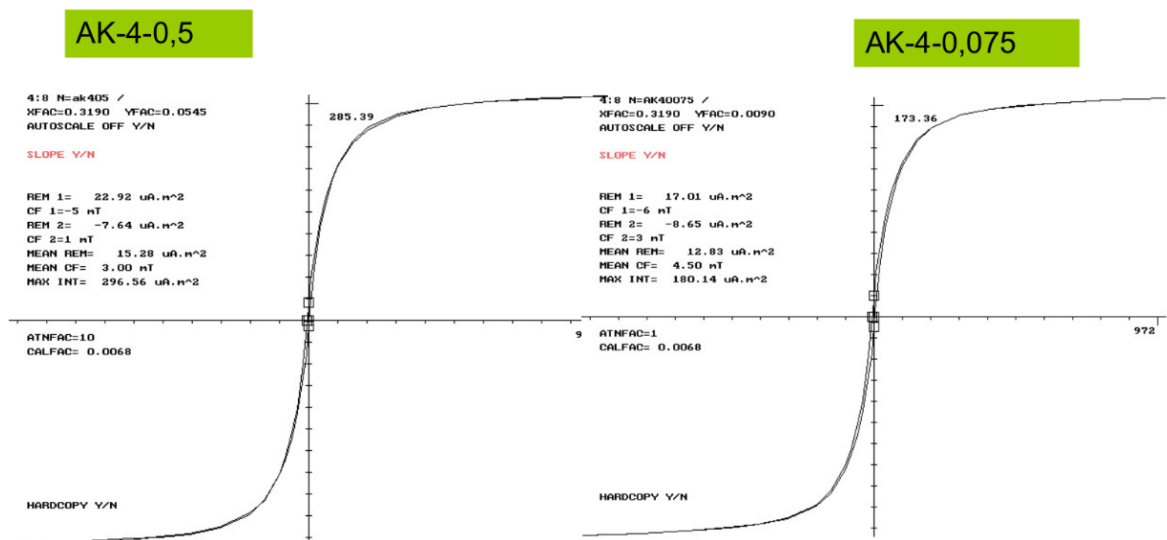


Figura 36: Curvas de histerese da amostra AK-4 em granulometria 0,5 mm a esquerda e < 0,075 mm a direita.

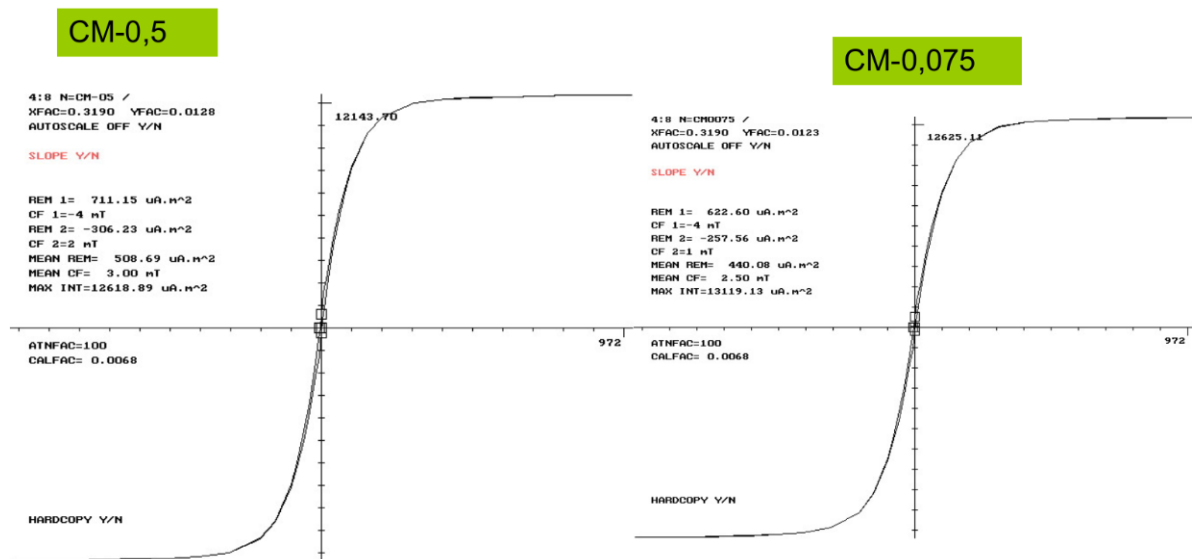


Figura 37: Curvas de histerese da amostra de concentrado magnético de rejeito de mineração em granulometria 0,5 mm a esquerda e 0,075 mm a direita.

É notável a presença de uma cintura de vespa nos dois gráficos da amostra AK-3 que indicam a presença de magnetita com diferentes forças coercivas (Figura 35). Também fica nítido que apesar do método ter sido aplicado em frações de 0,5 mm e frações de 0,075 mm para os três materiais, não houve uma relação aparente direta entre as propriedades magnéticas com as granulometrias pelo fato da semelhança entre os diagramas (Figuras 35 a 37), que mostra que a separação granulométrica não foi eficiente para retirada da magnetita bulk do sistema.

A espectroscopia Raman mostra os picos característicos da nanomagnetita como pode ser observado em torno de 665 cm⁻¹ (Figura 38) em análises realizadas na amostra AK-3.

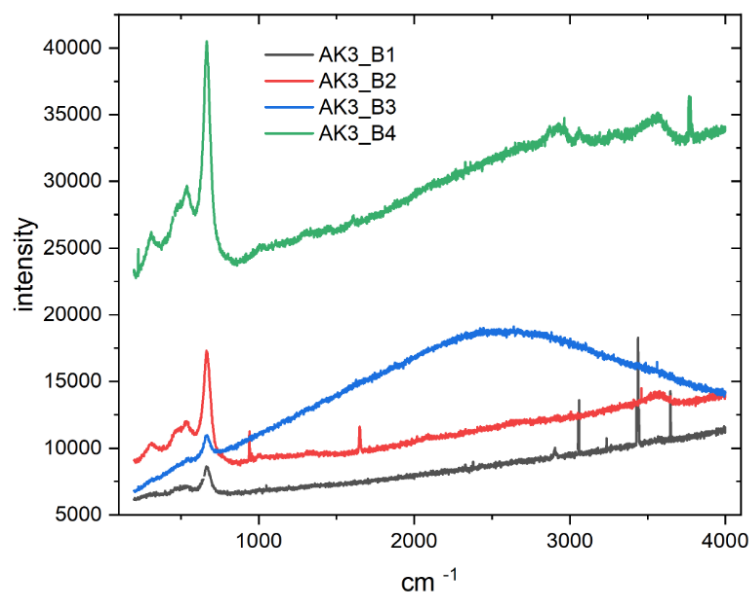


Figura 38: Gráfico de espectroscopia raman mostrando os picos das nanomagnetitas.

Em uma segunda rodada de análises foi utilizado o método por diluição por HCL, separação magnética isodinâmica Frantz de duas formas distintas, registro fotográfico na Lupa óptica a fim de ressaltar as diferenças após esses novos testes e realização de novas curvas de histerese magnética.

As 3 (três) frações granulométricas 0,180 mm; 0,106 mm; e 0,075 mm da amostra AK3 foram selecionadas por apresentarem um material mais homogêneo e em maior quantidade. Essas frações foram colocadas em ácido clorídrico concentrado 100 % por um período de 72h. Após, elas foram lavadas, filtradas e passaram por um processo de secagem com lâmpadas. Após o procedimento, elas foram comparadas com as frações originais e foi observado que o processo de dissolução por esse período não obteve alterações significativas na mineralogia dos pós da rocha.

Para a nova separação magnética foram selecionadas 6 amostras de granulometria 0,297 mm; 0,250 mm; 0,180 mm; 0,106 mm; 0,075 mm e menor que 0,075 mm para passagem no equipamento Frantz. As frações 0,180 mm; 0,106 mm; e 0,075 mm foram previamente atacadas por ácido clorídrico puro por um período de 72 horas a fim de dissolver cristais de magnetita bulk, como visto nos procedimentos acima.

Já as frações 0,297 mm; 0,250 mm e menor que 0,075 mm não sofreram com a dissolução ácida. Essa nova separação se mostrou muito mais eficaz que a separação por ímã de neodímio, pois obtivemos em todas as frações materiais que não foram atraídos pelo ímã de neodímio após a separação realizada pelo Frantz que é descrita no item de materiais e métodos.

Os resultados dessa nova separação podem ser melhor observados nas fotografias realizadas em lupa óptica a seguir:

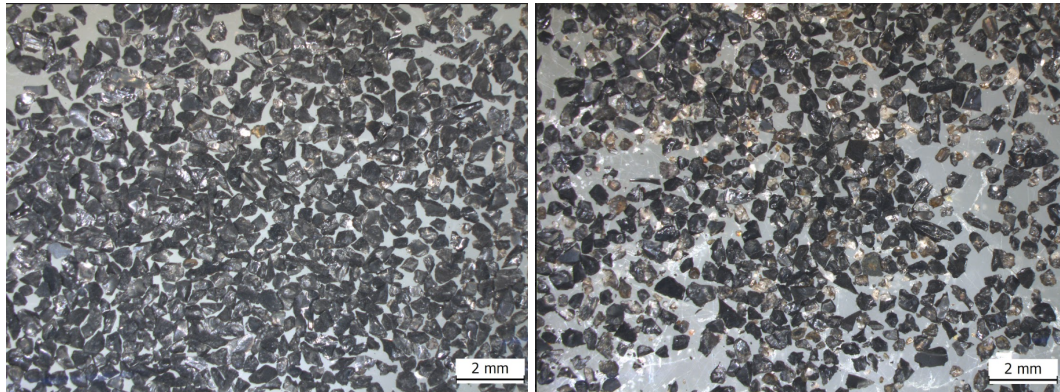


Figura 39: imagens da lupa óptica da amostra AK-3 de granulometria 0,297mm sem separação pelo método Frantz à esquerda e com o Frantz à direita.

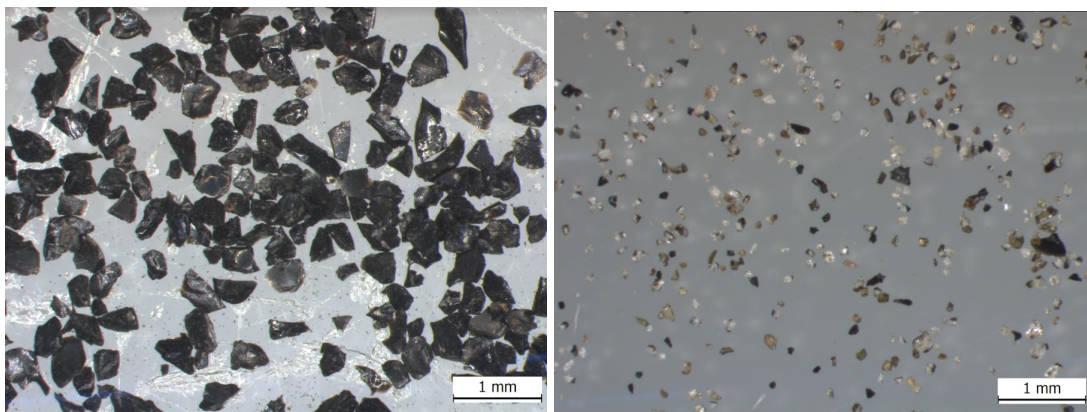


Figura 40: imagens da lupa óptica da amostra AK-3 de granulometria 0,250mm sem separação pelo método Frantz à esquerda e com o Frantz à direita.

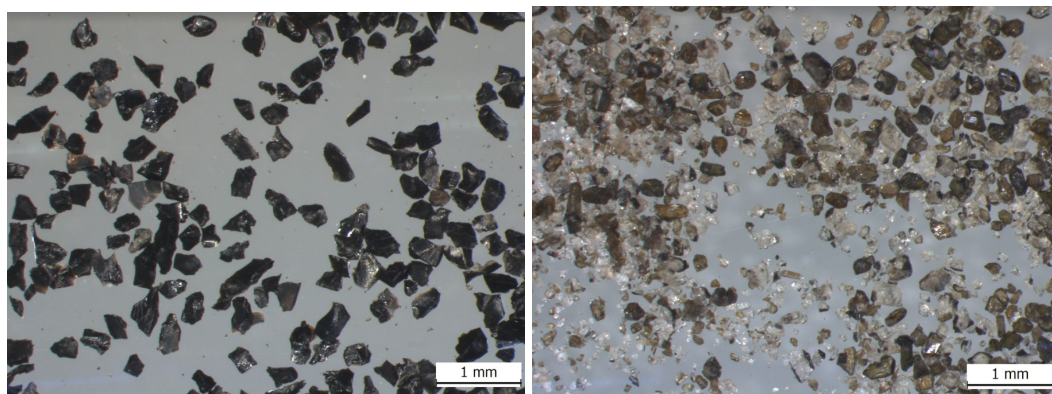


Figura 41: imagens da lupa óptica da amostra AK-3 de granulometria 0,18mm sem separação pelo método Frantz à esquerda e com o Frantz à direita.

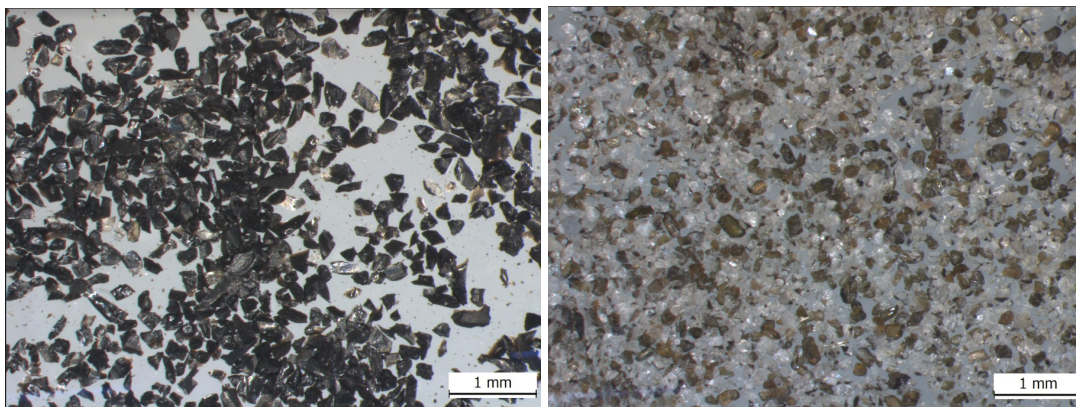


Figura 42: imagens da lupa óptica da amostra AK-3 de granulometria 0,106mm sem separação pelo método Frantz à esquerda e com o Frantz à direita.

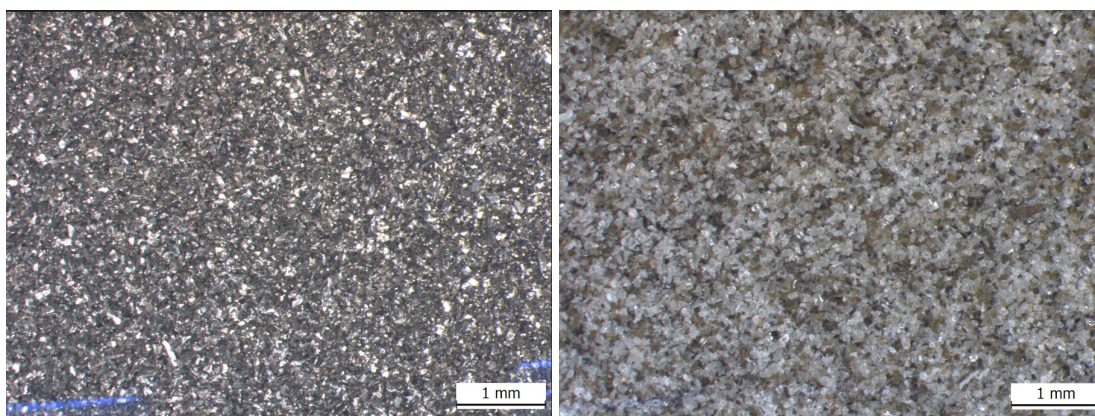


Figura 43: imagens da lupa óptica da amostra AK-3 de granulometria 0,075mm sem separação pelo método Frantz à esquerda e com o Frantz à direita.

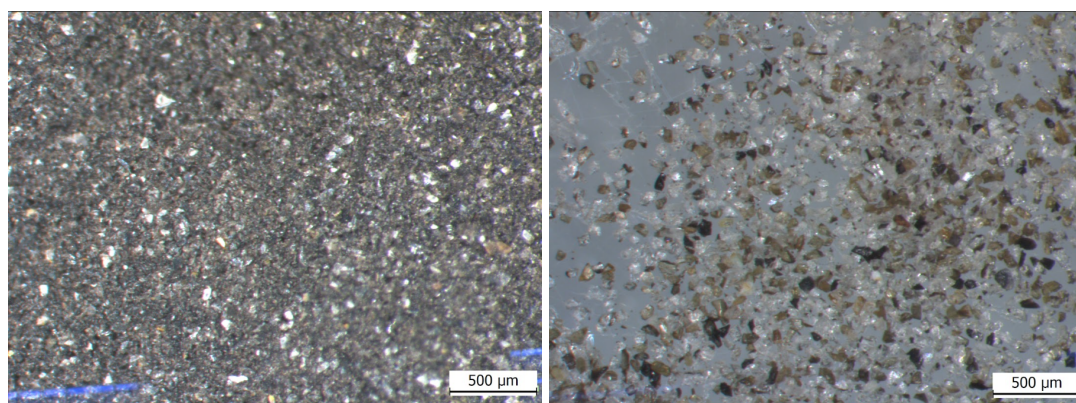


Figura 44: imagens da lupa óptica da amostra AK-3 de granulometria <0,075mm sem separação pelo método Frantz à esquerda e com o Frantz à direita.

Ao observar as imagens das figuras 39 a 44, temos na esquerda os pós de rocha originais, ou seja, os que não passaram pela nova separação magnética pelo método Frantz

das 2 formas realizadas. É possível observar a enorme quantidade de minerais opacos em todas as frações granulométricas.

Após a separação (fotos à direita), temos uma quantidade de opacos menor, restando piroxênio e plagioclásio e os cristais de vidro, mostrando que esse novo método se mostrou mais eficiente na retirada de magnetita bulk do sistema em quase todas as frações.

Isso também se reflete nas curvas de histerese realizadas com as frações selecionadas da rocha AK-3 nos materiais após a separação, como mostram as curvas de histerese (figuras 45 a 50).

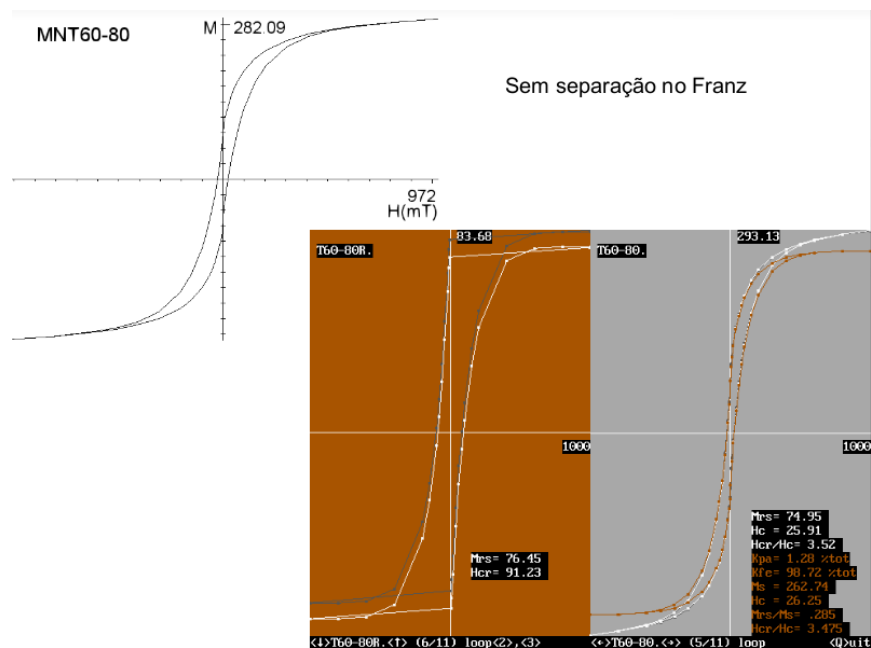


Figura 45: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,180 mm sem separação magnética pelo Franz.

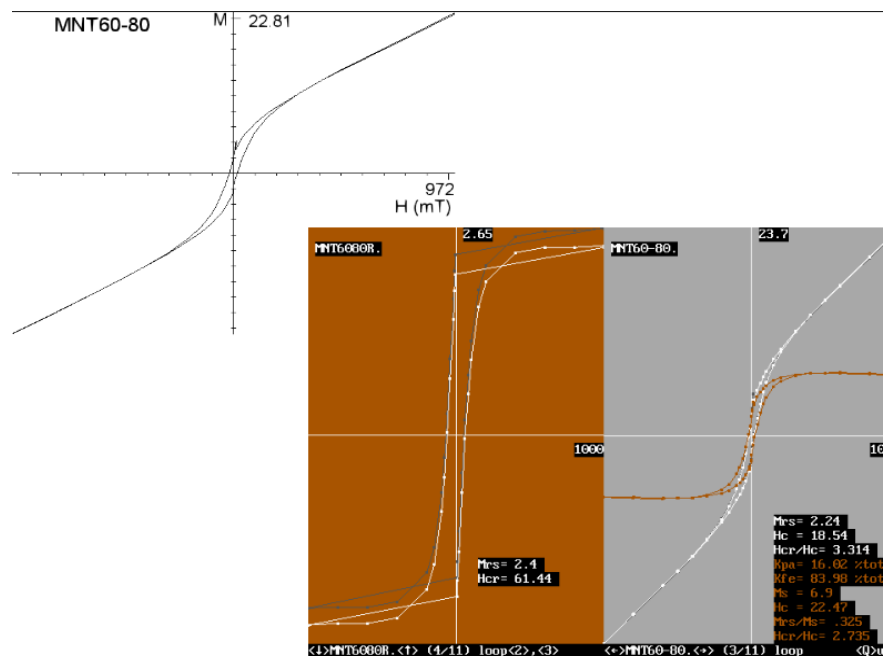


Figura 46: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,180 mm com separação magnética pelo Frantz.

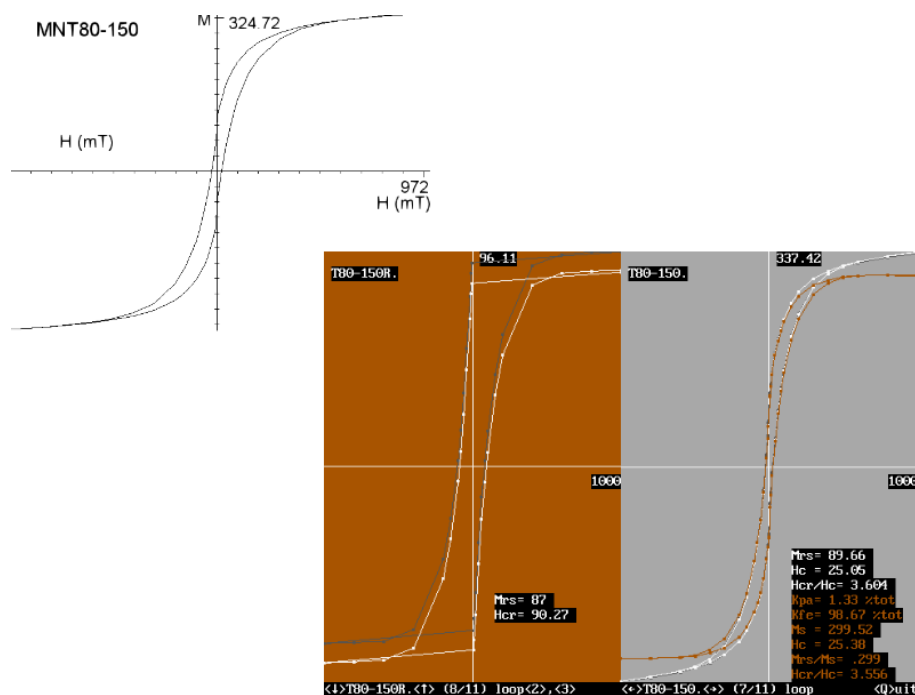


Figura 47: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,106 mm sem separação magnética pelo Frantz.

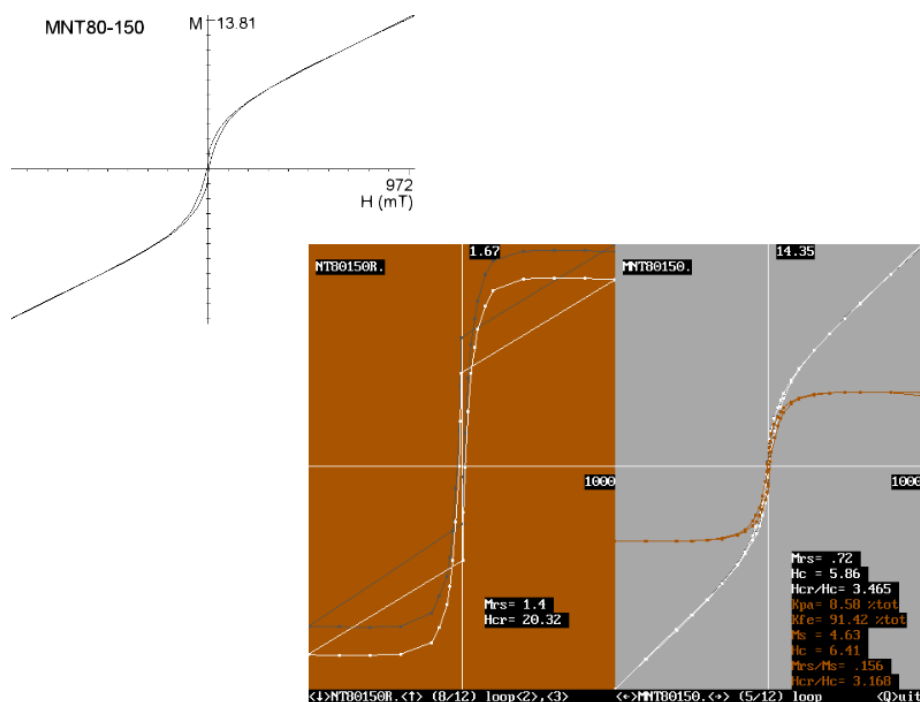


Figura 48: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,106 mm com separação magnética pelo Frantz.

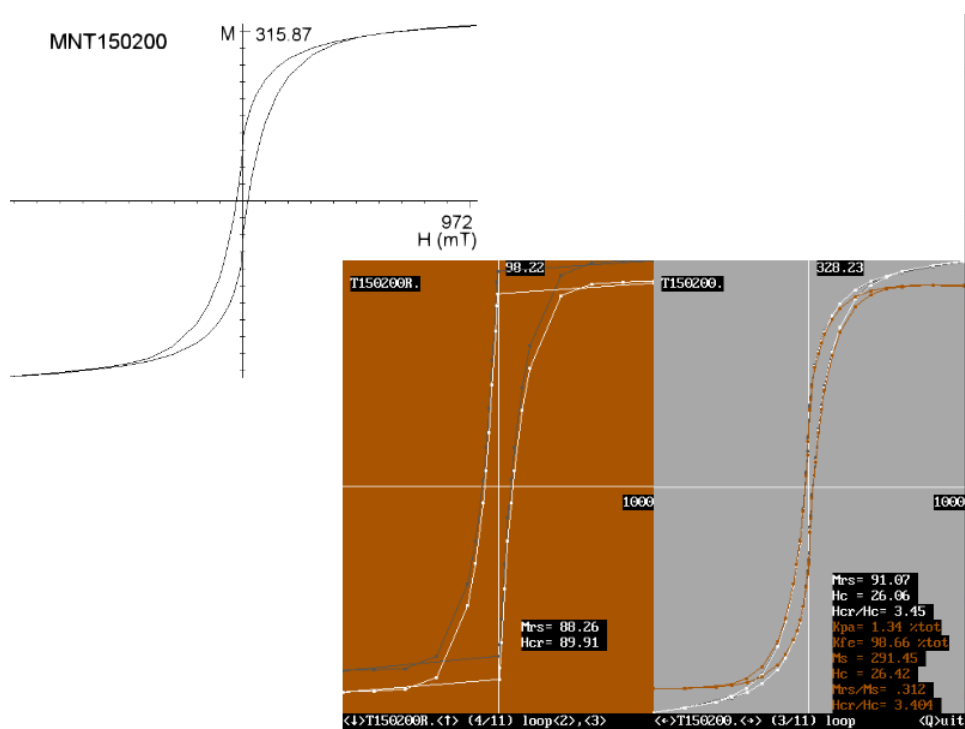


Figura 49: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,075 mm sem separação magnética pelo Frantz.

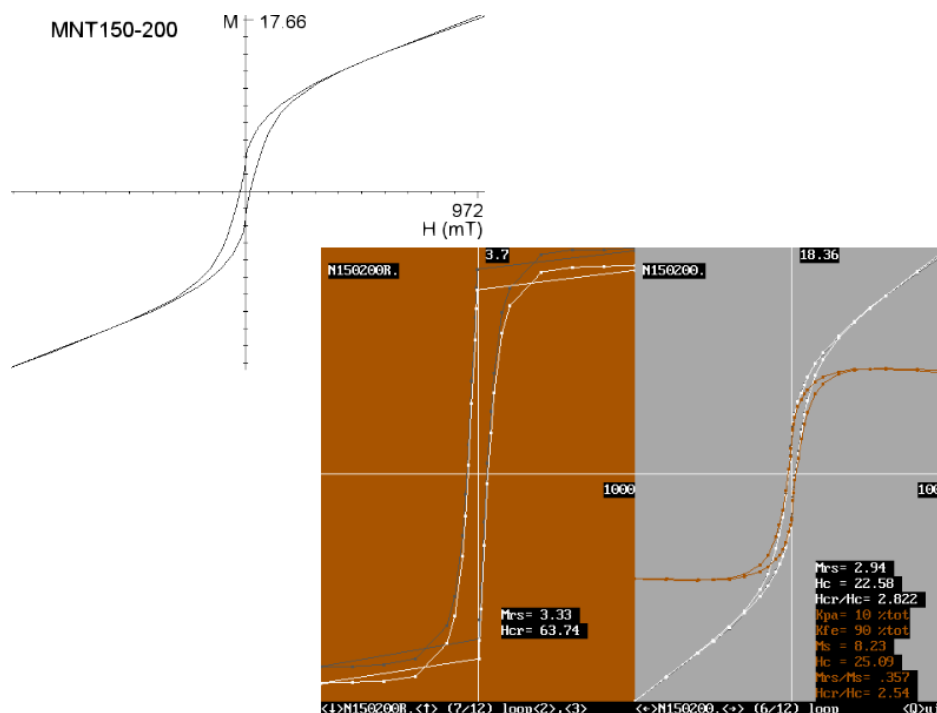


Figura 50: Curvas de histerese da amostra AK-3 em granulometria 0,075 mm com separação magnética pelo Frantz.

Os experimentos de cristalização para avaliar o possível efeito da taxa de resfriamento na formação de nanomagnetita não foram realizados, mas podem ser realizados em trabalhos futuros para obter parâmetros de cristalização desses nanominerais.

7. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A amostra AK-3 foi selecionada para representar as rochas de composição e textura vítrea e a AK-4 para representar as rochas recrystalizadas. Ambas foram cominuídas e separadas em sete frações granulométricas como descritas anteriormente e submetidas a um ímã de neodímio. A AK-3 apresentou um comportamento extremamente magnético em relação ao AK-4 pelo fato de conter maior proporção de vidro e, por consequência, de magnetita. Também foi peneirado um concentrado magnético de rejeito de mineração a fim de comparação de materiais.

Quanto à amostra AK-3 separada nas sete frações granulométricas e posteriormente submetidas à passagem do ímã de mão, todo o pó de todas as frações foram puxados pelo ímã. Por conta disso, a separação magnética da magnetita bulk do vidro com nanólitos não foi possível com os procedimentos adotados.

Através do DRX e das diferentes granulometrias peneiradas acreditava-se que seria possível a obtenção de um vidro sem a magnetita macrocristalina, sendo observado no

difratograma a ausência do pico característico de magnetita. Porém todos os DRX foram semelhantes entre si, como visto anteriormente.

Para as análises magnéticas foram escolhidas as frações maior que 0,5 mm e menor que 0,075 mm das amostras AK-3, AK-4 e concentrado magnético com a ideia de que com as diferentes granulometrias as curvas apresentariam comportamentos diferentes.

Quando um material ferromagnético é submetido a um campo magnético externo, existe um ponto que todos os momentos magnéticos do material estão alinhados ao campo externo, conhecido como magnetização de saturação. Após ter atingido a saturação, um aumento posterior do campo magnético não produz mais nenhum aumento da magnetização M . Quando o campo magnético é reduzido a zero, alguma magnetização persiste. Esse efeito é denominado de histerese. A curva de histerese é própria para cada material.

Ao observar as curvas do concentrado magnético e da amostra AK-4 não notamos diferenças significativas no comportamento dos mesmos. Para a AK-3 uma cintura de vespa é observada a presença de minerais ferromagnéticos, no caso a magnetita com duas forças coercivas diferentes. Isso mostra que nesse caso há a presença de tamanhos de grãos diferentes e quanto menor o tamanho do grão maior é a força coerciva entre eles. A figura 35 apresenta uma força coerciva de 23 ma/m^2 para a granulometria $<0,075\text{mm}$ contra 20 ma/m^2 para a de $0,5\text{mm}$. Apesar disso, as curvas são semelhantes, o que não mostra uma clara evidência de mudança de comportamento magnético apenas com a separação por imã de mão e pelas peneiras.

As amostras que sofreram dissolução (frações 0,180 mm; 0,106 mm e 0,075 mm) e as frações 0,297 mm; 0,250mm e menor que 0,075 mm, que não foram atacadas com HCL, passaram 2 vezes pelo equipamento Frantz: a primeira de maneira adaptada, como descrita nos materiais e métodos.

Diferente da primeira separação magnética que não obteve sucesso, essa segunda forma se mostrou promissora, pois obtivemos uma retirada significativa dos minerais opacos, como observados nas fotos feitas na lupa óptica. Damos destaque maior para as frações 0,180 mm; 0,106 mm e 0,075 mm, onde houve uma separação mais eficaz que resultou em maior quantidade de material não magnético. Essas amostras são justamente as amostras que tiveram um prévio ataque ácido, o que pode ter contribuído até certo ponto para uma melhor separação.

Além disso, essas frações apresentam tamanhos entre 0,250 mm e 0,075mm e as lâminas analisadas por microscopia óptica mostram cristais de magnetita entre 0,1mm e 0,3 mm; isso pode ter favorecido a melhor separação desses cristais.

As novas análises magnéticas realizadas para a amostra acima mostram um leve achatamento das curvas de histerese. É possível observar uma diminuição na magnetização residual após a separação pelo Frantz, mostrando que os gráficos podem apresentar os parâmetros dos nanocristais. Porém, eles ainda se mostram gráficos típicos de magnetitas ferrimagnéticas, apresentam cintura de vespa onde vemos o mesmo mineral com 2 forças coercivas distintas.

Nas frações de 0,180 mm e 0106 mm ocorreu uma maior achatamento da curva em comparação com a de 0,075 mm. Isso pode sugerir uma melhor separação magnética nessas frações. Porém, fica bem mais evidente a cintura de vespa nas figuras 46 e 48, mostrando a presença de tamanhos de grãos diferentes.

Dito isso, o estudo ainda não foi conclusivo para a separação, pois não observamos um gráfico com o comportamento superparamagnético dos nanocristais presentes na matriz vítrea, ou seja, uma curva com magnetização remanente zero.

8. CONCLUSÕES

Estudos das amostras através de método de caracterização das mesmas foram realizados a fim de definir a moagem das rochas vulcânicas para que atinjam o grau de liberação ideal da magnetita macrocristalina (bulk).

As descrições macro e microscópicas mostraram rochas vitrofíricas com presença de piroxênios e plagioclásios, e algumas amostras mais recristalizadas com diminuição da presença da matriz vítrea na lâmina.

Foram observadas, através do DRX, que a rocha é composta por cerca de 70 por cento de vidro e minerais de plagioclásio (andesina) augita e magnetita.

O método de separação por peneiramento em diferentes frações granulométricas e separação magnética por ímã de neodímio se mostrou ineficaz, pois todas as frações foram 100 por cento atraídas pelo ímã. Também, os difratogramas realizados para as sete amostras cominuídas apresentam o pico característico da magnetita, não ocorrendo portanto a separação da magnetita bulk do sistema.

Com relação às análises magnéticas, foram realizadas curvas de histerese e curvas com loop de remanência no laboratório de anisotropia magnética do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo em três materiais para comparar as propriedades magnéticas e sua possível relação com a granulometria das diferentes amostras. Nesse primeiro experimento foram escolhidas as frações 0,5 mm e 0,075 mm para a rocha vítrea, a recristalizada e o concentrado magnético. Os gráficos não mostraram diferenças significativas em função da cominuição das amostras.

Também, dissolução ácida seguida por separação magnética por meio do equipamento Frantz isodinâmico modelo L-1 foi realizada com o intuito de separar a magnetita bulk. Notou-se uma separação muito mais eficiente, onde houve uma diminuição da magnetização remanente e achatamento das curvas de histerese.

Ficou evidente por fotos feitas através da lupa óptica que grande parte dos minerais opacos foi separado pelo método citado acima.

Desta forma, é possível concluir que os nanolitos de magnetita de vidros vulcânicos possuem um potencial de aplicação ainda pouco explorado, mas interessante, pois são estáveis e revestidos pelo vidro que evita sua degradação e aglutinação.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Andrade, F.R.D. Polo, L.A. Janasi, V.A. Carvalho, S.M.F.; Volcanic glass in Cretaceous dacites and rhyolites of the Paraná Magmatic Province, southern Brazil: Characterization and quantification by XRD-Rietveld. P. 219-231, 2018.

Bean, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. Journal of Applied Physics, v. 30, n. 4, p.S120-S129, 1959.

Bellieni G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Piccirilo, E.M., A.J., Nardy, A.J.R., Roisenberg, A., 1984. High and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. N. Jb. Mineral. (Abh.) 150, 272–306.

Blaney, Lee, "Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications" (2007). Volume 15 - 2007. Paper 5. <http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15/5>

Butler.F.R PALEOMAGNETISM: Magnetic Domains to Geologic Terranes Electronic Edition, September 2004 Department of Chemistry and Physics University of Portland Portland, Oregon.

Camilo, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. lpen, vol. PhD, p. 187, 2006. DOI 10.11606/T.85.2006.tde-27092006-135110. Available at: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-27092006-135110/>.

Champness P. E. , LORIMER GW (1976) Exsolution in silicates. In: Wenk H-R (ed) Electron microscopy in mineralogy. Springer, Berlin Heidelberg New York, pp 174–204.

Costa, T. C. D. C. Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não aquoso. (Tese de Doutorado), , p. 116, 2013.

Cullity, B. D. Introduction to magnetic materials. New Jersey: John Wiley & Sons, 1972.

Cullity, B. D. Introduction to magnetic materials. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

Deatsch, A. E.; Evans, B. A. Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 354, p. 163-172, 2014.

Duarte, E.L., Síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxido de ferro. Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP, 2005.

Ebner AD, Ritter J.A. Ploehn H.J. Kochen R.L. and Navratil JD (1999). New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes. Separation Science and Technology 34, 1277-1300.

Enzel P, Adelman N, Beckman KJ, Campbell DJ, Ellis AB, Lisensky GC (1999). Preparation of an aqueous-based ferrofluid. J. Chem. Educ. 76, 943-948

Frank, H.T., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral formation, Paraná Basin, South America. Pesqui. em Geocienc.36 (1), 49–57.

García, D.G. Giordano, D. Alabar, A. Andrade, F.R.D. Polo, L.A. Janasi, A. LUCCHETTI, A.C.F. HESS, K.U. CAMPOS, C.P.D. DINGWELL, D.B. Retrieving dissolved H₂O content from micro-Raman spectroscopy on nanolitized silicic glasses: Application to volcanic products of the Parana Magmatic Province, Brazil, 2021.

Genova, D.D. Caracciolo, A. Kolzenburg, S. Measuring the degree of “nanotilization” of volcanic glasses: Understanding syn-eruptive processes recorded in melt inclusions. Lithos Volumes 318–319, October 2018, Pages 209-218, 2018.

Genova, D.D. Brooker, R.A, Mader, H. M. In situ observation of nanolite growth in volcanic melt: A driving force for explosive eruptions. September 2020 Science Advances 6(39):1-13 doi:10.1126/sciadv.abb0413

Gualda, G. A.R. Ghiorso, M.S. Lemons, R.V. Carley, T.L. Rhyolite-Melts: a Modified Calibration of MELTS Optimized for Silica-rich, Fluid-bearing Magmatic Systems Journal of Petrology, Volume 53, Issue 5, May 2012, Pages 875–890, <https://doi.org/10.1093/petrology/egr080>.

Guimarães, A. P. Principles of Nanomagnetism. New York: Editora Springer, 2009.

Hannickel, A. Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de co precipitação, biossíntese e moagem. (tese de doutorado) p 118, 2011.

Hamilton, L.H., 1992. The oldest abundant volcanic glass on Earth. Aust. J. Earth Sci. 39, 55–59.

Hammer, J.E., Cashman, K.V., Hoblitt, R.P., Newman, S., 1999. Degassing and microlite crystallization during pre-climactic events of the 1991 eruption of Mt. Pinatubo, Philippines. Bull. Volcanol. 60:355–380. <https://doi.org/10.1007/s004450050238>.

Helber Holland, H. Síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita e aplicação na obtenção do ⁹⁹Mo de fissão.

Honda H, Kawabe A, Shinkai M, and Kobayashi T (1998). Development of chitosan-conjugated magnetite for magnetic cell separation. Journal of Fermentation and Bioengineering 86, 191-196.

Janasi, V.D.A., de Freitas, V.A. and Heaman, L.H., 2011. The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U-Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. Earth and Planetary Science Letters, 302(1-2): 147-153.

Kittel, C. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. Physical Review, v. 70, n. 11-1, p. 965-971, 1946 1946.

Kodama, R.H. (1999) Magnetic Nanoparticle. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200, 359-372. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00347-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00347-9)

Knobel, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, p. 8, 2000.

Kurinobu S, Uesugi J, Utumi Y, and Kasahara H (1999). Performance of HGMS Filter and recycling of magnetic seeding material on magnetic seeding method. IEEE Transactions on Magnetics 35, 4067-4069.

Lesliepelecky, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials. Chemistry of Materials, v. 8, n. 8, p. 1770-1783, Aug 1996.

Nardy, A.J.R., Machado, F.B., Oliveira, M.A.F., 2008. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. Rev.Bras. Geosci. 38 (1), 178–195.

Newhalli, C., Self, S., Robock, A., 2018. Anticipating future Volcanic Explosivity Index (VEI) eruptions and their chilling impacts. Geosphere 14:572–603. <https://doi.org/10.1130/GES01513.1>.

Nobre, A.G. Silva, L.P.N. Andrade, F.R.D. Graphene Geology and the Fourth Industrial Revolution. Institute of Geosciences, University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 2022.

Polo, L.A., 2014. O vulcanismo ácido na Província Magmática Paraná-Etendeka na região de Gramado Xavier, RS: estratigrafia, estruturas, petrogênese e modelo eruptivo.(Unpublished Ph.D. Thesis). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (340 pp).

Renne, P.R., Deckart, K., Ernesto, M., Féraud, G. & Piccirillo, E.M., 1996. Age of the Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Parana flood volcanism. Earth and Planetary Science Letters, 144(1-2): 199-211.

Ribeiro, G.A.P., As Propriedades Magnéticas da Matéria: um Primeiro Contato, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol.22, N°3, p. 299-305, 2000.

Roger J, Pons JN, Massart R, Halbreich A, and Bacri JC (1999). Some biomedical applications of ferrifluids. Eur. Phys. J. AP 5, 321-325

Sales, V. H. F. Caracterização de nanopartículas magnéticas por meio de espectroscopia raman e microscopia de força atômica , (monografia de formatura), p.16 2019.

Scapin, L. C. M.; Borges, S. B.; Paula, J. N. de; Ferreira, L. P.; Almeida III, P. R. de. Síntese E Caracterização De Nanomagnetita Pelo Processo De Coprecipitação. The Journal of Engineering and Exact Sciences, vol. 3, no. 8, p. 1182–1191, 2017. <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1182-1191>.

Sharp, T. G. Stevenson, R. J. Dingwell, D. B. Microlites and “nanolites” in rhyolitic glass: microstructural and chemical characterization.

Schütt D (2004). Magnetite colloids for drug delivery and magnetic resonance imaging. Institute Angewandte Polymerforschung: thesis Selim MS, Cunningham LP, Srivastava R, Olson JM (1997). Preparation of nano-size magnetic gamma ferric oxide (γ -Fe₂O₃) and magnetite (Fe₃O₄) particles for toner and color imaging applications. Recent Progress in Toner Technologies, 108-111.

Thiede, D.S. & Vasconcelos, P.M., 2010. Parana flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new ⁴⁰Ar/³⁹Ar results. Geology, 38(8): 747-750.

Valentim, V.V. Um estudo descritivo do efeito superparamagnético em nanopartículas. (Monografia de final de curso). p 50, 2014.

Van Keken, P.E., 2003. The structure and dynamics of the mantle wedge. Earth Planet. Sci.Lett. 215, 323–338. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00460-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00460-6).

Zarbim, A.J.G. Química dos (nano)materiais. Quim. Nova, Vol. 30, No. 6, 1469-1479, 2007.