Observatório Nacional

Divisão de Programas de Pós-Graduação

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MINERALÓGICA DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS EM VOLTA RENDONDA, RIO DE JANEIRO

Mariana Reis Regado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geofísica do Observatório Nacional, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Geofísica.

Orientador(a): Dr. Plinio Francisco Jaqueto

Co-orientador(a): Dr. Daniel Ribeiro Franco

Rio de Janeiro
Março de 2026

Agradecimentos

Este trabalho de mestrado não teria sido possível sem o apoio de diversas pessoas que caminham comigo desde antes do início deste ciclo, assim como daquelas que conheci ao longo desses intensos dois anos. Sem esse suporte teria sido impossível chegar até aqui.

Agradeço meu orientador, prof. Dr. Plinio Jaqueto, pela inesgotável paciência e didática. Por ter embarcado junto comigo nesse trabalho de corpo e alma. Por todo o carinho e compreensão durante toda correria.

Ao prof. Dr. Daniel Ribeiro Franco, agradeço pela proposição deste projeto de pesquisa e pela co-orientação neste trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado que viabilizou a realização desta pesquisa; e ao Observatório Nacional (ON), agradeço pela infraestrutura disponibilizada e pelo corpo profissional altamente qualificado, fundamentais para a minha formação acadêmica.

Ao Institute of Rock Magnetism (IRM), pela infraestrutura e suporte técnico durante a execução das análises. Agradeço especialmente ao Dr. Maxwell Brown e ao Dr. Joshua Feinberg pelo apoio na aquisição e interpretação dos dados.

À minha mãe, Mônica, que sempre me chama de cabeçuda para não me deixar desistir. Que me inspira todos os dias a ser pelo menos 3% do que ela é. Que fez das tripas, coração, pra que eu pudesse sempre ter escolhas. Que sempre me mostra que eu tenho pra onde voltar.

À minha avó, Zorilda, que esteve do meu lado nos meus primeiros passos de tudo, seja na creche, seja na matrícula da faculdade, seja na pós graduação. Que vibra com todas as minhas conquistas mesmo que as vezes não saiba bem o que cada uma significa.

À minha madrinha, Márcia, que foi minha primeira professora. Que se eu gritar, aparece correndo em qualquer lugar. Que sempre está ali quando eu preciso. Sempre.

Ao meu pai, André, por todo o apoio, amor e presença. Por sempre acreditar em mim e nunca parar de falar de como eu sou o orgulho dele.

À minha namorada e parceira de vida, Ligyane, por todos as prévias de seminários, por todos os rascunhos lidos e sessões de "me pergunta isso aqui pra gente

ver se eu sei?". Por todas as chamadas até tarde pra me fazer companhia nas intermináveis semanas de prova. Por todo o apoio incondicional e colo quando precisei. Por sempre acreditar no meu potencial.

Às minhas amigas, Carolina Leandro, Gabriela Fazio e Natália Braun que me acompanharam no choro, na risada, no desespero e em todos os cafezinhos. Por sanarem todas as minhas dúvidas, acadêmicas ou não, e por todos os conselhos. Pela companhia, seja escrevendo projeto, seja nas batidas de coco pós expediente ou me escutando nas infinitas prévias de seminários.

Ao meu avô, João Carlos, que não está mais nesse plano, mas foi a mais pura definição de amor. Tanto planejei comemorar com você o fim desse capítulo que até te escuto falando com a voz suave todo o discurso que você daria depois da minha defesa. Te amei e amo infinito.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geofísica do Observatório Nacional como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Geofísica.

CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA E MINERALÓGICA DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS EM VOLTA RENDONDA, RIO DE JANEIRO

Mariana Reis Regado

Março/2026

A exposição a material particulado (MP) rico em ferro tem sido associada ao aumento dos riscos de doenças cardiovasculares, respiratórias e neurológicas, ressaltando a necessidade de ferramentas robustas para caracterizar as fontes e propriedades dos poluentes em ambientes urbanos industriais. O magnetismo ambiental fornece uma abordagem rápida e sensível para identificar fases portadoras de ferro e restringir sua distribuição granulométrica e estado de oxidação.

O material particulado foi investigado na cidade de Volta Redonda (Sudeste do Brasil), um polo siderúrgico historicamente associado à Companhia Siderúrgica Nacional. As amostras foram coletadas em lixeiras públicas, abrigos de ônibus e superfícies à beira de vias, a distâncias de até 3 km da usina siderúrgica. Foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética, magnetizações remanentes anisterética e isotérmica, ciclos de histerese, curvas de reversão de primeira ordem (FORC) e experimentos em baixa temperatura, a fim de determinar concentração magnética, mineralogia e estado de domínio.

Todas as amostras exibem um conjunto magnético consistente, dominado por hematita com magnetita estequiométrica e parcialmente oxidada. A fração de baixa coercividade abrange grãos superparamagnéticos (alguns nanômetros), de domínio simples, vórtice/pseudo-domínio simples e multidomínio (alguns micrômetros). Não foram detectadas diferenças estatisticamente significativas entre os tipos de amostra nem em função da distância, indicando uma fonte de óxidos de ferro espacialmente disseminada em toda a área de estudo.

Esses resultados demonstram a utilidade dos parâmetros magnéticos para rastrear emissões industriais e fornecem suporte quantitativo para o monitoramento ambiental e a avaliação de risco em regiões produtoras de aço.

Palavras-chave: magnetismo ambiental, material particulado atmosférico, poluição do ar, mineralogia magnética.

Abstract of the Dissertation presented to the National Observatory's Graduate Program in Geophysics as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Geophysics.

MINERALOGICAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF ATMOSPHERIC AEROSOLS IN VOLTA REDONDA, RIO DE JANEIRO

Mariana Reis Regado

March/2026

Exposure to iron-rich particulate matter (PM) has been associated with increased risks of cardiovascular, respiratory, and neurological diseases, underscoring the need for robust tools to characterize pollutant sources and properties in industrial urban environments. Environmental magnetism provides a rapid and sensitive approach to identify iron-bearing phases and constrain their grain size distribution and oxidation state.

Particulate matter was investigated in Volta Redonda city (Southeastern Brazil), a steel-producing city historically linked to Companhia Siderúrgica Nacional. Samples were collected from public trash cans, bus shelters, and roadside surfaces at distances up to 3 km from the steelworks. Magnetic susceptibility, anhysteretic and isothermal remanent magnetizations, hysteresis loops, first-order reversal curves, and low-temperature experiments were conducted to determine magnetic concentration, mineralogy, and domain state.

All samples exhibit a consistent magnetic assemblage dominated by hematite, but also stoichiometric and partially oxidized magnetite. The low-coercivity fraction spans superparamagnetic (few nm), single-domain, vortex/pseudo-single-domain, and multidomain grains (few microns). No statistically significant differences were detected among sample types or as a function of distance, indicating a spatially pervasive iron oxide source across the study area.

These results demonstrate the utility of magnetic parameters for tracing industrial emissions and provide quantitative support for environmental monitoring and risk assessment in steel-producing regions.

Keywords: environmental magnetism, atmospheric particulate matter, air pollution, magnetic mineralogy.

Sumário

Agradecimentos **i**

1 Introdução **1**

2 Área de estudo **7**

2.1 Caracterização do município de Volta Redonda 7

2.2 A Companhia Siderúrgica Nacional e o contexto industrial de Volta Redonda 11

3 Fundamentos de Magnetismo Ambiental **13**

3.1 Fundamentos físicos do magnetismo em minerais naturais 13

3.1.1 Propriedades magnéticas dos materiais 15

3.2 Mineralogia dos principais óxidos de ferro em ambientes atmosféricos 17

3.3 Grandezas fundamentais e resposta magnética dos materiais 20

3.4 Parâmetros magnéticos aplicados ao magnetismo ambiental 21

3.4.1 Susceptibilidade magnética e dependência de frequência 21

3.4.2 Magnetização remanente isotérmica (IRM) 22

3.4.3 Magnetização remanente anhisterética (ARM) 24

3.4.4 Curvas de baixa temperatura 25

3.4.5 Ciclos de Histerese e Curvas de Reversão de Primeira Ordem (FORC) 27

3.5 Estados de domínio magnético e efeitos de tamanho de partícula . . . 29

3.6 Dependência térmica das propriedades magnéticas 29

4 Procedimentos experimentais **31**

4.1 Caracterização e suas Origens 31

4.2 Coleta de Amostras 32

4.3 Caracterização da mineralogia magnética 35

4.3.1 Susceptibilidade magnética 37

4.3.2 Magnetização Remanente Isotérmica 37

4.3.3 Magnetização Remanente Anisterética 37

4.3.4 Curvas de baixa temperatura 38

5 Resultados **40**

5.1 Análises magnéticas à temperatura ambiente 40

5.2 Medidas magnéticas em baixas temperaturas 46

5.3 Susceptibilidade magnética dependente da temperatura e da frequência 49

5.4 Ciclos de histerese e diagramas FORC 57

6 Discussão **70**

7 Conclusões **80**

Referências Bibliográficas **81**

Lista de Figuras

1.1 Fonte dos óxidos de ferro magnéticos ambientais na forma de nanopartículas. (a) Estimativa global das contribuições de nanomateriais naturais, incidentais e engenheirados presentes na superfície e atmosfera da Terra. Todos os valores representam fluxos (Tg/ano), onde 1 Tg equivale a 10^{12} g ou 1 milhão de toneladas métricas. (b–d) Morfologia típica e processos de geração de partículas magnéticas derivadas da combustão de carvão (b), emissões veiculares (c) e fontes naturais (d). Reproduzido de Yang et al. (2025). 2

2.1 Localização da área de estudo no Sudeste do Brasil e mapa detalhado da área urbano-industrial de Volta Redonda (Estado do Rio de Janeiro). O quadro de inserção apresenta a localização regional da área de estudo no território brasileiro. O painel principal mostra um mapa topográfico com representação da altitude, malha viária urbana, rede de drenagem e infraestrutura ferroviária. Os limites do complexo siderúrgico são indicados por um polígono tracejado em vermelho, destacando sua relação espacial com a área urbana circundante. Quadrados vermelhos marcam os pontos de amostragem distribuídos no entorno da siderúrgica e ao longo dos principais corredores de transporte. O mapa evidencia a topografia controlada por vale da área de estudo e a estreita associação entre infraestrutura industrial, redes de transporte e os locais de amostragem. 8

2.2 Primeira e segunda máximas diárias de Partículas Totais em Suspensão registradas na Região Metropolitana do Médio Paraíba entre 2019 e 2022. Dados compilados a partir do Relatório de Avaliação da Qualidade do Ar 2019–2022 (INEA). Linha vermelha representa Padrão Final (CONAMA 491/18) - 240 $\mu g/m^3$. 10

4.1 Locais de amostragem ao redor da Companhia Siderúrgica Nacional (sem escala). 33

4.2 Local de amostragem do ponto fora da cidade (Ponto 20) coletado a fins de comparação (sem escala). 34

5.1 Boxplot da susceptibilidade magnética de baixo campo χ as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25^{o} percentil) e ao terceiro quartil (75^{o} percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers. 42

5.2 Boxplot de ARM para as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25^{o} percentil) e ao terceiro quartil (75^{o} percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers. 43

5.3 Boxplots de SIRM para as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25^{o} percentil) e ao terceiro quartil (75^{o} percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers. 44

5.4 Boxplot da razão S para as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25^{o} percentil) e ao terceiro quartil (75^{o} percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers. 45

5.5 Curvas em baixa temperatura: (a) curvas de remanência magnética em baixa temperatura ZFC e FC para a amostra VR0101A. (b) RT-SIRM medida durante resfriamento e aquecimento para a amostra VR0101A. Observa-se uma transição próxima a ∼120 K, comumente interpretada como a transição de Verwey e indicativa de fases do tipo magnetita. Um aumento adicional, mais fraco, na remanência em torno de ∼250 K também é observado, consistente com uma contribuição minoritária de hematita. Tv indica a temperatura de Verwey e Tm indica a temperatura de Morin. 48

5.6 Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (zero-field cooling) e FC (field cooling) para amostras de material particulado coletadas em lixeiras. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro. 50

5.7 Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (zero-field cooling) e FC (field cooling) para amostras de material particulado coletadas em telhados de pontos de ônibus. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro. 51

5.8 Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (Zero-Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras de material particulado coletadas em em beira de estrada. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro. 52

5.9 Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (Zero-Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km de P0. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro. 53

5.10 Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em lixeiras públicas. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras. 54

5.11 Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em telhados de pontos de ônibus. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras. 55

5.12 Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em em beira de estrada. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras. 56

5.13 Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km do ponto 0 de referência. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras. 57

5.14 Susceptibilidade magnética AC dependente da temperatura e da frequência para a amostra VR0101A. (a) Componente em fase (χ') medida entre 10 e 300 K, evidenciando uma transição de Verwey bem definida em aproximadamente ∼120 K. (b) Componente fora de fase (χ''), apresentando um pico de relaxação em baixa temperatura em torno de ∼30–40 K e fraca dependência com a frequência ao longo da maior parte do intervalo de temperatura investigado, indicando que a relaxação superparamagnética clássica não constitui o mecanismo magnético dominante. 58
5.15 Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em lixeiras públicas. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética. 59
5.16 Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em telhados de ponto de ônibus. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética. 60
5.17 Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em beira de estrada. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética. 61
5.18 Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km do ponto 0 de referência. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética. . . 62
5.19 Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em lixeiras públicas. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético. 63

5.20 Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em telhados de ponto de ônibus. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético. 64

5.21 Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em beira de estrada. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético. 65

5.22 Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km do ponto 0 de referência. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético. 66

5.23 Ciclos de histerese magnética e diagramas de Curvas de Reversão de Primeira Ordem (FORC) para amostras representativas de material particulado. (a) Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente, apresentando baixas coercividades e formas de laço levemente constritas, indicativas de mistura de diferentes fases magnéticas, relacionadas à presença de diferentes tamanhos de grão e/ou minerais magnéticos distintos. (b) Os diagramas FORC correspondentes são caracterizados por contornos fechados em baixas coercividades e contornos abertos que se estendem ao longo do eixo B_u, com um pico dominante de coercividade abaixo de ∼40 mT e uma cauda que se prolonga em direção a campos de maior coercividade. 68

5.24 Diagramas de Curvas de Reversão de Primeira Ordem (FORC). . . . 69

6.1 Correlação de Spearman entre os parâmetros magnéticos χ, ARM e SIRM e a distância ao portão principal da CSN. Os valores numéricos indicados nas células correspondem aos coeficientes de correlação de Spearman (ρ). 73

6.2 Relação entre a magnetização remanente anisterética (ARM) e a distância ao portão principal da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. Os pontos representam amostras individuais, diferenciadas por tipo de substrato (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via). As linhas indicam os ajustes lineares para cada grupo, com as áreas sombreadas representando os intervalos de confiança. 74

6.3 Relação entre a magnetização remanente anisterética (ARM) e a susceptibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. As cores indicam o tipo de substrato de coleta (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via), enquanto o tamanho dos pontos é proporcional à distância ao portão principal da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). 75

6.4 Boxplot da razão χ_{ARM}/SIRM para os diferentes tipos de amostras de material particulado, utilizada como indicador do tamanho de grão das fases ferrimagnéticas. 76

6.5 Relação entre χ_{ARM}/SIRM $\times$ distância ao portão principal da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. Os pontos representam amostras individuais, diferenciadas por tipo de substrato (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via). As linhas indicam os ajustes lineares para cada grupo, com as áreas sombreadas representando os intervalos de confiança. 77

6.6 Relação entre χ_{ARM}/SIRM $\times$ χ_{lf} para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. Os pontos representam amostras individuais, diferenciadas por tipo de substrato (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via). As linhas indicam os ajustes lineares para cada grupo, com as áreas sombreadas representando os intervalos de confiança. 78

Lista de Tabelas

3.1 Propriedades físicas e magnéticas dos principais minerais portadores de ferro. Valores compilados de Tauxe (2010, Tabela 6.1) e referências originais indicadas na própria tabela. 17

4.1 Pontos de amostragem, códigos das amostras, tipo de superfície e distância em relação à usina siderúrgica. 36

5.1 Estatísticas descritivas da susceptibilidade magnética (χ) e da susceptibilidade dependente da frequência (χ_{fd}) para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra. N corresponde ao número de amostras e DP ao desvio padrão 41

5.2 Estatísticas descritivas da Magnetização Remanente Anhisterética (ARM) e da Magnetização Remanente Isotérmica de Saturação (SIRM) para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra. 41

5.3 Estatísticas descritivas do S-ratio para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra. 41

5.4 Estatísticas descritivas da razão χ_{ARM}/SIRM ($\times 10^{-4}$ m A^{-1}) para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra. 41

5.5 Razão XARM/SIRM para as amostras analisadas. 47

5.6 Propriedades de histerese magnética de amostras de material particulado obtidas por VSM. 58

6.1 Comparação dos valores de suscetibilidade magnética (χ) e SIRM reportados neste estudo e em estudos prévios ao redor do mundo. . . 71

Capítulo 1

Introdução

A crescente pressão das atividades humanas sobre o meio ambiente, especialmente em áreas urbanas e industriais, tem gerado impactos significativos, com destaque para a poluição atmosférica. Esse problema tem se intensificado nas últimas décadas, acompanhando o avanço da urbanização e da expansão industrial [1]. Segundo a Organização Mundial da Saúde [2], a poluição do ar está associada a aproximadamente nove milhões de mortes anuais em escala global, configurando-se como um dos principais fatores de risco ambiental para a saúde humana. Esses dados evidenciam a necessidade de estratégias sistemáticas de monitoramento e controle das emissões atmosféricas, particularmente em regiões com forte atividade industrial.

No contexto brasileiro, centros urbanos que abrigam complexos industriais de grande porte enfrentam desafios adicionais relacionados à qualidade do ar. Entre os principais poluentes emitidos nesses ambientes destaca-se o material particulado (MP), amplamente associado a fontes antropogênicas como emissões industriais e tráfego veicular [3, 4]. Diferentes processos de emissão são responsáveis pela formação de partículas magnéticas atmosféricas, cuja morfologia e mecanismos de geração variam conforme a fonte emissora. A Figura 1.1 apresenta exemplos representativos dessas partículas associadas à combustão de carvão, emissões veiculares e fontes naturais.

As frações finas ($MP_{2,5}$) e ultrafinas ($< 100\,\text{nm}$) apresentam especial relevância sanitária, pois podem penetrar profundamente no sistema respiratório, translocar-se para a corrente sanguínea e alcançar órgãos extrapulmonares, incluindo o cérebro [5]. Nesse contexto, partículas portadoras de ferro têm despertado atenção crescente devido ao seu potencial de interação com sistemas biológicos e à associação com doenças respiratórias, cardiovasculares e neurodegenerativas [4, 6].

Inserido nesse cenário, o município de Volta Redonda (RJ), cuja estrutura urbana se desenvolveu em torno da atividade siderúrgica da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), constitui um caso emblemático de cidade industrial. Nas últimas décadas, a população local tem manifestado preocupação recorrente quanto aos im-

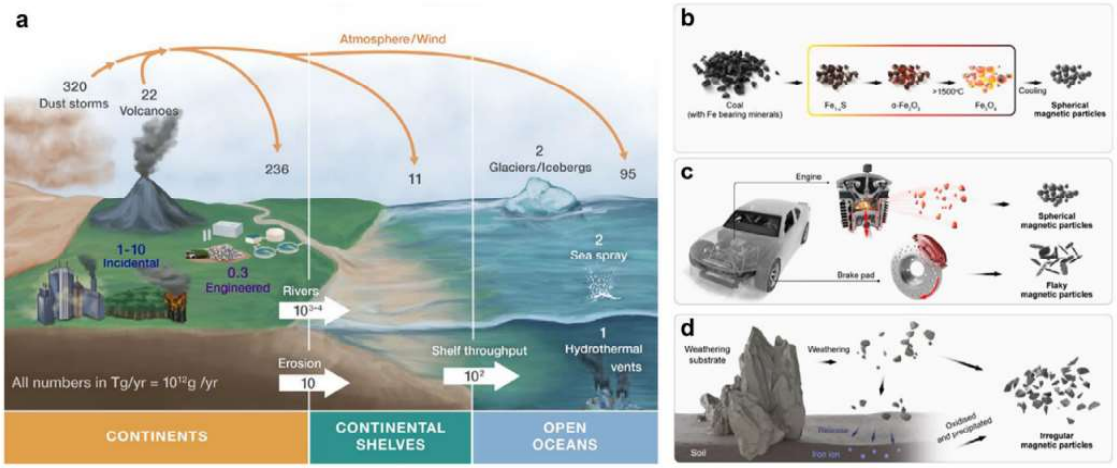


Figura 1.1: Fonte dos óxidos de ferro magnéticos ambientais na forma de nanopartículas. (a) Estimativa global das contribuições de nanomateriais naturais, incidentais e engenheirados presentes na superfície e atmosfera da Terra. Todos os valores representam fluxos (Tg/ano), onde 1 Tg equivale a 10^{12} g ou 1 milhão de toneladas métricas. (b–d) Morfologia típica e processos de geração de partículas magnéticas derivadas da combustão de carvão (b), emissões veiculares (c) e fontes naturais (d). Reproduzido de Yang et al. (2025).

pactos visíveis das emissões industriais, incluindo a deposição de "pó preto" sobre superfícies urbanas. Em 2023, manifestações públicas denunciaram a intensificação da poluição e a insuficiência de respostas institucionais às demandas ambientais da comunidade [7, 8].

Dados de uma pesquisa socioambiental realizada em 2025 com moradores da cidade apontam que mais de 90% dos entrevistados identificaram piora ou manutenção dos níveis de "pó preto" no ar atribuídos à siderúrgica em comparação aos anos anteriores, enquanto cerca de 79% relataram aumento de sintomas como tosse, alergias e irritações respiratórias, e mais da metade percebeu efeitos mais severos na saúde, como sensação de ar pesado e dificuldade para respirar. Esses resultados reforçam a percepção local de que a poluição atmosférica tem impactos diretos no bem-estar da população, além de registrar fenômenos como mudança na cor da água, barulho excessivo e odor desagradável em diversas regiões da cidade [8]

Em outubro de 2025, um relatório da Polícia Federal (PF) apontou que o acúmulo de rejeitos siderúrgicos da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Volta Redonda coloca em risco as águas do Rio Paraíba do Sul, principal manancial de abastecimento de água da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Segundo a investigação, as pilhas de escória acumuladas há décadas a cerca de 60 m do curso d'água representam uma ameaça potencial de inundação e contaminação por material particulado e poluentes presentes na escória, o que poderia afetar tanto a fauna aquática quanto o abastecimento hídrico de milhões de pessoas. O relatório destaca

que a dispersão de partículas pela chuva e pelo vento aumenta a probabilidade de impactos adversos ao lençol freático, à qualidade da água e à saúde das populações dos bairros vizinhos, levando as autoridades a qualificarem a situação como de risco ambiental elevado [9].

Em resposta às recorrentes reclamações públicas e às evidências de impactos ambientais, órgãos ambientais estaduais e federais vêm impondo sanções e medidas administrativas à CSN ao longo dos últimos anos. A empresa foi multada em valores superiores a R$ 1 milhão por emissões de poluentes atmosféricos detectadas em Volta Redonda, em decisões divulgadas pela imprensa, e enfrenta ainda multas diárias aplicadas por autoridades ambientais pelo armazenamento inadequado de resíduos siderúrgicos próximos a áreas sensíveis, como o Rio Paraíba do Sul, até que ações corretivas sejam implementadas [10].

Além das penalidades administrativas, o Ministério Público Federal (MPF) apresentou em 2025 uma denúncia criminal contra a CSN e empresas parceiras por crimes ambientais relacionados à poluição e ao impedimento à regeneração natural da flora, requerendo indenizações que ultrapassam R$ 430 milhões por danos materiais, ecológicos e morais coletivos, em função do acúmulo irregular de resíduos industriais e da degradação ambiental causada na região [11].

Esses episódios refletem não apenas um conjunto de práticas industriais com consequências ambientais e sanitárias significativas, mas também um clima de mobilização civil e reivindicação pela proteção da saúde pública, pela melhoria da qualidade do ar e pela responsabilização ambiental de atividades industriais de grande porte .

Diversos estudos têm investigado a poluição atmosférica em centros urbanos industrializados, com ênfase na relação entre emissões industriais, distribuição espacial da exposição e vulnerabilidade socioeconômica. Abordagens baseadas em modelagem de dispersão atmosférica, análise espacial e integração de dados socioeconômicos têm sido amplamente empregadas para identificar padrões de risco e desigualdade ambiental em cidades marcadas por atividades siderúrgicas e metalúrgicas.

No contexto de Volta Redonda (RJ), foi realizada uma análise geográfica dos riscos à saúde associados à poluição atmosférica, integrando modelagem de dispersão de poluentes e dados socioeconômicos por meio de técnicas de geoprocessamento [12]. Os resultados evidenciaram diferenciais socioespaciais significativos na distribuição da exposição, indicando que áreas com piores condições materiais de vida apresentavam maiores níveis relativos de poluição. O estudo também discutiu como a configuração urbana historicamente vinculada à atividade da Companhia Siderúrgica Nacional influenciou a organização espacial dos riscos ambientais. Contudo, os autores apontaram como limitação a restrição no acesso a dados primários de emissões industriais, o que dificultou a quantificação direta das concentrações de poluentes.

Sob a perspectiva epidemiológica, um estudo analisou a associação a associação entre poluentes atmosféricos e internações hospitalares por doenças respiratórias (CID-10: J00–J99) no município, no período de 2013 a 2015 [13]. Utilizando modelo aditivo generalizado de regressão de Poisson e dados do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) e do DATASUS, os autores observaram associação estatisticamente significativa entre concentrações de partículas totais em suspensão, MP_{10} e ozônio (O_3) e aumento no risco de internações, especialmente em crianças menores de cinco anos e idosos. Destaca-se que tais associações foram verificadas mesmo quando os níveis dos poluentes se encontravam abaixo dos limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente, indicando possível insuficiência dos padrões regulatórios para a proteção da saúde da população local. Além disso, estimativas de custos atribuíveis à exposição ao MP_{10} revelaram impacto econômico relevante para o Sistema Único de Saúde, reforçando a dimensão social e financeira do problema ambiental.

No que se refere aos desfechos perinatais, uma análise de metadados investigou a relação entre a exposição materna a poluentes atmosféricos e a ocorrência de baixo peso ao nascer em Volta Redonda, considerando o período de 2003 a 2006 [14]. A análise foi realizada a partir de uma coorte retrospectiva baseada em registros do Sistema de Informações sobre Nascidos Vivos e em dados provenientes do monitoramento governamental da qualidade do ar. Modelos de regressão ajustados para variáveis maternas, neonatais e meteorológicas indicaram associação estatisticamente significativa entre aumentos interquartis nas concentrações de MP_{10} e O_3 nos segundo e terceiro trimestres gestacionais e maior chance de baixo peso ao nascer, com razões de chances aproximadas de 1,06 para MP_{10} e 1,03 para O_3, correspondendo a elevações de 6% e 3%, respectivamente. Observou-se ainda relação dose–resposta e redução média de 31,11 g no peso ao nascer associada ao aumento interquartil de O_3 no terceiro trimestre. Notavelmente, tais efeitos foram detectados mesmo em concentrações médias anuais inferiores aos padrões nacionais vigentes à época, sugerindo que limites regulatórios podem não ser plenamente protetivos para populações vulneráveis.

Em conjunto, esses estudos demonstram que a poluição atmosférica em Volta Redonda configura não apenas um problema ambiental, mas também socioespacial e sanitário. Entretanto, esses estudos epidemiológicos conduzidos no município e em contextos urbanos industrializados semelhantes têm se concentrado majoritariamente em concentrações convencionais de poluentes e desfechos epidemiológicos agregados, havendo ainda limitada caracterização físico-química detalhada do material particulado, especialmente quanto à identificação de partículas portadoras de ferro associadas à atividade siderúrgica.

Do ponto de vista morfológico, partículas de origem industrial, particularmente aquelas geradas em processos de combustão e fusão em altas temperaturas, tendem

a apresentar morfologia esférica ou subesférica, resultante da solidificação rápida de material fundido durante o resfriamento no ar. Em contraste, partículas de origem natural, como poeiras minerais provenientes de solos e processos de intemperismo, geralmente exibem formas irregulares, angulares ou fragmentadas. A presença de partículas esferoidais tem sido amplamente empregada como indicador de emissão antropogênica em estudos de magnetismo ambiental, constituindo critério diagnóstico relevante para a identificação de contribuições industriais [6, 15].

Nesse contexto, torna-se necessária a incorporação de abordagens complementares capazes de discriminar fontes emissoras, caracterizar propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas das partículas e fornecer indicadores mais sensíveis da contribuição industrial para a poluição atmosférica local. A aplicação do magnetismo ambiental apresenta-se, portanto, como ferramenta promissora para suprir essa lacuna, ampliando a capacidade de monitoramento e a compreensão dos processos de emissão, transporte e deposição de partículas na região.

O magnetismo ambiental, que envolve a medição das propriedades magnéticas de materiais como solos, poeiras e sedimentos, tem sido amplamente utilizado para avaliar a poluição. Diversos estudos demonstraram a eficácia das medições magnéticas como indicadores de poluição em diferentes ambientes, como solos [16, 17] e poeiras em vias urbanas [18, 19], mostrando uma forte correlação entre parâmetros magnéticos e geoquímicos.

Além disso, os metais pesados de origem antropogênica frequentemente coexistem com partículas magnéticas, compartilhando assinaturas magnéticas distintas. Isso torna as técnicas magnéticas eficazes para discriminar fontes de poluição e delimitar áreas contaminadas [20].

A caracterização magnética também se destaca na investigação de materiais particulados, oferecendo alta sensibilidade para identificar partículas de ferro, mesmo em baixas concentrações [21]. Sua aplicação em amostras coletadas por filtros de aerossóis tem mostrado sucesso no monitoramento de poluentes atmosféricos, especialmente em áreas urbanas e industriais [22, 23], permitindo a distinção entre partículas de origem exógena (antropogênica) e endógena (natural).

O objetivo desta dissertação é caracterizar e compreender a poluição atmosférica na região de Volta Redonda, com ênfase na análise magnética, estrutural e morfológica dos MPFs originados pelas atividades da CSN. Por meio da coleta sistemática de amostras ao longo da região, buscamos identificar a origem e os processos de transporte dessas partículas, bem como avaliar seus impactos na qualidade do ar, no meio ambiente e nas atividades humanas locais. A combinação de técnicas avançadas de magnetismo ambiental e análises de mineralogia magnética permitirá uma avaliação detalhada da contribuição da siderurgia para a poluição atmosférica, fornecendo subsídios para estratégias de monitoramento e mitigação da poluição

industrial.

Capítulo 2

Área de estudo

2.1 Caracterização do município de Volta Redonda

O município de Volta Redonda está localizado ao sul do estado do Rio de Janeiro, na região do Médio Paraíba, abrangendo uma área de aproximadamente 182,1 km^2 [24]. Inserido no vale do rio Paraíba do Sul e delimitado por relevos colinosos e morros de encostas relativamente íngremes, o município apresenta configuração topográfica que pode favorecer a formação de circulações locais e restringir a dispersão de poluentes atmosféricos sob determinadas condições meteorológicas [25, 26].

De acordo com o Censo Demográfico de 2022 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística [27], Volta Redonda possuía 261.563 habitantes, com densidade demográfica de 1.436,33 hab/km^2. A estimativa populacional mais recente, com data de referência em 1º de julho de 2025, indica 279.971 habitantes [24], evidenciando crescimento demográfico contínuo e consolidando o município como um importante polo urbano do interior fluminense. A ocupação territorial é predominantemente urbana, refletindo a formação histórica do município em torno da atividade siderúrgica.

Do ponto de vista climático, Volta Redonda apresenta clima mesotérmico, com estações bem definidas ao longo do ano. A temperatura média anual é de aproximadamente 21,0 °C, com médias máximas em torno de 27,8 °C e mínimas próximas a 16,5 °C. O regime pluviométrico registra cerca de 1.337 mm anuais, distribuídos em aproximadamente 130 dias de chuva, concentrados principalmente entre outubro e março, período que coincide com as temperaturas mais elevadas. A umidade relativa do ar mantém-se elevada ao longo do ano, com média de aproximadamente 77%, mesmo durante os meses de inverno [28]

As condições meteorológicas sazonais, associadas à topografia em vale, influenciam diretamente os padrões de dispersão atmosférica, favorecendo, sob situações de estabilidade térmica e baixa ventilação, o acúmulo de poluentes em níveis próximos à superfície [25, 26]. Esse contexto físico-ambiental reforça a relevância do município

como área de interesse para estudos de poluição atmosférica e magnetismo ambiental. A configuração topográfica e a distribuição dos pontos de amostragem na área urbano-industrial de Volta Redonda estão apresentadas na Figura 2.1.

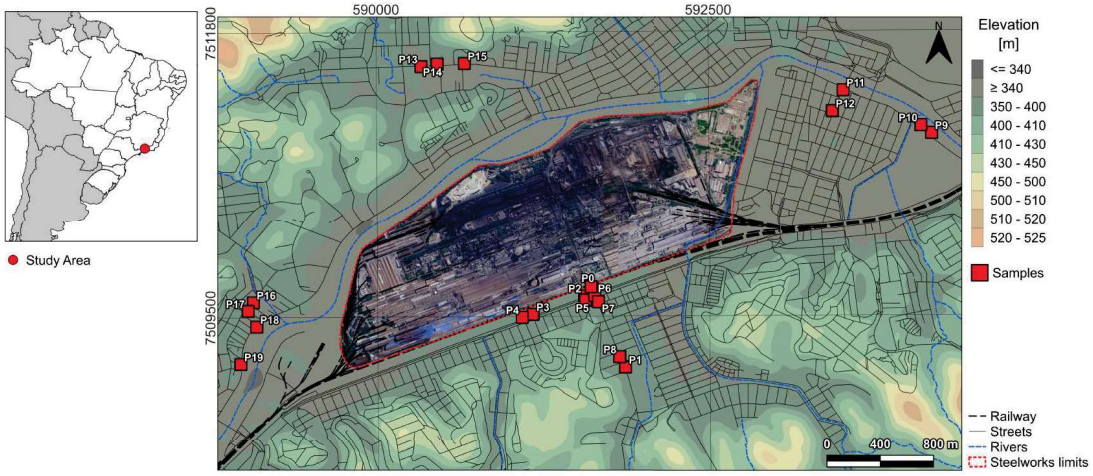


Figura 2.1: Localização da área de estudo no Sudeste do Brasil e mapa detalhado da área urbano-industrial de Volta Redonda (Estado do Rio de Janeiro). O quadro de inserção apresenta a localização regional da área de estudo no território brasileiro. O painel principal mostra um mapa topográfico com representação da altitude, malha viária urbana, rede de drenagem e infraestrutura ferroviária. Os limites do complexo siderúrgico são indicados por um polígono tracejado em vermelho, destacando sua relação espacial com a área urbana circundante. Quadrados vermelhos marcam os pontos de amostragem distribuídos no entorno da siderúrgica e ao longo dos principais corredores de transporte. O mapa evidencia a topografia controlada por vale da área de estudo e a estreita associação entre infraestrutura industrial, redes de transporte e os locais de amostragem.

O monitoramento da qualidade do ar no estado do Rio de Janeiro é conduzido pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA). Entre suas atribuições institucionais, destaca-se a manutenção de redes automáticas e manuais de monitoramento atmosférico, bem como a consolidação e divulgação sistemática de dados relativos às concentrações de poluentes em municípios com forte atividade industrial, como Volta Redonda. A disponibilização pública dessas informações cumpre não apenas um papel técnico de acompanhamento ambiental, mas também uma função estratégica na formulação de políticas públicas e na proteção da saúde coletiva.

Segundo o Instituto Estadual do Ambiente (2025), o monitoramento da qualidade do ar no estado é realizado por meio do Índice de Qualidade do Ar, um sistema padronizado que converte concentrações de poluentes atmosféricos em valores numéricos adimensionais. Esses valores são posteriormente classificados em faixas qualitativas associadas a diferentes níveis de risco à saúde, permitindo traduzir dados físico-químicos complexos em categorias acessíveis à população e aos gestores públicos. O IQA constitui, assim, uma ferramenta de comunicação de risco ambiental, ao sintetizar múltiplos parâmetros atmosféricos em um único indicador interpretável.

Nesse contexto, a Figura 2.2 apresenta as primeiras e segundas máximas diárias anuais de Partículas Totais em Suspensão (PTS) registradas entre 2019 e 2022 na Região Metropolitana do Médio Paraíba. Esses dados foram obtidos a partir da rede de monitoramento da qualidade do ar operada pelo Instituto Estadual do Ambiente, que mantém estações automáticas de medição em municípios da região, incluindo Volta Redonda. As primeiras e segundas máximas correspondem, respectivamente, aos dois maiores valores diários de concentração de PTS registrados em cada ano nas estações de monitoramento, métrica frequentemente utilizada em relatórios de qualidade do ar para avaliar episódios de poluição de maior intensidade. Observa-se que, particularmente nos anos de 2019 e 2020, os valores medidos em Volta Redonda atingem concentrações elevadas, evidenciando episódios recorrentes de aumento da carga particulada na atmosfera urbana.

Embora tais valores não ultrapassem de forma sistemática os limites estabelecidos pela legislação vigente, mantêm-se próximos aos padrões máximos permitidos, o que indica a ocorrência frequente de condições atmosféricas críticas. Esses episódios são compatíveis com a influência combinada de emissões industriais e de condições meteorológicas que favorecem a estagnação e o acúmulo de poluentes.

A repetição de máximas diárias elevadas, ainda que dentro dos limites normativos, sugere um cenário de pressão ambiental persistente, no qual a qualidade do ar pode ser periodicamente comprometida. Esse quadro reforça a necessidade de monitoramento contínuo e justifica a aplicação de proxies complementares, como parâmetros magnéticos, capazes de fornecer informações adicionais sobre a origem e a dinâmica de dispersão do material particulado.

A recorrência de máximas diárias elevadas de PTS, ainda que frequentemente dentro dos limites estabelecidos pela legislação, indica um cenário de pressão ambiental persistente associado às fontes emissoras presentes na região urbano-industrial de Volta Redonda. Entre essas fontes, destaca-se o complexo siderúrgico da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), cuja presença historicamente estruturou o desenvolvimento urbano, econômico e industrial do município desde sua implantação na década de 1940. A magnitude das operações industriais, aliada à inserção do

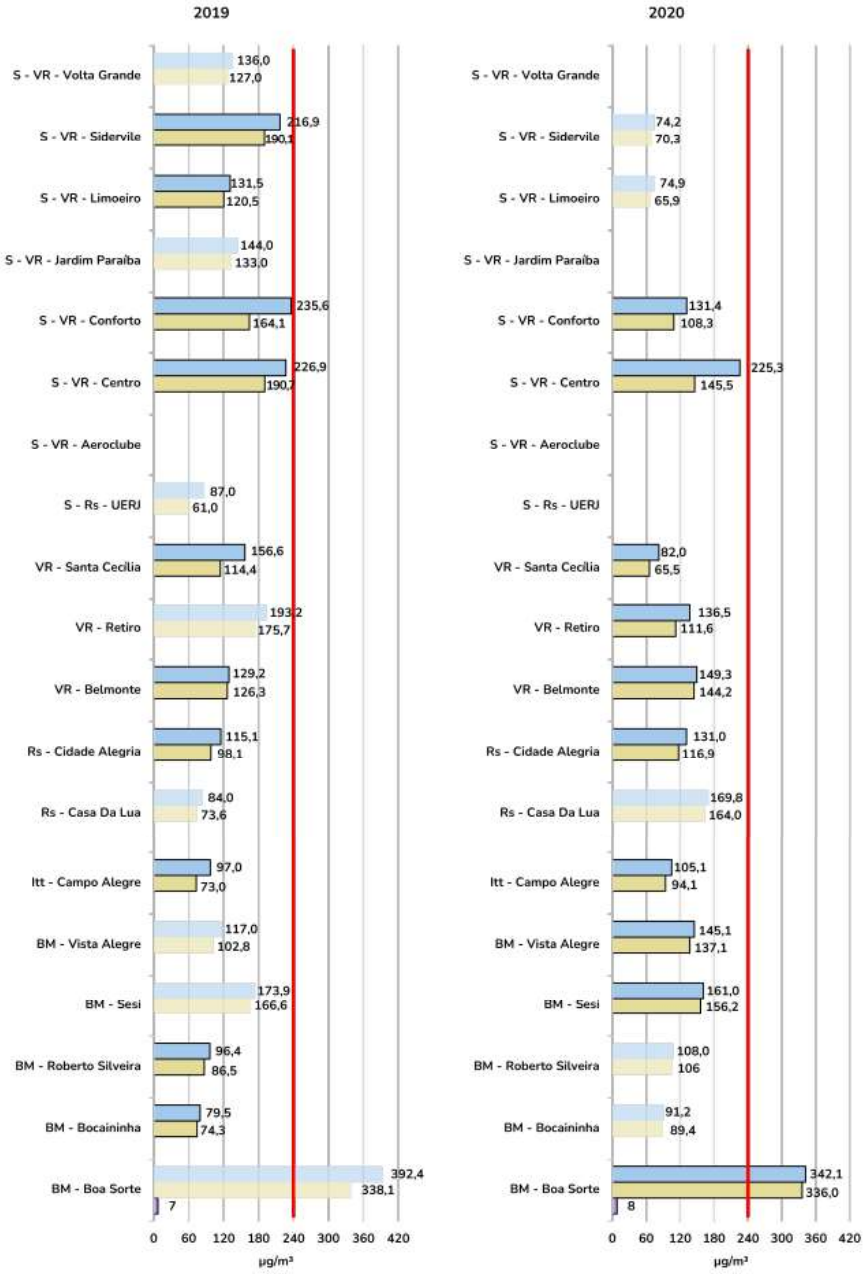


Figura 2.2: Primeira e segunda máximas diárias de Partículas Totais em Suspensão registradas na Região Metropolitana do Médio Paraíba entre 2019 e 2022. Dados compilados a partir do Relatório de Avaliação da Qualidade do Ar 2019–2022 (INEA). Linha vermelha representa Padrão Final (CONAMA 491/18) - 240 $\mu g/m^3$.

complexo em área urbana densamente ocupada, confere centralidade à análise do papel da CSN na dinâmica ambiental local.

2.2 A Companhia Siderúrgica Nacional e o contexto industrial de Volta Redonda

A Companhia Siderúrgica Nacional constitui o principal agente industrial de Volta Redonda e desempenha papel central na configuração econômica, social e ambiental do município. Fundada em 1941, durante o governo de Getúlio Vargas, a empresa foi concebida como parte de um projeto estratégico de industrialização nacional, voltado à consolidação da siderurgia como setor-chave para o desenvolvimento econômico brasileiro. A implantação da Usina Presidente Vargas em Volta Redonda inseriu a cidade de forma definitiva no circuito da indústria pesada, transformando-a em um polo industrial de relevância nacional [29].

Do ponto de vista histórico, a Companhia Siderúrgica Nacional deve ser compreendida como instrumento do modelo desenvolvimentista brasileiro, orientado pela substituição de importações e pela busca de autonomia produtiva em setores considerados estratégicos. Conforme discutido por Dinius (2011), a siderurgia foi tratada pelo Estado como infraestrutura essencial à soberania econômica, o que conferiu à empresa não apenas relevância produtiva, mas também forte caráter simbólico associado à modernização e ao progresso industrial do país. Essa centralidade histórica contribui para explicar a permanência de sua influência sobre a dinâmica regional até os dias atuais.

Além de seu papel econômico, a empresa exerceu influência direta na organização urbana e social de Volta Redonda, configurando um modelo característico de cidade industrial. Ao longo de sua trajetória, esteve envolvida na provisão de moradias, equipamentos urbanos e serviços destinados à força de trabalho, estabelecendo relações estruturais entre a expansão da atividade siderúrgica e o crescimento do tecido urbano local [29]. Tal processo consolidou a Companhia Siderúrgica Nacional como agente estruturador do espaço urbano e das relações sociais no município.

Atualmente, a companhia opera como grupo industrial diversificado, com atuação nos segmentos de siderurgia, mineração, logística, cimento e energia [30]. No segmento mineral, a empresa figura entre as principais exportadoras brasileiras de minério de ferro, com reservas certificadas superiores a dois bilhões de toneladas segundo o padrão do Joint Ore Reserves Committee, incluindo as minas de Casa de Pedra e do Engenho, bem como o complexo de beneficiamento do Pires [30]. A estrutura logística integra participação na malha ferroviária operada pela MRS Logística e terminal portuário próprio no Porto de Itaguaí, destinado à exportação

de minério de ferro [30].

Sob a perspectiva ambiental, a presença de um complexo siderúrgico integrado em área urbana implica a coexistência de atividades industriais de grande escala com zonas residenciais densamente ocupadas. Processos como sinterização, coqueificação, redução em altos-fornos e refino do aço envolvem reações em altas temperaturas capazes de gerar partículas metálicas e óxidos de ferro com assinaturas morfológicas e magnéticas características, frequentemente associadas à formação de magnetita esferoidal [6, 21] A compreensão da Companhia Siderúrgica Nacional enquanto agente histórico, econômico e territorial é fundamental para contextualizar os processos de poluição atmosférica observados na região.

Capítulo 3

Fundamentos de Magnetismo Ambiental

Neste capítulo são discutidos os fundamentos teóricos que sustentam o presente trabalho, fornecendo a base necessária para a compreensão das propriedades físicas e magnéticas dos óxidos de ferro presentes no material particulado atmosférico. São abordados os princípios do magnetismo aplicados a minerais ferrimagnéticos, suas características mineralógicas e os fatores que controlam sua resposta magnética, como tamanho de grão, estado de domínio e grau de oxidação.

Adicionalmente, são apresentados os principais processos responsáveis pela emissão, transporte, dispersão e deposição de partículas em ambientes urbanos industriais, enfatizando os mecanismos que influenciam sua distribuição espacial e concentração. Esses conceitos são essenciais para a interpretação dos parâmetros magnéticos utilizados neste estudo e para a avaliação das possíveis fontes dos materiais particulados analisados.

3.1 Fundamentos físicos do magnetismo em minerais naturais

A compreensão do magnetismo em minerais naturais exige uma abordagem que ultrapasse a descrição clássica dos fenômenos eletromagnéticos. Em escala macroscópica, campos magnéticos são frequentemente associados à circulação de correntes elétricas; entretanto, tal interpretação é insuficiente para explicar a origem da magnetização em sólidos cristalinos. Embora o modelo clássico do elétron em órbita permita definir um momento de dipolo magnético análogo a uma espira de corrente, a descrição adequada do magnetismo em materiais naturais depende fundamentalmente de conceitos da mecânica quântica [31, 32].

Nos minerais portadores de ferro, a magnetização resulta predominantemente do

momento magnético intrínseco associado ao spin eletrônico. Cada íon magnético contribui com um momento elementar extremamente pequeno; contudo, quando esses íons ocupam posições específicas em uma rede cristalina, suas interações podem levar ao estabelecimento de um ordenamento coletivo de spins. Esse comportamento cooperativo é governado principalmente pela interação de troca, mecanismo quântico decorrente da sobreposição dos orbitais eletrônicos de átomos ou íons vizinhos [31, 32].

Em óxidos de ferro, particularmente relevantes em estudos de magnetismo ambiental, os íons de oxigênio desempenham papel fundamental ao mediar o acoplamento entre cátions magnéticos separados por distâncias que inviabilizam a sobreposição direta de orbitais 3d. Esse processo, conhecido como supertroca, pode ser compreendido qualitativamente a partir do princípio de exclusão de Pauli e da regra de Hund, que favorecem configurações eletrônicas de menor energia com alinhamentos específicos de spin [31, 32].

O ordenamento magnético, entretanto, não é estático. Em temperaturas acima do zero absoluto, as vibrações térmicas induzem flutuações na orientação dos spins, competindo com a energia de troca responsável pelo alinhamento coletivo. À medida que a temperatura se eleva, a energia térmica pode superar o termo de interação que sustenta o ordenamento, conduzindo a uma transição para um estado magneticamente desordenado. Para materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos, essa transição ocorre na temperatura de Curie (T_c); para materiais antiferromagnéticos, na temperatura de Néel (T_N) [31–33].

Essas transições constituem exemplos de fenômenos críticos de mudança de fase, nos quais um parâmetro de ordem (neste caso, a magnetização espontânea) desaparece continuamente ao atingir a temperatura crítica. O entendimento desses processos é essencial para a interpretação do comportamento magnético de minerais naturais e para a análise das propriedades remanentes registradas em partículas portadoras de ferro. [31–33].

Além da temperatura, a estabilidade da magnetização depende fortemente do volume das partículas magnéticas. Em partículas suficientemente pequenas, o sistema pode comportar-se como um único domínio magnético, no qual a magnetização é uniforme em todo o cristal. Nesses casos, a estabilidade temporal da magnetização é controlada pela energia de anisotropia magnética, dada aproximadamente por

$$E = KV \tag{3.1}$$

onde K é a constante de anisotropia magnetocristalina e V é o volume da partícula [31, 32].

A probabilidade de reversão espontânea da magnetização sob efeito de flutuações

térmicas é descrita pelo modelo de relaxamento de Néel. O tempo médio necessário para que ocorra a inversão da magnetização (denominado tempo de relaxação) é expresso por

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \tag{3.2}$$

onde τ_0 é o tempo característico de tentativa (da ordem de 10^{-9}–10^{-10} s), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta [31, 32, 34].

Essa relação evidencia a forte dependência exponencial da estabilidade magnética em relação ao volume da partícula. Para partículas muito pequenas, típicas da fração fina do material particulado atmosférico, o termo KV pode tornar-se comparável à energia térmica kT, reduzindo drasticamente o tempo de relaxação. Quando τ se torna menor que o tempo de medição experimental, a magnetização média observada tende a zero na ausência de campo aplicado, caracterizando o regime superparamagnético [31–33].

O limiar entre comportamento bloqueado e superparamagnético define a chamada temperatura de bloqueio (T_B), que depende simultaneamente de K, V e da escala temporal de observação. Assim, partículas nanométricas de magnetita ou outros óxidos de ferro presentes em aerossóis urbanos podem apresentar comportamento superparamagnético à temperatura ambiente, enquanto partículas ligeiramente maiores permanecem magneticamente bloqueadas, preservando magnetização remanente estável [32, 33].

3.1.1 Propriedades magnéticas dos materiais

A resposta magnética de um material decorre da natureza dos momentos magnéticos atômicos e, sobretudo, do tipo de interação de troca estabelecida entre eles na estrutura cristalina. A classificação dos materiais segundo seu comportamento magnético constitui, portanto, um arcabouço conceitual essencial para a interpretação de dados em magnetismo ambiental, especialmente quando se busca identificar e quantificar fases portadoras de ferro em material particulado atmosférico [21, 31, 32]. Do ponto de vista físico, os materiais podem ser agrupados em dois grandes conjuntos: aqueles que não apresentam ordenamento magnético coletivo e aqueles nos quais interações de troca produzem ordenamento cooperativo de spins.

Materiais diamagnéticos e paramagnéticos não exibem magnetização espontânea. No diamagnetismo, presente em toda a matéria, a aplicação de um campo externo induz correntes orbitais que geram um momento magnético oposto ao campo aplicado, resultando em susceptibilidade negativa e de baixa magnitude. Em minerais comuns de matriz, como silicatos e carbonatos, essa contribuição é geralmente pequena, mas pode se tornar relevante quando fases ferrimagnéticas estão ausentes ou

em concentrações muito baixas [31, 32].

O paramagnetismo, por sua vez, ocorre em materiais contendo íons com elétrons desemparelhados, como Fe^{3+} ou Fe^{2+} isolados em estruturas cristalinas. Na ausência de campo externo, os momentos magnéticos encontram-se desordenados devido à agitação térmica, resultando em magnetização macroscópica nula. Sob campo aplicado, ocorre alinhamento parcial desses momentos, produzindo susceptibilidade positiva, geralmente pequena e dependente da temperatura, aproximadamente descrita pela Lei de Curie. Acima das temperaturas críticas de ordenamento (temperatura de Curie ou de Néel), fases magneticamente ordenadas passam ao estado paramagnético [32, 33].

Em termos ambientais, tanto o diamagnetismo quanto o paramagnetismo contribuem de forma secundária para o sinal magnético total, sendo frequentemente tratados como componentes de fundo frente às fases ferrimagnéticas dominantes [21].

Nos materiais com ordenamento magnético coletivo, interações de troca entre spins vizinhos superam a desordem térmica abaixo de uma temperatura crítica, produzindo organização cooperativa dos momentos magnéticos. No ferromagnetismo, os momentos alinham-se paralelamente, gerando magnetização espontânea mesmo na ausência de campo externo. Esse comportamento é caracterizado por elevada susceptibilidade, histerese e presença de domínios magnéticos. Embora o ferromagnetismo clássico seja típico de metais como ferro e níquel, ele fornece a base conceitual para compreender sistemas magnéticos mais complexos encontrados em minerais naturais [31, 32].

O ferrimagnetismo, mais relevante para o magnetismo ambiental, ocorre quando sub-redes magnéticas se alinham antiparalelamente, mas com magnitudes distintas, resultando em magnetização líquida não nula. A magnetita (Fe_3O_4), com estrutura espinélio inversa, constitui o exemplo mais importante. Devido à sua alta magnetização de saturação e forte resposta à aplicação de campo, pequenas quantidades de magnetita ou maghemita podem dominar a susceptibilidade magnética total de sedimentos, solos ou material particulado atmosférico [21, 32].

No antiferromagnetismo, os momentos organizam-se em sub-redes antiparalelas de igual magnitude, resultando em magnetização macroscópica próxima de zero. A hematita é um exemplo clássico, apresentando ordenamento abaixo da temperatura de Néel. Contudo, imperfeições estruturais ou leve inclinação dos spins podem gerar uma magnetização remanente fraca, frequentemente descrita como antiferromagnetismo imperfeito. Apesar de sua magnetização específica relativamente baixa quando comparada à magnetita, a hematita pode contribuir significativamente para a coercividade do conjunto mineral [31, 32].

Em estudos de poluição atmosférica, a distinção entre esses comportamentos é

fundamental para interpretar parâmetros como susceptibilidade magnética, magnetização remanente e coercividade. Fases ferrimagnéticas, particularmente magnetita e maghemita associadas a processos de combustão e desgaste veicular, tendem a dominar a resposta magnética devido à sua elevada magnetização de saturação. Em contraste, fases antiferromagnéticas como a hematita contribuem mais modestamente para a magnetização total, mas podem influenciar a distribuição de coercividades observada em curvas de histerese e desmagnetização [21].

3.2 Mineralogia dos principais óxidos de ferro em ambientes atmosféricos

A composição mineralógica do material particulado atmosférico rico em ferro é dominada por óxidos e oxi-hidróxidos formados tanto por processos naturais quanto por atividades antrópicas de alta temperatura. A identificação e caracterização dessas fases minerais são fundamentais no magnetismo ambiental, uma vez que suas propriedades estruturais e químicas controlam diretamente o comportamento magnético observado em análises de susceptibilidade, histerese e dependência térmica [21, 32].

Os principais minerais portadores de ferro em ambientes atmosféricos urbanos incluem magnetita (Fe_3O_4), maghemita (γ-Fe_2O_3), hematita (α-Fe_2O_3), goethita (α-FeOOH) e, em menor proporção, wüstita (FeO).

Tabela 3.1: Propriedades físicas e magnéticas dos principais minerais portadores de ferro. Valores compilados de Tauxe (2010, Tabela 6.1) e referências originais indicadas na própria tabela.

Mineral	Fórmula	T_C/T_N (°C)	M_s (Am^2/kg)	Transições	Referências
Magnetita	Fe_3O_4	580	92	Verwey: 110–120 K	DO97; OR84; OD93
Maghemita	γ-Fe_2O_3	590–675	74	Verwey suprimida	DO97
TM60	$Fe_{2.4}Ti_{0.6}O_4$	150	24	Verwey suprimida	DO97
Hematita	α-Fe_2O_3	675 (N)	0.4	Morin: 250–260 K	OR84; DO97
Goethita	α-FeOOH	70–125 (N)	10^{-3}–1	–	OR84; Dek89
Pirrotita	Fe_7S_8	270–325	0.4–20	34 K (LT)	Dek88; Dek89; OR84
Greigita	Fe_3S_4	∼330*	∼25	–	Rob95; DO97

DO97 = Dunlop & Özdemir (1997); OR84 = O'Reilly (1984); OD93 = Özdemir & Dunlop (1993); Dek88/89 = Dekkers (1988, 1989); Rob95 = Roberts (1995). *Temperatura máxima de desbloqueio.

As propriedades físicas e magnéticas desses minerais (Tabela 3.1) evidenciam contrastes marcantes entre fases ferrimagnéticas, como a magnetita e a greigita, caracterizadas por elevada magnetização de saturação (M_S) e temperaturas críticas bem definidas, e fases antiferromagnéticas, como hematita e goethita, que apresentam magnetização significativamente inferior e coercividades elevadas. Essas diferenças controlam diretamente a resposta magnética do material particulado atmosférico, influenciando parâmetros como susceptibilidade magnética, coercividade e comportamento térmico.

A magnetita apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, na qual íons Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e uma combinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupa sítios octaédricos. Essa configuração resulta em ordenamento ferrimagnético, conferindo elevada magnetização de saturação ($\approx$ 92–100 Am^2/kg) e temperatura de Curie próxima de 580 °C [31, 32].

Além da transição ferrimagnética em altas temperaturas, a magnetita apresenta uma importante transição de fase em baixa temperatura, denominada transição de Verwey, que ocorre em aproximadamente 120–125 K [35]. Acima dessa temperatura, a magnetita exibe simetria cúbica; abaixo dela, ocorre uma transição estrutural de primeira ordem para uma fase monoclínica, associada a um ordenamento eletrônico parcial entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos [35].

A transição de Verwey envolve uma redução abrupta da mobilidade eletrônica nos sítios B, com diminuição do mecanismo de *electron hopping* entre Fe^{2+} e Fe^{3+}, resultando em aumento significativo da resistividade elétrica [35]. Do ponto de vista magnético, essa transição produz uma mudança marcada na anisotropia magnetocristalina e em parâmetros como susceptibilidade e remanência abaixo de T_V [32, 35].

A magnitude e a definição da transição de Verwey dependem da estequiometria, da oxidação e do tamanho de partícula, sendo progressivamente atenuadas ou deslocadas para temperaturas mais baixas em magnetitas não estequiométricas ou parcialmente oxidadas [32, 35].

A maghemita (γ-Fe_2O_3) possui estrutura derivada da magnetita, diferenciando-se pela ausência de Fe^{2+} e presença de vacâncias catiônicas. É também ferrimagnética, porém com magnetização de saturação inferior à da magnetita ($\approx$ 60–80 Am^2/kg). Frequentemente ocorre como produto de oxidação parcial da magnetita, especialmente em partículas atmosféricas expostas a ambientes oxidantes [36].

A hematita (α-Fe_2O_3) cristaliza no sistema trigonal (estrutura do tipo coríndon) e apresenta ordenamento antiferromagnético abaixo de sua temperatura de Néel (675 °C) [32]. Em temperaturas acima da transição de Morin (260 K), os spins estão levemente inclinados em relação ao plano basal, produzindo uma fraca magnetização remanente devido ao fenômeno de *spin canting* induzido por interação de Dzyaloshinskii–Moriya [32, 36]. Como consequência de seu caráter antiferromagnético, a hematita apresenta magnetização de saturação muito baixa quando comparada à magnetita, tipicamente da ordem de $\sim$0,2–0,4 $A\,m^2/kg$ à temperatura ambiente [32, 36].

A transição de Morin ocorre em torno de 260 K (aproximadamente -10 a -15 °C) em cristais estequiométricos bem desenvolvidos. Abaixo dessa temperatura, os spins tornam-se colineares e alinham-se paralelamente ao eixo cristalográfico c, suprimindo o *spin canting* e eliminando a magnetização fraca característica da fase acima de

T_M [32, 36].

A goethita (α-FeOOH) é um oxi-hidróxido antiferromagnético que cristaliza no sistema ortorrômbico e apresenta temperatura de Néel em torno de 120 °C [32]. Sua magnetização de saturação é ainda menor que a da hematita, tipicamente variando entre ∼0,02–0,1 $\mathrm{A\,m^2/kg}$ em materiais naturais bem cristalizados [32, 36]. Em partículas ultrafinas, efeitos de desordem superficial podem produzir magnetização ligeiramente superior à observada em cristais macroscópicos. A goethita é típica de processos pedogenéticos e de intemperismo, sendo frequentemente associada à fração mineral proveniente de ressuspensão de solos [21, 36].

A presença desses minerais na atmosfera urbana pode estar associada a duas origens principais: natural e antrópica. Processos naturais incluem intemperismo químico de rochas, formação pedogenética e ressuspensão de partículas do solo. Nesses contextos, hematita e goethita tendem a predominar, especialmente em climas tropicais e subtropicais, onde processos de oxidação são intensos [36].

Em áreas industrializadas, a magnetita constitui o principal portador magnético do material particulado atmosférico. Processos siderúrgicos, combustão de combustíveis fósseis e atividades metalúrgicas produzem partículas ricas em ferro sob condições de alta temperatura. Nessas circunstâncias, ocorre nucleação e resfriamento rápido de gotículas fundidas, originando partículas esferoidais de magnetita frequentemente associadas a metais traço [21, 37, 38].

A oxidação progressiva dessas partículas na atmosfera pode levar à formação de maghemita e, em estágios mais avançados, hematita. Essa sequência transformacional depende de fatores como temperatura, disponibilidade de oxigênio, umidade e tempo de residência atmosférico [36].

Além disso, o tamanho das partículas influencia significativamente o comportamento magnético. Frações ultrafinas podem apresentar comportamento superparamagnético, enquanto partículas maiores podem se comportar como monodomínio ou multidomínio, afetando a susceptibilidade magnética e os parâmetros de histerese [32].

A predominância de magnetita em ambientes urbanos industrializados explica a forte correlação observada entre susceptibilidade magnética e concentração de poluentes atmosféricos ricos em ferro. Estudos demonstram que parâmetros magnéticos podem ser utilizados como proxies eficientes para monitoramento de poluição urbana, especialmente em regiões com intensa atividade metalúrgica [6, 21].

Por outro lado, a presença significativa de hematita ou goethita pode indicar contribuição de fontes naturais ou processos de transformação atmosférica. Dessa forma, a caracterização mineralógica detalhada permite discriminar fontes emissoras e interpretar assinaturas magnéticas observadas em amostras ambientais.

3.3 Grandezas fundamentais e resposta magnética dos materiais

O comportamento magnético de um material, sob uma determinada condição térmica, pode ser descrito a partir de sua resposta à aplicação de um campo magnético externo. Essa resposta é controlada pela origem quântica dos dipolos magnéticos atômicos e pela natureza das interações estabelecidas entre eles no interior da estrutura cristalina [31, 32].

Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular dos elétrons — tanto orbital quanto de spin — sendo este último o principal responsável pela magnetização observada em minerais portadores de ferro [31, 32]. Em nível macroscópico, a magnetização $\vec{M}$ de um corpo é definida como o momento de dipolo magnético por unidade de volume:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu_i},$$

onde $\vec{\mu_i}$ representa o momento magnético individual e V o volume do material [39].

O campo magnético pode ser descrito por duas grandezas vetoriais distintas: o campo aplicado $\vec{H}$, associado às correntes elétricas que o geram, e a indução magnética $\vec{B}$, que incorpora a resposta magnética do meio. No Sistema Internacional, a relação constitutiva entre essas grandezas é dada por:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}),$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N A^{-2} representa a permeabilidade magnética do vácuo [39].

A intensidade da resposta magnética de um material é quantificada pela susceptibilidade magnética volumétrica κ, definida como:

$$\kappa = \frac{M}{H}.$$

Como $\vec{M}$ e $\vec{H}$ são expressos em A/m, a susceptibilidade volumétrica é adimensional no Sistema Internacional [39]. Em geociências, utiliza-se frequentemente a susceptibilidade específica em massa χ, definida por:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho},$$

onde ρ é a densidade do material (kg/m^3), resultando em χ expresso em m^3/kg [32, 33].

No interior de um sólido cristalino, a indução magnética local resulta não apenas do campo aplicado, mas também dos campos internos gerados pelos momentos magnéticos vizinhos. Assim, a classificação do comportamento magnético dos minerais (diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético ou antiferromagnético) depende da natureza das interações microscópicas e da organização estrutural do sistema [31–33].

Embora a classificação magnética dos minerais derive de princípios microscópicos fundamentais, sua caracterização em amostras naturais depende da mensuração de parâmetros macroscópicos obtidos experimentalmente. No âmbito do magnetismo ambiental, grandezas como susceptibilidade magnética, magnetizações remanentes induzidas e parâmetros de coercividade são amplamente empregadas como proxies da concentração, mineralogia e granulometria das fases ferrimagnéticas presentes nas amostras.

3.4 Parâmetros magnéticos aplicados ao magnetismo ambiental

3.4.1 Susceptibilidade magnética e dependência de frequência

A susceptibilidade magnética em campo baixo (χ) expressa a resposta inicial de um material à aplicação de um campo magnético externo de baixa intensidade. Do ponto de vista físico, trata-se da razão entre a magnetização induzida e o campo aplicado no regime linear, representando, portanto, um parâmetro fundamental para a caracterização magnética de materiais naturais e particulados ambientais.

Em sistemas geológicos e ambientais, a susceptibilidade magnética é amplamente utilizada como um indicador indireto (*proxy*) da concentração relativa de minerais ferrimagnéticos. Essa aplicação decorre da expressiva diferença de magnitude entre a magnetização induzida por minerais ferrimagnéticos, como magnetita e maghemita, e aquela associada a fases antiferromagnéticas, paramagnéticas ou diamagnéticas [40–42]. Mesmo quando presentes em pequenas proporções volumétricas, minerais ferrimagnéticos tendem a dominar a resposta total de susceptibilidade da amostra.

Entretanto, a susceptibilidade magnética constitui um parâmetro integrador, podendo refletir contribuições combinadas de múltiplas fases minerais. Dessa forma, sua interpretação deve considerar o contexto mineralógico e granulométrico da amostra analisada, especialmente em materiais heterogêneos, como solos, sedimentos urbanos e particulados atmosféricos.

Além da concentração mineral, a susceptibilidade também pode ser influenciada pelo tamanho das partículas e pelo estado de domínio magnético. Em particular, partículas ultrafinas que apresentam comportamento superparamagnético (SP) con-

tribuem de maneira específica para a susceptibilidade medida em campo alternado. Essas partículas possuem tempo de relaxação magnética extremamente curto, tipicamente da ordem de 10^{-9} s, o que implica dependência temporal da magnetização observada [43].

Com o objetivo de identificar a presença de partículas superparamagnéticas, é amplamente empregada a determinação da susceptibilidade dependente da frequência ($\chi_{\text{fd}}\%$). Esse parâmetro baseia-se na comparação entre os valores de susceptibilidade obtidos em duas frequências distintas do campo magnético alternado aplicado. À medida que a frequência aumenta, a escala temporal de observação diminui, deslocando o limite entre os regimes superparamagnético e monodomínio (SSD) para partículas de menor tamanho.

Em termos experimentais, mede-se a susceptibilidade em baixa frequência (χ_{lf} ou χ_B) e em alta frequência (χ_{hf} ou χ_A). O parâmetro $\chi_{\text{fd}}\%$ é então calculado por:

$$\chi_{\text{fd}}\% = \frac{\chi_{\text{lf}} - \chi_{\text{hf}}}{\chi_{\text{lf}}} \times 100 \tag{3.3}$$

ou, de forma equivalente,

$$\chi_{\text{fd}}\% = \left(\frac{\chi_B - \chi_A}{\chi_B}\right) \times 100. \tag{3.4}$$

Como o tempo de relaxação (τ) das partículas SP é muito reduzido, a condição $(1/\omega) < \tau$ implica que, em frequências mais elevadas, determinadas partículas deixam de acompanhar o campo alternado aplicado, resultando em valores menores de susceptibilidade. Assim, valores elevados de $\chi_{\text{fd}}\%$ indicam maior contribuição de partículas ultrafinas próximas ao limiar entre os regimes SP e SSD.

A ocorrência de partículas superparamagnéticas é frequentemente relatada em solos e paleossolos [44], podendo também estar associada a processos de combustão, formação pedogênica ou síntese biogênica. Em estudos de magnetismo ambiental, a análise de $\chi_{\text{fd}}\%$ constitui ferramenta robusta para inferência da distribuição granulométrica magnética e para a identificação de diferentes populações de partículas portadoras de ferro.

3.4.2 Magnetização remanente isotérmica (IRM)

A magnetização remanente isotérmica (IRM) corresponde à magnetização adquirida por uma amostra após a aplicação de um campo magnético externo estático, à temperatura ambiente, sendo posteriormente removido o campo aplicado. Esse parâmetro permite avaliar a capacidade dos minerais magnéticos presentes na amostra de adquirir e reter magnetização remanente, constituindo uma das ferramentas mais robustas para a caracterização da mineralogia magnética e da distribuição de

coercividades.

Em materiais contendo fases ferromagnéticas *lato sensu*, isto é, ferrimagnéticas e antiferromagnéticas fracamente magnetizadas, a aquisição progressiva de IRM sob campos crescentes fornece informações acerca da contribuição relativa de diferentes populações minerais, suas concentrações e seus espectros coercivos. A resposta magnética resulta da soma das contribuições individuais das fases presentes, cada qual caracterizada por propriedades intrínsecas como anisotropia magnetocristalina, tamanho de grão, forma das partículas e interações magnetoestáticas.

A magnetização adquirida sob o campo máximo de 1000 mT é denominada magnetização remanente isotérmica de saturação (SIRM). Para a maioria das fases ferrimagnéticas comuns em ambientes naturais, como magnetita e maghemita, campos entre 0,2 e 0,4 T são geralmente suficientes para atingir a saturação magnética [32]. Entretanto, minerais de maior coercividade, como hematita e goethita, requerem campos significativamente mais elevados, podendo ultrapassar 1,5–2 T no caso de titanohematitas e até valores superiores a 5 T para saturação completa de goethita [45, 46]. Assim, embora 1000 mT não garanta saturação absoluta de todas as fases antiferromagnéticas, esse campo é suficiente para saturar praticamente todas as fases ferrimagnéticas e permitir comparação consistente entre amostras.

As curvas de aquisição de IRM, obtidas quando se aplicam campos progressivamente crescentes, constituem uma técnica não destrutiva amplamente empregada na identificação de fases minerais magnéticas e na caracterização de seus espectros de coercividade em rochas, sedimentos e materiais particulados [32]. Experimentalmente, observa-se que a forma dessas curvas pode ser descrita por funções log-Gaussianas cumulativas, refletindo distribuições aproximadamente lognormais de coercividade associadas à granulometria e às propriedades intrínsecas das fases minerais [46]. Cada componente mineral pode ser caracterizada por parâmetros como o campo de meia saturação ($H_{1/2}$), a magnetização remanente isotérmica de saturação e um parâmetro de dispersão relacionado à largura do espectro coercivo.

Em sistemas naturais complexos, a presença de múltiplas fases pode ser investigada por meio de decomposições matemáticas da curva de aquisição, utilizando combinações lineares de funções log-Gaussianas cumulativas ou funções assimétricas do tipo Skewed Generalized Gaussian, que consideram desvios em relação à distribuição lognormal ideal [47–49]. Ferramentas computacionais como o programa MAX UnMix [42] permitem estimar as contribuições relativas das diferentes populações coercivas, distinguindo componentes saturadas e não saturadas dentro do intervalo de campo aplicado.

A aplicação do campo reverso de -300 mT tem por finalidade reverter preferencialmente a magnetização das fases de baixa coercividade, enquanto preserva majoritariamente a magnetização das fases de alta coercividade no sentido original.

A magnetização remanente resultante após esse campo reverso foi empregada no cálculo do S-ratio, definido segundo Bloemendal et al., (1992) [50] por:

$$\text{S-ratio} = 0{,}5 \times \frac{\text{SIRM} - \text{IRM}_{-300\,\text{mT}}}{\text{SIRM}}, \tag{3.5}$$

ou alternativamente expresso como $\text{IRM}_{-0,3T}/\text{SIRM}$, dependendo da convenção adotada. Esse parâmetro fornece estimativa da contribuição relativa entre minerais de baixa coercividade (e.g., magnetita e titanomagnetitas) e minerais de alta coercividade (e.g., hematita e goethita). Valores de S-ratio próximos de 1 indicam predominância de fases ferrimagnéticas de baixa coercividade, enquanto valores mais baixos refletem contribuição significativa de minerais antiferromagnéticos de alta coercividade [41, 42, 51].

3.4.3 Magnetização remanente anhisterética (ARM)

A Magnetização Remanente Anisterética (ARM) é adquirida quando uma amostra é submetida à aplicação de um campo magnético alternado (AF), cuja amplitude é gradualmente reduzida até zero, simultaneamente à imposição de um campo magnético direto (DC) fraco e constante. Nesse processo, os momentos magnéticos associados a grãos com coercividades iguais ou inferiores à amplitude máxima do campo alternado tendem a se alinhar preferencialmente na direção do campo DC, resultando na aquisição de uma magnetização remanente estável [52].

Na ausência de um campo DC, a aplicação de um campo alternado decrescente promove a desmagnetização progressiva da amostra, uma vez que os momentos magnéticos são redistribuídos de forma aleatória. No entanto, quando um campo DC é aplicado concomitantemente ao AF, essa redistribuição deixa de ser aleatória, passando a apresentar uma orientação preferencial associada ao campo externo, caracterizando a ARM [53].

Como a ARM adquirida é proporcional à intensidade do campo DC aplicado, esse parâmetro é comumente expresso na forma da suscetibilidade de ARM, definida como:

$$\chi_{\text{ARM}} = \frac{\text{ARM}}{\text{DC}}, \tag{3.6}$$

em que χ_{ARM} é um parâmetro adimensional no Sistema Internacional, permitindo a comparação direta entre amostras.

O parâmetro χ_{ARM} é fortemente dependente do tamanho dos grãos magnéticos, sendo amplamente utilizado para identificar variações na abundância de partículas ferrimagnéticas finas de domínio simples. Entretanto, trata-se de um parâmetro magnético volumétrico influenciado tanto pela concentração de partículas quanto

pelas interações magnéticas entre grãos, podendo ocorrer redução da ARM em amostras com elevada concentração magnética devido a efeitos de interação [54]. Além disso, a aquisição de ARM pode ser afetada por condições experimentais, incluindo as magnitudes dos campos AF e DC e as configurações instrumentais adotadas.

3.4.4 Curvas de baixa temperatura

Experimentos magnéticos em baixas temperaturas constituem uma das abordagens mais sensíveis para a identificação de fases minerais magnéticas e para a investigação de suas propriedades intrínsecas, como anisotropia magnetocristalina, estado de domínio magnético, distribuição granulométrica e estabilidade térmica da remanência. A principal vantagem desses experimentos reside na possibilidade de detectar transições estruturais e magnéticas que ocorrem abaixo da temperatura ambiente, sem induzir alterações mineralógicas secundárias, fato que pode ocorrer em experimentos de altas temperaturas devido à neoformação de fases magnéticas.

As curvas de remanência obtidas sob os protocolos Zero-Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) permitem avaliar o comportamento da magnetização remanente sob diferentes históricos térmicos e magnéticos. Esses experimentos são particularmente úteis para a identificação de transições magnéticas associadas a mudanças estruturais cristalinas e para a detecção de partículas superparamagnéticas.

Além da análise granulométrica, essas curvas possibilitam identificar transições cristalinas associadas a fases específicas. A magnetita, por exemplo, apresenta a transição de Verwey (T_V) próxima a 120 K, caracterizada por uma mudança estrutural de simetria cúbica para monoclínica, acompanhada por alteração na direção preferencial do momento magnético. Essa transição se manifesta como uma variação abrupta ou inflexão nas curvas de remanência [41, 55]. Contudo, fatores como substituição catiônica, grau de oxidação (transformação parcial em maghemita), defeitos cristalinos, tensões internas e redução do tamanho de grão podem deslocar a T_V para temperaturas inferiores ou tornar a transição menos pronunciada [56–58]. Estudos experimentais indicam que grãos muito finos de magnetita podem apresentar T_V reduzida para valores próximos de 110 K ou até mesmo supressão parcial da transição [59].

De forma análoga, a hematita pode ser identificada por meio da transição de Morin (T_M), que ocorre tipicamente em torno de 250 K e corresponde a uma reorientação do momento magnético do estado antiferromagnético com leve momento parasítico para uma configuração estritamente antiferromagnética [41]. Entretanto, variações no tamanho de grão e na presença de defeitos estruturais podem deslocar ou suavizar essa transição. Grãos monodomínio de hematita, por exemplo, tendem a apresentar T_M menos definida e deslocada para temperaturas mais baixas quando

comparados a grãos multidomínio [60].

O protocolo de magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RT-SIRM) é empregado para avaliar o comportamento térmico da remanência adquirida em condições ambientais [32, 33]. A curva RT-SIRM é particularmente eficaz na identificação da magnetita estequiométrica por meio da observação da transição de Verwey durante o resfriamento e aquecimento [59, 61]. A presença, forma e reversibilidade dessa transição fornecem indícios sobre o estado de oxidação do mineral e sobre a integridade estrutural da fase [32, 59]. Transições pouco definidas ou ausentes podem indicar magnetita parcialmente oxidada, elevada densidade de defeitos ou granulometria muito fina [59, 61].

Além disso, o protocolo RT-SIRM permite detectar a transição de Morin associada à hematita, bem como possíveis contribuições de goethita e outras fases antiferromagnéticas [32, 33]. A análise conjunta das curvas ZFC, FC e RT-SIRM aumenta a robustez da interpretação mineralógica, pois cada protocolo enfatiza diferentes aspectos da estabilidade térmica e do comportamento coercivo das fases presentes [33, 61].

A susceptibilidade AC, particularmente suas componentes em fase (χ') e fora de fase (χ''), é sensível a processos dinâmicos de magnetização [32]. Em partículas superparamagnéticas, o tempo de relaxação do momento magnético depende da temperatura e do volume da partícula, produzindo máximos característicos em χ'' na vizinhança da temperatura de bloqueio [33, 59]. Em grãos monodomínio estáveis, a resposta é dominada por processos reversíveis de rotação coerente, enquanto em grãos multidomínio a movimentação de paredes de domínio contribui significativamente para a resposta magnética [32, 62].

A dependência da susceptibilidade com a frequência permite avaliar o regime de relaxação magnética e distinguir populações granulométricas distintas. Variações na posição e intensidade dos picos com a frequência fornecem estimativas indiretas da energia de anisotropia e da distribuição volumétrica das partículas [60]. Além disso, alterações abruptas na susceptibilidade em baixas temperaturas podem estar associadas a transições estruturais, reforçando as interpretações obtidas a partir das curvas de remanência [32, 62].

A integração dos protocolos ZFC, FC, RT-SIRM e susceptibilidade AC em baixas temperaturas permite uma caracterização abrangente das assembleias minerais magnéticas presentes nas amostras. Diferentemente de experimentos de aquecimento a altas temperaturas, nos quais podem ocorrer reações químicas e neoformação de fases magnéticas, os experimentos criogênicos preservam a assembleia mineralógica original, fornecendo diagnóstico mais confiável do material prístino [32, 33].

3.4.5 Ciclos de Histerese e Curvas de Reversão de Primeira Ordem (FORC)

A caracterização detalhada das propriedades magnéticas de materiais naturais requer a utilização de técnicas capazes de discriminar, de forma integrada, a mineralogia magnética, o estado de domínio, o espectro de coercividades e o grau de interação entre partículas. Em assembleias complexas, como aquelas típicas de material particulado atmosférico, diferentes populações granulométricas e fases minerais podem coexistir, produzindo assinaturas magnéticas compostas. Nesse contexto, os ciclos de histerese e os diagramas de Curvas de Reversão de Primeira Ordem (First Order Reversal Curves – FORC) constituem ferramentas fundamentais para a análise magnética e mineralógica

O ciclo de histerese é obtido pela aplicação progressiva de um campo magnético até que a amostra atinja a magnetização de saturação (M_s), estado no qual os momentos magnéticos encontram-se alinhados paralelamente ao campo aplicado. A redução do campo a zero permite determinar a magnetização remanente de saturação (M_{rs}), que representa a fração da magnetização preservada na ausência de campo externo. A inversão subsequente do campo até valores negativos elevados conduz à saturação negativa ($-M_s$), completando o ciclo.

A partir dos ciclos corrigidos podem ser determinados os seguintes parâmetros magnéticos fundamentais:

- Magnetização de saturação (M_s);
- Magnetização remanente de saturação (M_{rs});
- Campo coercivo (B_c), necessário para reduzir a magnetização total a zero;
- Coercividade remanente (B_{cr}), obtida a partir das curvas backfield, correspondente ao campo reverso necessário para anular a remanência previamente saturada.

Esses parâmetros fornecem informações diagnósticas sobre o estado de domínio magnético. Grãos monodomínio (SD) apresentam elevada estabilidade remanente, refletida em altos valores de M_{rs}/M_s e coercividades relativamente elevadas. Em contraste, partículas multidomínio (MD), caracterizadas pela presença de paredes de domínio móveis, tendem a exibir menores valores de M_{rs}/M_s e coercividades reduzidas, uma vez que pequenas variações energéticas são suficientes para promover o deslocamento das paredes de domínio [63].

As razões M_{rs}/M_s e B_{cr}/B_c são tradicionalmente representadas no diagrama de Day [64, 65], amplamente utilizado para estimar o estado de domínio dominante em assembleias naturais. Entretanto, interpretações baseadas exclusivamente nesse

diagrama podem ser ambíguas, especialmente em sistemas contendo misturas de estados de domínio ou múltiplas fases minerais com diferentes espectros de coercividade [41, 66]. Interações magnetostáticas, oxidação parcial, substituições catiônicas e variações granulométricas podem deslocar os dados para regiões intermediárias, simulando comportamento pseudo-monodomínio (PSD).

A principal vantagem dos diagramas FORC é a capacidade de separar contribuições associadas à coercividade intrínseca das partículas daquelas relacionadas às interações magnetostáticas entre grãos. A interpretação é realizada por comparação com padrões experimentais previamente estabelecidos a partir de amostras sintéticas e naturais bem caracterizadas [62, 67, 68]. Esse arcabouço comparativo permite identificar populações magnéticas específicas mesmo quando presentes simultaneamente na amostra.

Partículas superparamagnéticas (SP) produzem distribuições concentradas próximas à origem do diagrama FORC, refletindo coercividades muito baixas e ausência de remanência estável à temperatura ambiente [61, 69]. Grãos monodomínio (SD) tipicamente geram distribuições estreitas ao longo do eixo de coercividade, com baixa dispersão no eixo de interação, indicando comportamento magneticamente estável e fraca interação interpartículas [61, 69]. Assembleias dominadas por grãos pseudo-monodomínio (PSD) apresentam distribuições mais amplas e frequentemente alongadas, refletindo características intermediárias entre SD e MD [62, 67]. Já sistemas predominantemente multidomínio (MD) tendem a exibir concentrações em baixas coercividades e maior dispersão no eixo de interação, associadas à mobilidade de paredes de domínio e a interações magnetostáticas coletivas [61, 69].

Além da identificação do estado de domínio, os diagramas FORC permitem avaliar o grau de acoplamento magnético entre partículas. Distribuições simétricas e centradas próximas ao eixo $B_u = 0$ indicam sistemas pouco interativos, enquanto assimetrias e deslocamentos significativos sugerem interações magnetostáticas relevantes [61, 69]. Esse aspecto é particularmente importante em materiais particulados atmosféricos, nos quais agregação física e heterogeneidade granulométrica podem intensificar o acoplamento magnético.

Uma vantagem adicional das medições em temperatura ambiente é a preservação da assembleia mineralógica original durante o experimento, diferentemente de experimentos em altas temperaturas, nos quais podem ocorrer neoformações minerais ou transformações irreversíveis [32, 61]. Dessa forma, ciclos de histerese e diagramas FORC fornecem informações representativas do estado magnético intrínseco do material.

A integração dos parâmetros derivados dos ciclos de histerese com as distribuições obtidas por FORC constitui, portanto, uma abordagem complementar e robusta para a caracterização magneto-mineralógica [61, 67].

3.5 Estados de domínio magnético e efeitos de tamanho de partícula

Além da composição química e da estrutura cristalina, o tamanho e a morfologia das partículas exercem influência decisiva sobre o comportamento magnético observado. Em cristais suficientemente grandes, a magnetização espontânea organiza-se em regiões de magnetização uniforme denominadas domínios magnéticos, cuja formação reduz a energia magnetostática total do sistema. As regiões de transição entre domínios são conhecidas como paredes de domínio, nas quais ocorre rotação gradual dos momentos magnéticos.

Partículas que apresentam múltiplos domínios são classificadas como multidomínio (MD). À medida que o tamanho do grão diminui, a formação de paredes de domínio torna-se energeticamente desfavorável [41] resultando em partículas monodomínio (SD), nas quais a magnetização é espacialmente uniforme. Entre esses dois extremos ocorre o regime pseudomonodomínio (PSD), caracterizado por configurações internas mais complexas, incluindo estados do tipo vortex [33, 51].

Em partículas ainda menores, abaixo de um tamanho crítico dependente do mineral, a energia térmica pode superar a barreira de anisotropia magnética, promovendo flutuações rápidas da magnetização. Esse regime é denominado superparamagnético (SP), sendo caracterizado por ausência de magnetização remanente estável e por forte contribuição à susceptibilidade magnética dependente da frequência [6, 34].

No caso da magnetita, por exemplo, grãos na faixa nanométrica tendem a apresentar comportamento SP ou SD, enquanto partículas micrométricas frequentemente exibem comportamento PSD ou MD. Essa dependência granulométrica é particularmente relevante em estudos de magnetismo ambiental, nos quais a distribuição de tamanhos pode refletir processos distintos de formação, emissão e transporte de partículas.

3.6 Dependência térmica das propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos minerais também variam em função da temperatura. Em baixas temperaturas, ocorrem transições estruturais relevantes para a identificação mineralógica. Na magnetita, a transição de Verwey ($T_V \sim 120$ K) está associada à mudança estrutural de simetria cúbica para monoclínica, implicando alteração no valor da anisotropia magnetocristalina [57, 58]. Já na hematita, a transição de Morin ($T_M \sim 250$ K) marca a passagem de um estado antiferromagnético imperfeito para um alinhamento antiparalelo ideal dos spins, com consequente redução da magnetização remanente. Entretanto, as temperaturas de transição podem sofrer variações significativas em função do tamanho de partícula

e do estado de oxidação dos minerais envolvidos [59, 60].

Essas transições constituem ferramentas diagnósticas importantes na caracterização mineralógica de partículas portadoras de ferro, particularmente quando associadas a experimentos de magnetização em baixa temperatura.

Capítulo 4

Procedimentos experimentais

4.1 Caracterização e suas Origens

Os materiais particulados portadores de ferro presentes no ar atmosférico podem ser originados tanto de processos naturais quanto de atividades antropogênicas, sendo estas últimas predominantes em áreas urbanas e industriais, como o município de Volta Redonda. Em ambientes fortemente impactados por atividades siderúrgicas e logísticas, as fontes emissoras incluem o desgaste mecânico de pavimentos e trilhos ferroviários, emissões industriais associadas a processos metalúrgicos, combustão de carvão mineral e tráfego ferroviário intenso [4, 70].

Esses particulados frequentemente contêm fases minerais ricas em ferro, especialmente óxidos como magnetita (Fe_3O_4), maghemita (γ-Fe_2O_3) e hematita (α-Fe_2O_3) [22, 71]. Tais minerais podem ocorrer sob diferentes morfologias e estados de oxidação, refletindo as condições físico-químicas de formação e transformação atmosférica. Além disso, essas partículas frequentemente se encontram associadas a metais potencialmente tóxicos, como cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) e chumbo (Pb) [6, 72], o que amplia significativamente sua relevância ambiental e sanitária.

No contexto ambiental, a composição mineralógica, a granulometria e a morfologia dos materiais particulados portadores de ferro constituem parâmetros relevantes para a interpretação de sua origem e processos de formação. Essas características refletem as condições físico-químicas envolvidas na geração, transformação e deposição das partículas no ambiente atmosférico.

Além das fontes exógenas associadas a processos naturais e antropogênicos, a literatura descreve a ocorrência de materiais particulados portadores de ferro formados por biomineralização, processo caracterizado por controle biológico da nucleação e do crescimento cristalino. Tais partículas tendem a apresentar maior regularidade morfológica e controle cristalográfico.

A consideração desses diferentes mecanismos de formação fornece um arcabouço

conceitual para a interpretação dos resultados obtidos neste estudo, especialmente no que se refere à análise integrada das propriedades magnéticas e mineralógicas dos materiais particulados investigados.

4.2 Coleta de Amostras

A campanha de coleta de material particulado atmosférico em Volta Redonda foi conduzida nos dias 3 e 4 de julho de 2025, abrangendo diferentes zonas urbanas localizadas a distâncias variadas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), principal complexo siderúrgico da cidade. O desenho amostral foi estruturado com base em um zoneamento radial em relação à usina, com os pontos de coleta distribuídos em intervalos de distância previamente definidos: Até 3 km e um ponto a 24 km de distância (Figura 4.1 e 4.2). Essa abordagem permitiu avaliar a variação espacial do material particulado portador de ferro em função do afastamento da principal fonte emissora, possibilitando a análise de possíveis gradientes de concentração e de propriedades magnéticas associados à dispersão atmosférica.

Os pontos de coleta foram selecionados de modo a representar diferentes setores da malha urbana de Volta Redonda, incluindo áreas localizadas imediatamente em frente à CSN, regiões no entorno direto da planta industrial e bairros mais distantes, ainda inseridos no perímetro urbano (Figura 4.1). A distribuição espacial contemplou distintas direções em relação à usina, com o objetivo de minimizar vieses associados a uma única orientação preferencial e favorecer a caracterização da deposição atmosférica sob diferentes condições de exposição, incluindo variações topográficas e influência da circulação local de ventos no vale do rio Paraíba do Sul.

As amostras foram obtidas a partir de superfícies urbanas fixas, predominantemente lixeiras públicas e telhados de pontos de ônibus, selecionadas por apresentarem superfícies horizontais ou sub-horizontais continuamente expostas à deposição atmosférica seca. Adicionalmente, foi coletado material particulado acumulado ao longo das margens de vias pavimentadas. Esses substratos foram escolhidos por atuarem como coletores passivos de partículas ao longo do tempo, favorecendo o acúmulo progressivo de material fino e permitindo a obtenção de amostras representativas da deposição atmosférica integrada. A escolha dessas superfícies também visou reduzir interferências associadas à limpeza frequente, ressuspensão direta pelo tráfego imediato ou mobilidade do suporte de coleta.

A coleta foi realizada manualmente, utilizando pincéis de fibra de vidro e pás plásticas, a fim de evitar contaminação magnética durante o procedimento. O material acumulado foi cuidadosamente removido de superfícies selecionadas e, em seguida, transferidas para sacos plásticos com fecho hermético, devidamente identificadas e acondicionadas para transporte e posterior preparação laboratorial.

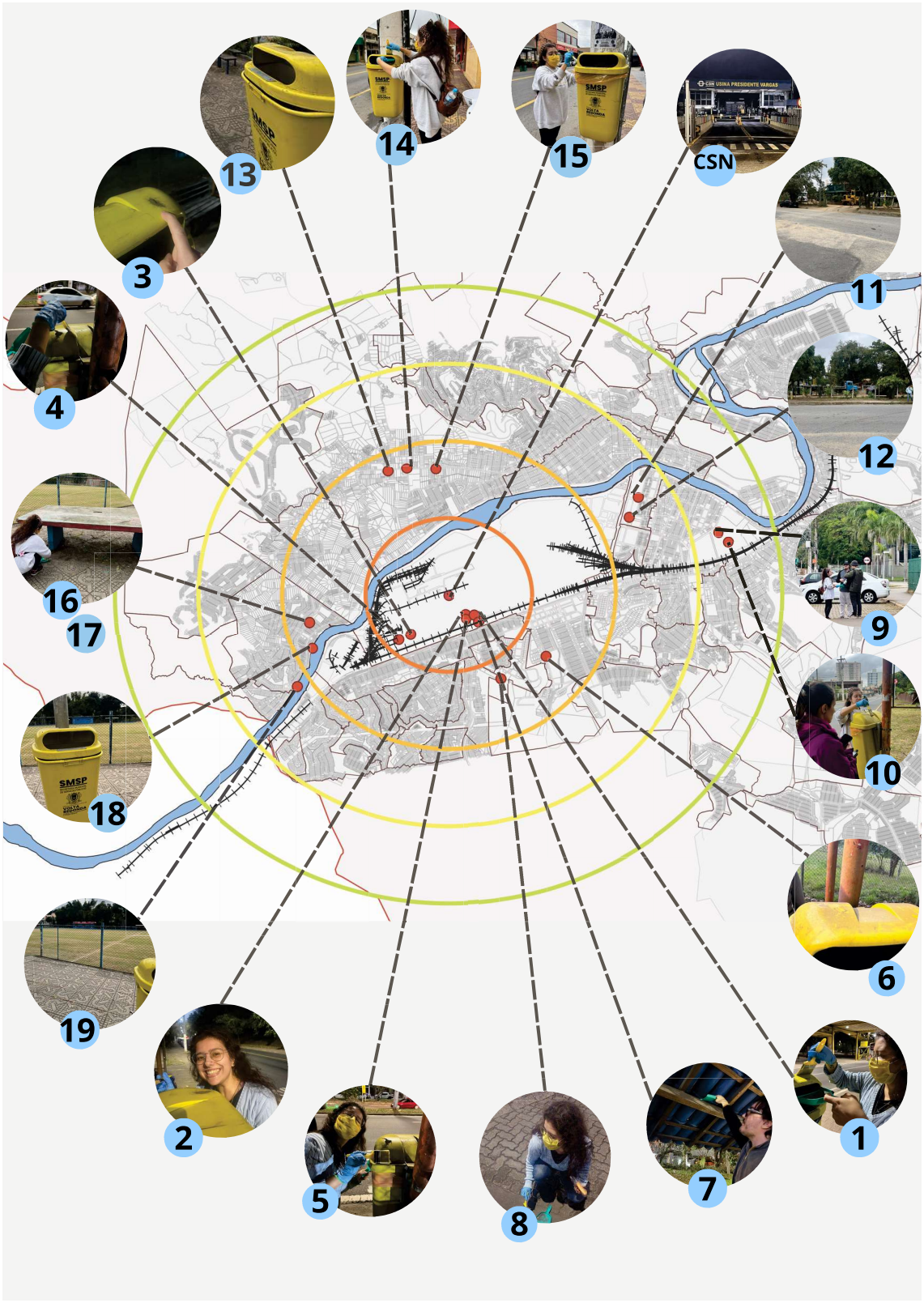


Figura 4.1: Locais de amostragem ao redor da Companhia Siderúrgica Nacional (sem escala).

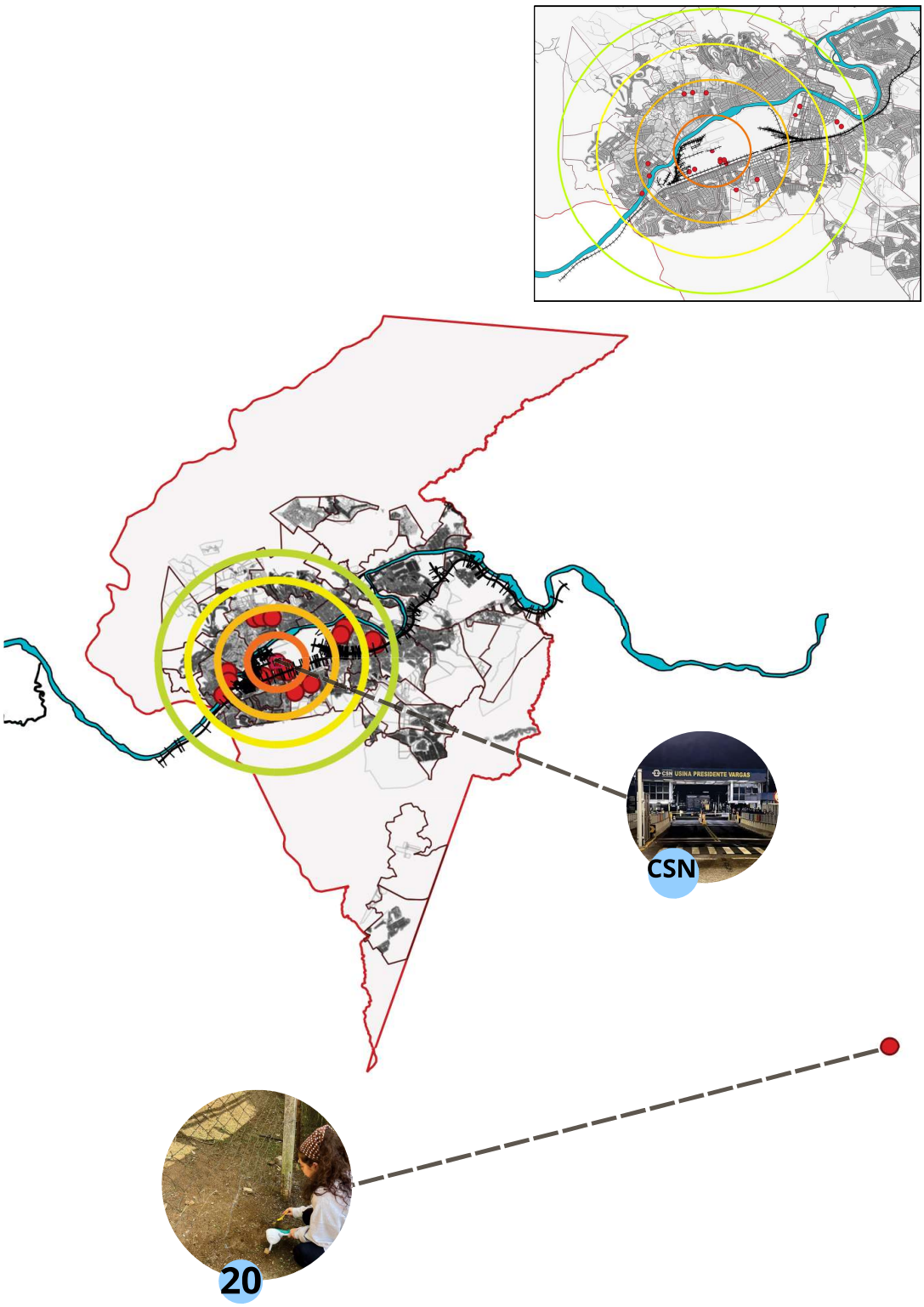


Figura 4.2: Local de amostragem do ponto fora da cidade (Ponto 20) coletado a fins de comparação (sem escala).

O georreferenciamento de cada ponto foi realizado em campo por meio de aparelho de GPS portátil, garantindo o registro preciso das coordenadas geográficas. A nomenclatura adotada consistiu em códigos iniciados por "VR", em referência ao município, seguidos por um código numérico de quatro dígitos e uma letra. Os dois primeiros dígitos correspondem ao ponto de coleta, os dois dígitos seguintes indicam o número sequencial da amostra naquele ponto e a letra final identifica o espécime individual.

No primeiro dia de campo (3 de julho de 2025), as atividades tiveram início às 17h25 e concentraram-se predominantemente nas regiões mais próximas à CSN, abrangendo oito pontos distribuídos nos intervalos de menor distância à usina. Durante parte desse período ocorreu chuva fraca; entretanto, a utilização de superfícies parcialmente protegidas, como telhados de pontos de ônibus, permitiu a continuidade das coletas sem comprometimento significativo da integridade do material acumulado.

No segundo dia de campo (4 de julho de 2025), as atividades foram retomadas às 8h, adotando-se estratégia inversa à do dia anterior, com início nos pontos mais distantes da CSN e progressão em direção às áreas mais próximas da usina. Nesse dia foram amostrados bairros adicionais, incluindo Retiro e Siderlândia, bem como um ponto localizado fora da área urbana de Volta Redonda, utilizado como referência comparativa para contraste com os pontos urbanos e avaliação de possíveis diferenças no sinal magnético de fundo regional.

Ao todo, foram definidos vinte pontos de coleta, totalizando 40 amostras de material particulado atmosférico. As informações relativas à localização dos pontos, distância em relação à CSN, tipo de superfície amostrada e códigos das amostras encontram-se sintetizadas na Tabela 4.1.

4.3 Caracterização da mineralogia magnética

Este estudo utiliza uma série de medidas magnéticas essenciais para investigar os impactos ambientais dos materiais particulados ao redor da CSN, em Volta Redonda. As principais técnicas empregadas incluem a Susceptibilidade Magnética (MS), Magnetização Remanente Isotérmica (IRM) e Magnetização Remanente Anisterética (ARM). Essas técnicas são fundamentais para a caracterização da mineralogia magnética dos materiais particulados e para a compreensão dos impactos ambientais resultantes da emissão de poluentes pela indústria.

Tabela 4.1: Pontos de amostragem, códigos das amostras, tipo de superfície e distância em relação à usina siderúrgica.

Ponto	Amostra	Tipo de superfície	Distância (km)
1	VR0101A	Lixeira pública	0.725
1	VR0101B	Lixeira pública	0.725
1	VR0101C	Telhado de ponto de ônibus	0.725
2	VR0201A	Margem de via pavimentada	0.693
3	VR0202A	Margem de via pavimentada	0.535
3	VR0202B	Margem de via pavimentada	0.535
4	VR0203A	Lixeira pública	0.648
4	VR0203B	Lixeira pública	0.648
5	VR0204A	Lixeira pública	0.702
5	VR0204B	Telhado de ponto de ônibus	0.702
6	VR0205A	Lixeira pública	0.464
6	VR0205B	Lixeira pública	0.464
8	VR0401A	Lixeira pública	0.958
8	VR0401B	Telhado de ponto de ônibus	0.958
9	VR0501A	Margem de via pavimentada	2.844
9	VR0501B	Margem de via pavimentada	2.844
10	VR0601A	Lixeira pública	2.767
10	VR0601B	Telhado de ponto de ônibus	2.767
11	VR0701A	Lixeira pública	2.108
11	VR0701B	Lixeira pública	2.108
12	VR0801A	Margem de via pavimentada	1.938
12	VR0801B	Margem de via pavimentada	1.938
12	VR0801C	Margem de via pavimentada	1.938
13	VR0901A	Margem de via pavimentada	2.459
13	VR0901B	Lixeira pública	2.459
14	VR1001A	Lixeira pública	2.325
14	VR1001B	Lixeira pública	2.325
15	VR1101A	Lixeira pública	2.100
16	VR1201A	Lixeira pública	2.724
16	VR1201B	Lixeira pública	2.724
17	VR1301A	Margem de via pavimentada	2.724
17	VR1301B	Margem de via pavimentada	2.724
18	VR1401A	Lixeira pública	2.734
18	VR1401B	Telhado de ponto de ônibus	2.734
18	VR1401C	Lixeira pública	2.734
18	VR1401D	telhado de ponto de ônibus	2.734
19	VR1501A	Lixeira pública	3.062
19	VR1501B	telhado de ponto de ônibus	3.062
20	VR1601A	Solo (ponto de referência)	24.947
20	VR1601B	Solo (ponto de referência)	24.947

4.3.1 Susceptibilidade magnética

As medições deste estudo foram realizadas em susceptibilímetro Kappabridge modelo MFK (AGICO, República Tcheca), operando em modo estático, nas frequências de 976 Hz (baixa frequência) e 15.616 Hz (alta frequência). O equipamento foi previamente calibrado de acordo com as especificações do fabricante, assegurando a confiabilidade dos dados obtidos.

Cada amostra foi medida ao menos três vezes em cada frequência, sendo adotada a média aritmética das determinações como valor final. Esse procedimento visou reduzir incertezas instrumentais e aumentar a reprodutibilidade analítica. A partir dos valores médios de χ_{lf} e χ_{hf}, foram calculados os respectivos valores de $\chi_{\mathrm{fd}}\%$, utilizados nas interpretações apresentadas nos capítulos subsequentes.

4.3.2 Magnetização Remanente Isotérmica

No presente estudo, a IRM foi aplicada por meio de um magnetizador por impulso (*pulse magnetizer*), no qual energia elétrica é armazenada em um banco de capacitores e rapidamente descarregada através de um solenoide envolvendo a amostra, produzindo pulsos de curta duração (ordem de milissegundos). Foram aplicados dois campos magnéticos uniaxiais sequenciais: inicialmente um campo positivo de 1000 mT, seguido por um campo na direção reversa de -300 mT. Após cada pulso, a magnetização remanente foi medida em um magnetômetro do tipo *spinner* (JR-6A, AGICO), assegurando elevada sensibilidade na determinação do momento magnético.

Embora o protocolo adotado neste trabalho não envolva aquisição completa de curvas e modelagens por decomposição matemática, a aplicação sequencial de 1000 mT e -300 mT possibilita extrair parâmetros diagnósticos amplamente utilizados em estudos de mineralogia magnética.

O presente estudo adota um protocolo simplificado em relação às abordagens de decomposição espectral completas e os parâmetros SIRM e S-ratio fornecem informações integradas sobre a concentração total de minerais portadores de remanência e sobre a contribuição relativa de populações de baixa e alta coercividade nas amostras de material particulado atmosférico analisadas.

4.3.3 Magnetização Remanente Anisterética

Neste estudo, a ARM foi adquirida por meio da aplicação de um campo alternado de 200 mT, com a superposição de um campo DC de 100 μT protocolo particularmente sensível a grãos ferrimagnéticos finos no intervalo superparamagnético a domínio simples estável, especialmente magnetita [41, 54]. As magnetizações foram

adquiridas utilizando um desmagnetizador por campo alternado LDA-5 (AGICO), acoplado a um magnetômetro spinner JR-6A (AGICO), no qual as magnetizações remanentes foram posteriormente medidas.

Para minimizar efeitos de concentração e melhor caracterizar populações de partículas magnéticas bem dispersas, também foi empregada a razão χ_{ARM}/SIRM, amplamente utilizada em estudos de magnetismo ambiental [21].

4.3.4 Curvas de baixa temperatura

Neste estudo, as medidas em baixas temperaturas foram realizadas nos sistemas MPMS3 e MPMS-XL (Quantum Design), os quais operam com magnetometria baseada em SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), permitindo elevada sensibilidade na determinação do momento magnético. Esses experimentos foram empregados como ferramentas diagnósticas para a identificação e caracterização das fases minerais magnéticas presentes no material particulado atmosférico [41, 55]. Ao todo, 15 espécimes representativas foram analisados segundo protocolos complementares descritos a seguir.

No protocolo FC, as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até 10 K sob a aplicação de um campo magnético de 2,5 T. Após atingir 10 K, o campo foi desligado e a magnetização remanente foi monitorada durante o aquecimento até a temperatura ambiente, em intervalos de 5 K, sob condições de campo nulo. Nesse procedimento, partículas superparamagnéticas com temperaturas de bloqueio inferiores à temperatura ambiente podem adquirir magnetização durante o resfriamento sob campo e, subsequentemente, desbloquear-se progressivamente durante o aquecimento, produzindo divergência característica entre as curvas FC e ZFC [73].

No protocolo ZFC, as amostras foram inicialmente resfriadas da temperatura ambiente até 10 K na ausência de campo magnético. A 10 K, aplicou-se um campo de 2,5 T para indução de magnetização remanente, o qual foi então removido antes do início do aquecimento. A magnetização foi medida durante o aquecimento, também sob campo nulo e com incrementos de 5 K. A comparação entre as curvas ZFC e FC permite avaliar a distribuição de temperaturas de bloqueio, fornecendo subsídios sobre o tamanho de grão, interações magnetoestáticas e possíveis contribuições superparamagnéticas.

Para o protocolo de magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RT-SIRM), um campo de 2,5 T foi aplicado à temperatura ambiente para induzir SIRM. Após a remoção do campo, a magnetização remanente foi medida durante o resfriamento até 10 K e, subsequentemente, durante o reaquecimento até a temperatura ambiente, com aquisição de dados a cada 5 K.

Adicionalmente, foi medida a susceptibilidade magnética AC no intervalo de

10 K a 300 K, com aquisição de dados a cada 5 K e frequências variando entre 1,0 e 499,5 Hz, conforme as configurações instrumentais disponíveis nos sistemas MPMS.

Os ciclos de histerese e as curvas de remanência reversa (backfield) foram obtidos para 15 espécimes utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM; LakeShore 8600 series). Para os ciclos completos foi aplicado um campo máximo de 1,8 T, enquanto as curvas backfield foram adquiridas com campos de até 2,5 T, garantindo a saturação mesmo na presença de fases de maior coercividade. Todos os dados foram corrigidos quanto às contribuições diamagnéticas e paramagnéticas por meio da remoção da inclinação linear em alto campo, de modo a isolar exclusivamente a fração ferrimagnética/ferromagnética da resposta magnética total.

Com o objetivo de refinar a análise das assembleias magnéticas, foram adquiridas curvas FORC para os mesmos 15 espécimes. Essa metodologia permite decompor a resposta magnética total em termos de distribuições de coercividade e campos de interação, fornecendo resolução superior em relação aos parâmetros integrados obtidos a partir dos ciclos de histerese.

O procedimento experimental consiste inicialmente na saturação da amostra sob campo positivo elevado. Em seguida, o campo é reduzido até um valor reverso específico (H_r), a partir do qual a magnetização é medida durante o aumento progressivo do campo até a saturação positiva. A repetição desse processo para múltiplos valores de H_r gera uma família de curvas parciais de reversão. A distribuição FORC é calculada a partir da segunda derivada mista da magnetização em relação ao campo aplicado e ao campo reverso, sendo representada em um diagrama bidimensional cujos eixos correspondem à coercividade (B_c) e ao campo de interação (B_u).

Capítulo 5

Resultados

5.1 Análises magnéticas à temperatura ambiente

De modo geral, os parâmetros de concentração magnética do material particulado apresentam valores mais elevados quando comparados a outras fontes naturais. Um resumo dos principais parâmetros magnéticos, incluindo χ, $\chi_{fd}\%$, ARM, SIRM e o S-ratio, é apresentado nas Tabelas 5.1,5.2 e 5.3.

Os boxplots de χ, ARM, SIRM e S-ratio (Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4) evidenciam a variabilidade global do sinal magnético, bem como a dispersão relativa entre as amostras. Observa-se que, embora exista variação intra-grupo, os intervalos interquartis são relativamente semelhantes entre os diferentes tipos de substrato amostrados, sugerindo comportamento magnético comparável entre os ambientes investigados.

As amostras coletadas em Volta Redonda exibem valores elevados de suscetibilidade magnética, com média de $2{,}2 \times 10^{-5}$ m^3 kg^{-1} ($\pm 0{,}73 \times 10^{-5}$ m^3 kg^{-1}). Esses valores são indicativos de concentrações expressivas de minerais ferrimagnéticos, principalmente magnetita e/ou maghemita.

Os valores de χ_{fd} apresentam média de 0,85 % ($\pm$0,95 %), caracterizando uma dependência em frequência geralmente baixa. Esse comportamento sugere contribuição limitada de partículas superparamagnéticas (SP), indicando que a fração dominante do material magnético encontra-se no intervalo de tamanhos correspondente a monodomínio estável (SD), pseudo-monodomínio (PSD) ou multidomínio fino (MD).

A ARM apresenta valor médio de $3{,}4 \times 10^{-3}$ A m^2 kg^{-1} ($\pm 1{,}3 \times 10^{-3}$ A m^2 kg^{-1}), enquanto a SIRM apresenta média de 0,38 A m^2 kg^{-1} ($\pm$0,15 A m^2 kg^{-1}). Os valores relativamente elevados de SIRM corroboram a interpretação de alta concentração de minerais ferrimagnéticos no material particulado analisado.

O S-ratio apresenta valor médio de $0{,}93 \pm 0{,}02$, consistente com a dominância de minerais magnéticos de baixa coercividade. Valores próximos de 1 indicam pre-

Tabela 5.1: Estatísticas descritivas da susceptibilidade magnética (χ) e da susceptibilidade dependente da frequência (χ_{fd}) para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra. N corresponde ao número de amostras e DP ao desvio padrão

		χ ($\times 10^{-5}$ m^3 kg^{-1})		χ_{fd} (%)	
Tipo de amostra	N	Intervalo	Média ± DP	Intervalo	Média ± DP
Telhado de ponto de ônibus	7	1.4–3.8	1.8 ± 0.35	0.07–1.6	0.85 ± 0.47
Margem de via pavimentada	11	0.64–4.2	2.0 ± 1.0	0.5–4.2	1.3 ± 1.4
Lixeira pública	20	0.47–3.2	2.5 ± 0.48	−1.3–1.9	0.69 ± 0.77
Todas as amostras	38	0.64–4.2	2.2 ± 0.73	−1.3–4.2	0.85 ± 0.95

Tabela 5.2: Estatísticas descritivas da Magnetização Remanente Anhisterética (ARM) e da Magnetização Remanente Isotérmica de Saturação (SIRM) para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra.

		ARM (Am^2 kg^{-1})		SIRM (Am^2 kg^{-1})	
Tipo de amostra	N	Intervalo	Média ± DP	Intervalo	Média ± DP
Telhado de ponto de ônibus	7	0.0021–0.0063	0.0038 ± 0.0016	0.29–0.70	0.55 ± 0.15
Margem de via pavimentada	11	0.0008–0.0063	0.0032 ± 0.0015	0.09–0.60	0.32 ± 0.16
Lixeira pública	20	0.0011–0.0052	0.0027 ± 0.0011	0.12–0.67	0.42 ± 0.15
Todas as amostras	38	0.0008–0.0063	0.0034 ± 0.0013	0.09–0.70	0.38 ± 0.15

Tabela 5.3: Estatísticas descritivas do S-ratio para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra.

		S-ratio (adimensional)	
Tipo de amostra	N	Intervalo	Média ± DP
Telhado de ponto de ônibus	7	0.82–0.96	0.91 ± 0.05
Margem de via pavimentada	11	0.70–0.95	0.85 ± 0.08
Lixeira pública	20	0.75–0.97	0.88 ± 0.06
Todas as amostras	38	0.70–0.97	0.87 ± 0.07

Tabela 5.4: Estatísticas descritivas da razão χ_{ARM}/SIRM ($\times 10^{-4}$ m A^{-1}) para as amostras de material particulado de Volta Redonda, agrupadas por tipo de amostra.

		χ_{ARM}/SIRM ($\times 10^{-4}$ m A^{-1})	
Tipo de amostra	N	Intervalo	Média ± DP
Telhado de ponto de ônibus	7	1.13–1.28	1.18 ± 0.07
Margem de via pavimentada	11	1.00–1.38	1.14 ± 0.10
Lixeira pública	20	0.98–1.28	1.11 ± 0.08
Todas as amostras	38	0.98–1.38	1.14 ± 0.09

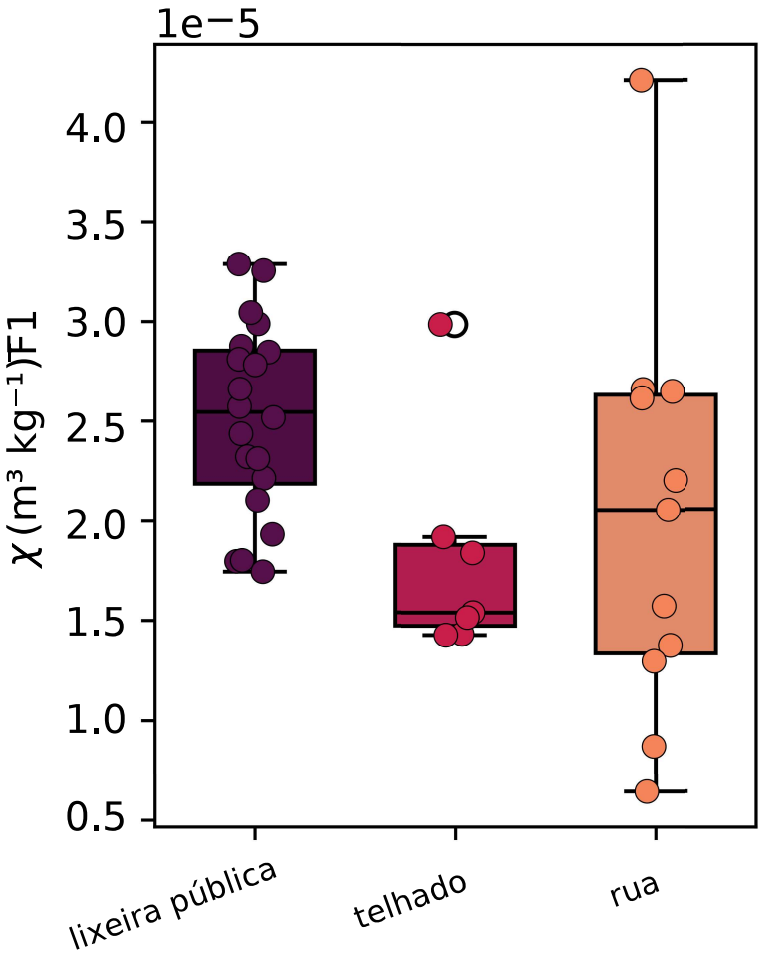


Figura 5.1: Boxplot da susceptibilidade magnética de baixo campo χ as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25º percentil) e ao terceiro quartil (75º percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers.

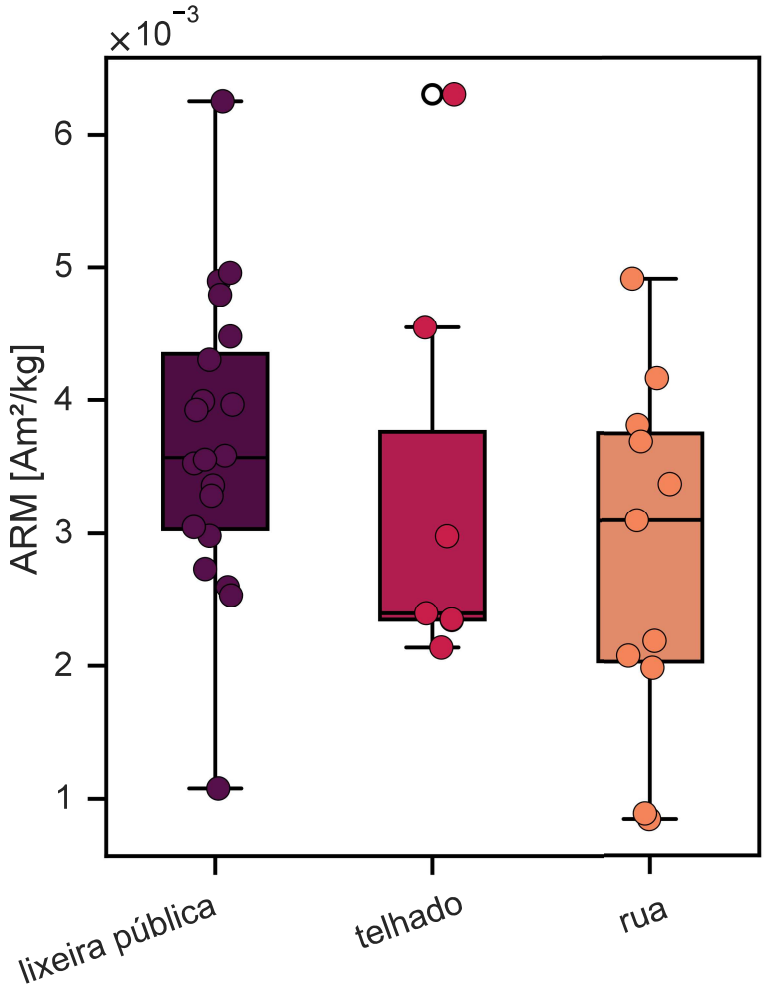


Figura 5.2: Boxplot de ARM para as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25º percentil) e ao terceiro quartil (75º percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers.

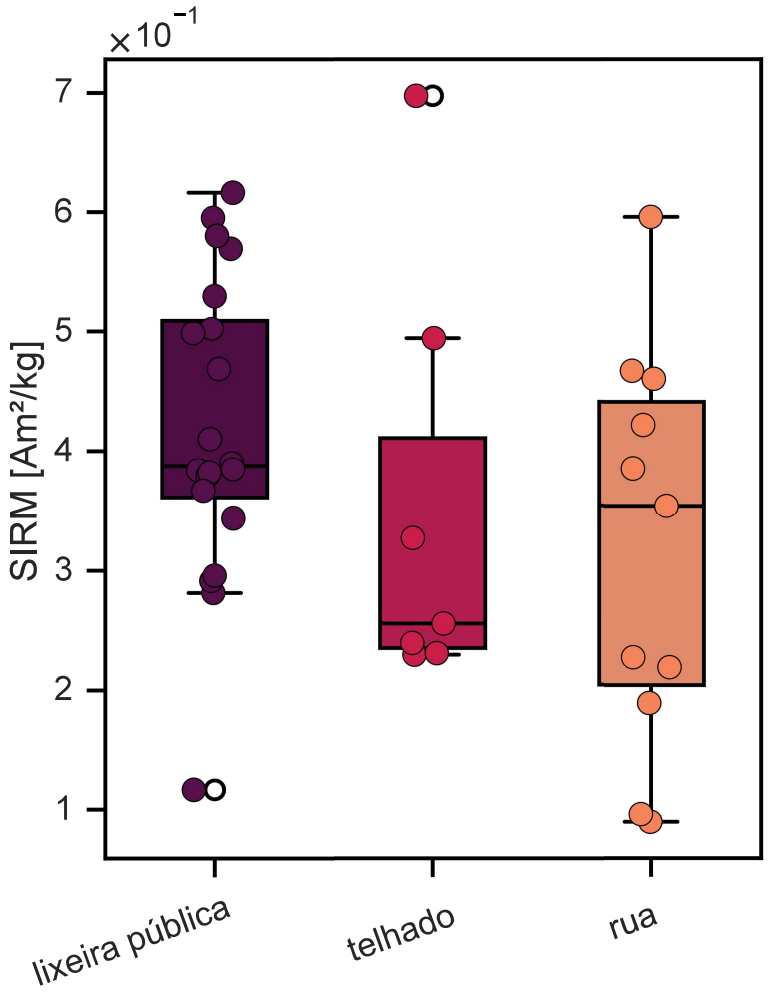


Figura 5.3: Boxplots de SIRM para as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25º percentil) e ao terceiro quartil (75º percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers.

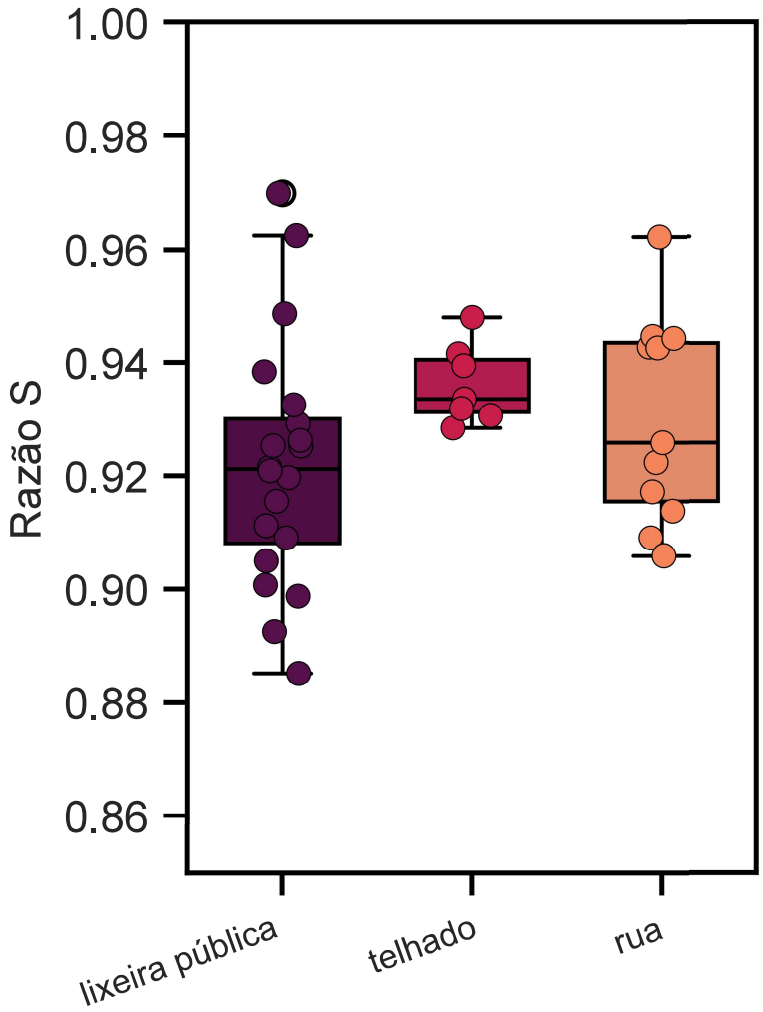


Figura 5.4: Boxplot da razão S para as amostras analisadas, separadas por tipo. A linha horizontal central representa o valor mediano, enquanto os limites inferior e superior da caixa correspondem, respectivamente, ao primeiro quartil (25º percentil) e ao terceiro quartil (75º percentil), definindo o intervalo interquartil. Os whiskers se estendem até os valores mais extremos que se encontram dentro de 1,5 vezes o intervalo interquartil. Círculos brancos indicam valores discrepantes (outliers) além dos whiskers.

domínio de fases como magnetita e maghemita, enquanto a contribuição de minerais de alta coercividade (e.g., hematita ou goethita) é relativamente subordinada.

O proxy granulométrico χ_{ARM}/SIRM foi calculado para todas as amostras, apresentando média de $1{,}17 \times 10^{-4}$ ($\pm 0{,}17 \times 10^{-4}$). Esse parâmetro, sensível ao tamanho efetivo dos grãos ferrimagnéticos, indica predominância de partículas finas, compatíveis com material particulado de origem antropogênica associado a processos de combustão e emissões industriais.

Não foram observadas diferenças significativas entre as amostras coletadas em margens de vias, telhado de pontos de ônibus e lixeiras públicas. Os três tipos de substrato apresentam valores comparáveis de suscetibilidade magnética, intensidade de remanência, assinatura de coercividade e proxies granulométricos, sugerindo que o sinal magnético é controlado por uma fonte dominante comum e por processos atmosféricos semelhantes de deposição e acúmulo de partículas.

Os dados de χ_{ARM}/SIRM encontram-se separado por tipos na Tabela 5.4 e o conjunto completo encontra-se apresentado na Tabela 5.5.

5.2 Medidas magnéticas em baixas temperaturas

As medidas magnéticas em baixas temperaturas revelam um comportamento notavelmente consistente entre todas as amostras analisadas. As curvas obtidas sob resfriamento em campo (FC) posicionam-se sistematicamente acima das curvas obtidas sob resfriamento em campo nulo (ZFC) (Figura 5.5a), indicando a dominância de partículas magnéticas finas cujas propriedades são fortemente controladas por efeitos de bloqueio térmico e anisotropia magnética.

Durante o resfriamento, observa-se uma diminuição progressiva da remanência até aproximadamente 40 K, comportamento tipicamente associado a grãos de magnetita (Fe_3O_4) superficialmente oxidados, com dimensões da ordem de $\sim$10 nm [32]. Esse padrão é seguido por uma transição bem definida próxima a $\sim$120 K, atribuída à transição de Verwey, indicando a presença de magnetita estequiométrica nas amostras. Adicionalmente, observa-se um discreto aumento na magnetização em torno de $\sim$250 K, interpretado como a transição de Morin da hematita (Fe_2O_3) [60].

Esse comportamento magnético em baixas temperaturas é sistematicamente observado em todas as amostras urbanas analisadas, sem diferenças significativas entre os diferentes tipos de substrato amostrados. As curvas completas FC–ZFC para as demais amostras, separadas por tipos, encontram-se apresentadas nas Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9.

Tabela 5.5: Razão XARM/SIRM para as amostras analisadas.

Ponto	ID da Amostra	Tipo de Amostra	XARM/SIRM ($\times 10^{-4}$)
1	VR0101A	Lixeira pública	1.07
1	VR0101B	Lixeira pública	1.06
1	VR0101C	Telhado de ponto de ônibus	1.15
2	VR0201A	Margem de via pavimentada	1.04
3	VR0202A	Margem de via pavimentada	1.14
3	VR0202B	Margem de via pavimentada	1.38
4	VR0203A	Lixeira pública	1.16
4	VR0203B	Lixeira pública	1.16
5	VR0204A	Lixeira pública	1.17
5	VR0204B	Telhado de ponto de ônibus	1.13
6	VR0205A	Lixeira pública	1.09
6	VR0205B	Lixeira pública	1.11
8	VR0401A	Lixeira pública	1.08
8	VR0401B	Telhado de ponto de ônibus	1.28
9	VR0501A	Margem de via pavimentada	1.17
9	VR0501B	Margem de via pavimentada	1.16
10	VR0601A	Lixeira pública	1.09
10	VR0601B	Telhado de ponto de ônibus	1.13
11	VR0701A	Lixeira pública	1.10
11	VR0701B	Lixeira pública	1.28
12	VR0801A	Margem de via pavimentada	1.10
12	VR0801B	Margem de via pavimentada	1.13
12	VR0801C	Margem de via pavimentada	1.12
13	VR0901A	Margem de via pavimentada	1.00
13	VR0901B	Lixeira pública	0.98
14	VR1001A	Lixeira pública	1.08
14	VR1001B	Lixeira pública	1.28
15	VR1101A	Lixeira pública	1.04
16	VR1201A	Lixeira pública	1.09
16	VR1201B	Lixeira pública	1.04
17	VR1301A	Margem de via pavimentada	1.10
17	VR1301B	Margem de via pavimentada	1.21
18	VR1401A	Lixeira pública	1.16
18	VR1401B	Telhado de ponto de ônibus	1.14
18	VR1401C	Lixeira pública	1.16
18	VR1401D	Telhado de ponto de ônibus	1.28
19	VR1501A	Lixeira pública	1.05
19	VR1501B	Telhado de ponto de ônibus	1.17
20	VR1601A	Solo (referência)	1.57
20	VR1601B	Solo (referência)	2.02

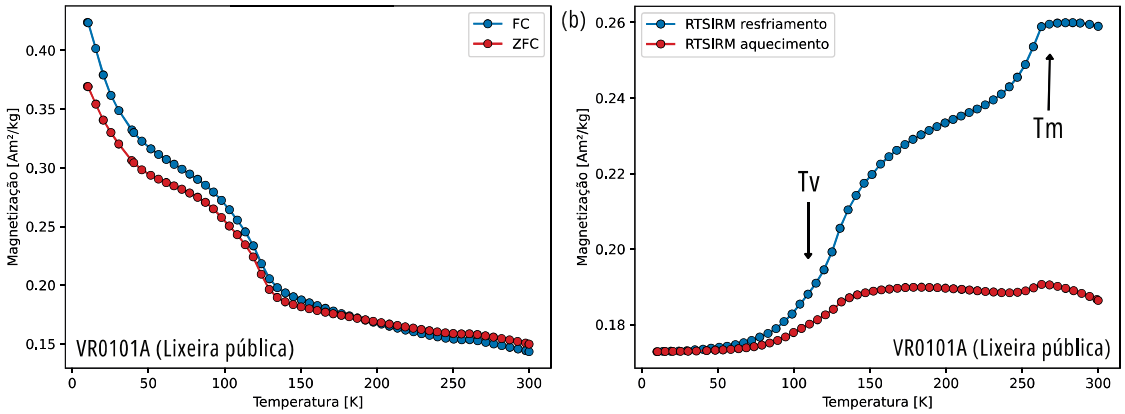


Figura 5.5: Curvas em baixa temperatura: (a) curvas de remanência magnética em baixa temperatura ZFC e FC para a amostra VR0101A. (b) RTSIRM medida durante resfriamento e aquecimento para a amostra VR0101A. Observa-se uma transição próxima a ∼120 K, comumente interpretada como a transição de Verwey e indicativa de fases do tipo magnetita. Um aumento adicional, mais fraco, na remanência em torno de ∼250 K também é observado, consistente com uma contribuição minoritária de hematita. Tv indica a temperatura de Verwey e Tm indica a temperatura de Morin.

As medidas de RT-SIRM também evidenciam comportamento consistente entre a maioria das amostras analisadas. Observa-se uma transição próxima a ∼120 K (Figura 5.5b), associada à transição de Verwey e indicativa da presença de magnetita estequiométrica e/ou suas fases parcialmente oxidadas. Um aumento adicional da remanência em torno de ∼250 K é igualmente observado, sendo atribuído à transição de Morin da hematita (Fe_2O_3). Esse padrão é recorrente na maior parte das amostras, sem variações significativas entre os diferentes ambientes urbanos investigados. As curvas completas de resfriamento e aquecimento RT-SIRM das demais amostras, separadas por tipos, estão apresentadas nas figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13.

Destaca-se que a amostra de referência coletada a aproximadamente 24 km (Figuras 5.9 e 5.13) do ponto 0 de referência não apresenta evidências da contribuição de hematita, tanto nas curvas FC/ZFC quanto nas medidas de RT-SIRM. Essa ausência sugere diferenças mineralógicas entre o material particulado de fundo regional e aquele associado ao ambiente urbano.

5.3 Susceptibilidade magnética dependente da temperatura e da frequência

As medidas de susceptibilidade magnética AC dependentes da temperatura e da frequência indicam que a componente fora de fase (χ'') apresenta fraca dependência em frequência ao longo da maior parte do intervalo de temperatura investigado (Figura 5.14b). Esse comportamento sugere que a relaxação superparamagnética não constitui o mecanismo magnético dominante nessas amostras à temperatura ambiente. [32, 33].

Observa-se, entretanto, uma feição de relaxação em baixas temperaturas, caracterizada por um pico em torno de ∼30–40 K. A presença de separação entre frequências nas proximidades desse pico indica um processo termicamente ativado dependente da escala temporal da medida, consistente com relaxação superparamagnética governada pelo mecanismo de Néel [32, 33]. Estudos experimentais específicos sobre magnetita demonstram que picos de χ'' nessa faixa de temperatura podem ser atribuídos a populações de partículas ultrafinas com temperaturas médias de bloqueio próximas a 30–50 K [74].

Para magnetita, temperaturas de bloqueio nessa faixa são compatíveis com tamanhos de grão na ordem de dezenas de nanômetros, sugerindo a presença de uma fração superparamagnética bloqueável [32]. A queda abrupta de χ'' abaixo do pico indica que, ao reduzir a temperatura, as partículas entram progressivamente em regime bloqueado, deixando de contribuir para a componente dissipativa da susceptibilidade AC, comportamento típico descrito para sistemas superparamagnéticos

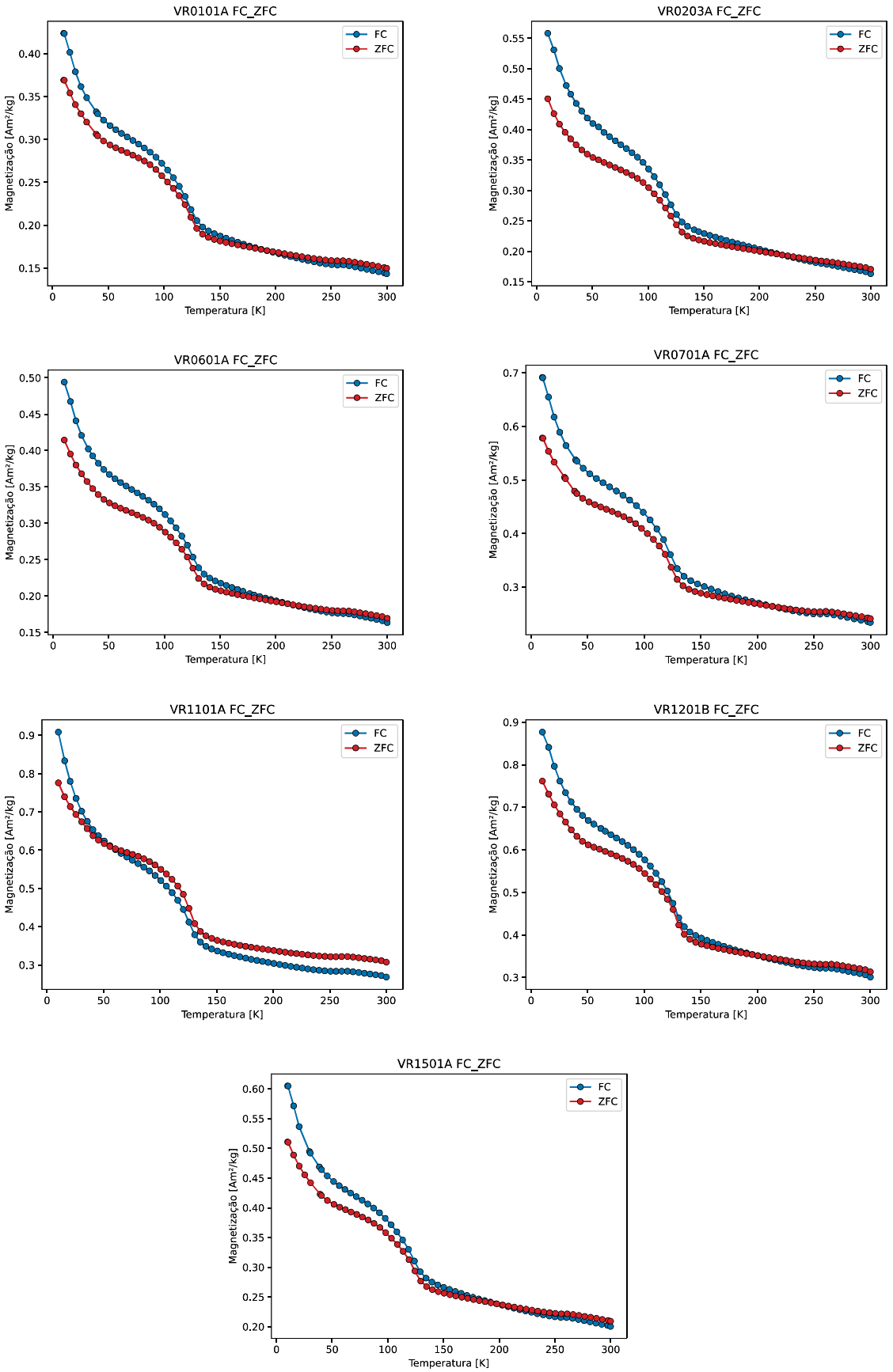


Figura 5.6: Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (zero-field cooling) e FC (field cooling) para amostras de material particulado coletadas em lixeiras. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro.

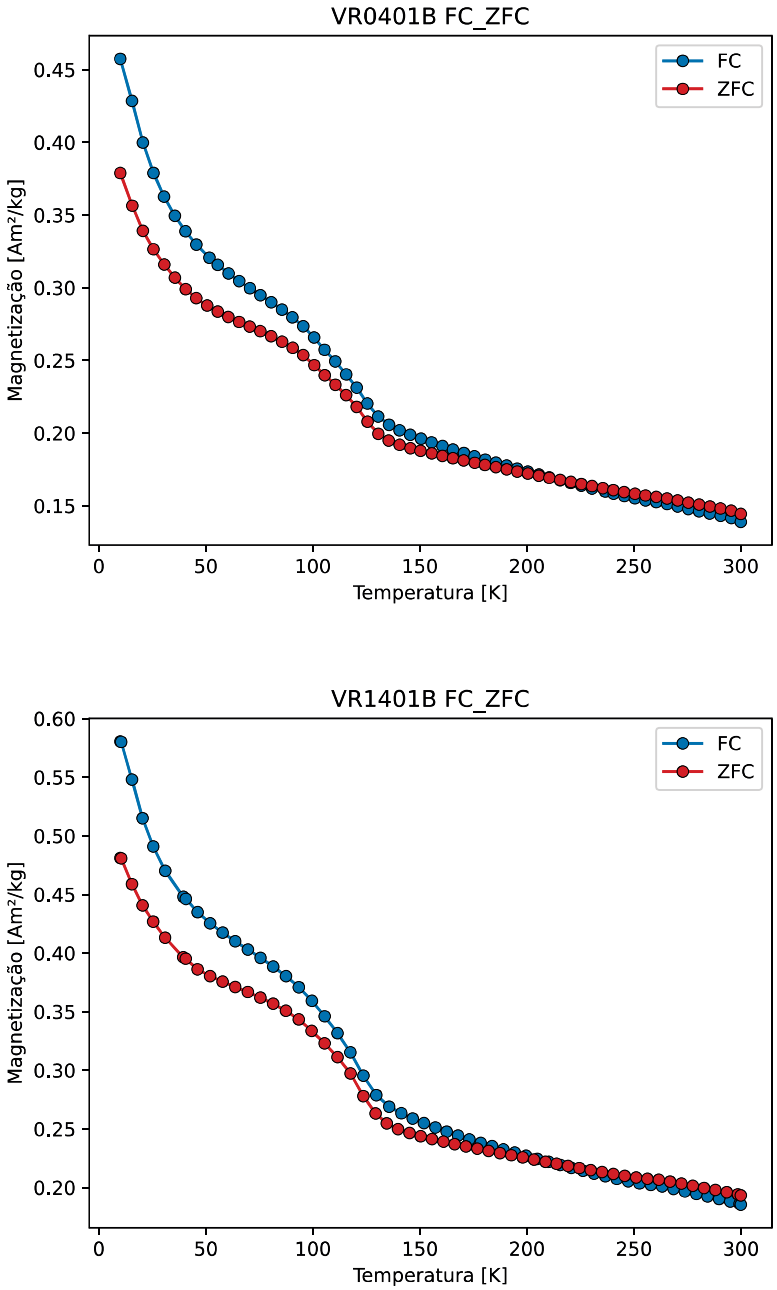


Figura 5.7: Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (zero-field cooling) e FC (field cooling) para amostras de material particulado coletadas em telhados de pontos de ônibus. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro.

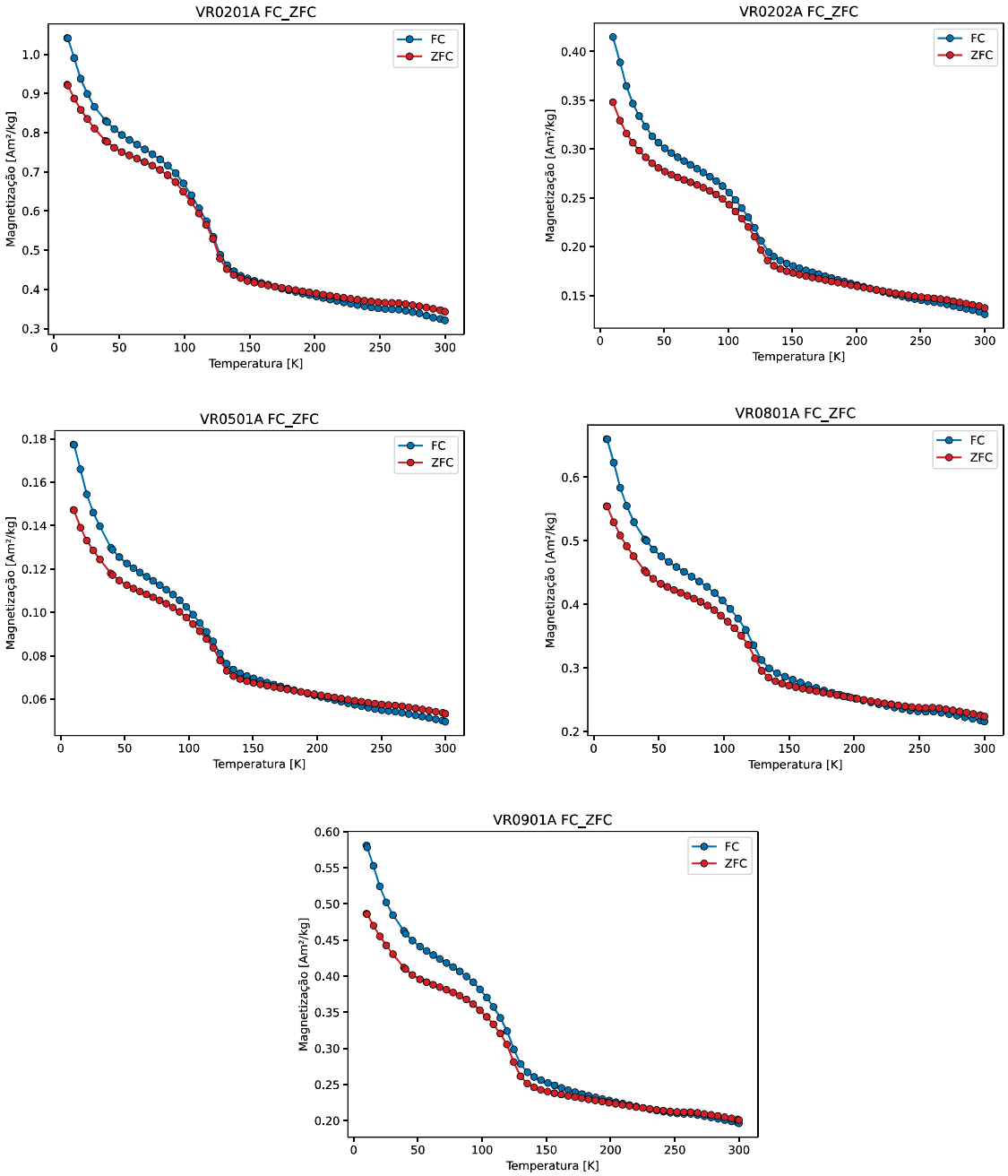


Figura 5.8: Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (Zero-Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras de material particulado coletadas em em beira de estrada. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro.

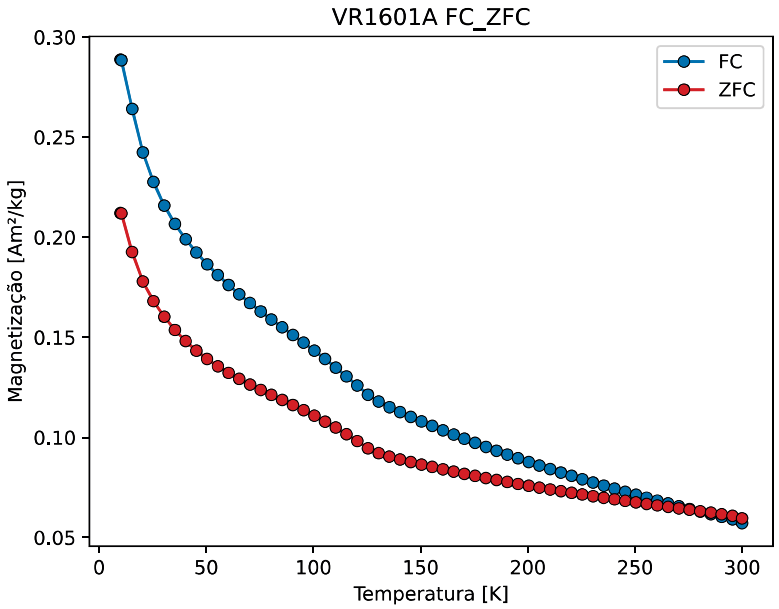


Figura 5.9: Curvas de remanência magnética em baixa temperatura obtidas nos protocolos ZFC (Zero-Field Cooling) e FC (Field Cooling) para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km de P0. As curvas mostram a variação da magnetização remanente durante o aquecimento após o resfriamento da amostra em campo nulo (ZFC) e após o resfriamento sob campo magnético aplicado (FC), permitindo avaliar transições magnéticas características e inferir a mineralogia das fases portadoras de ferro.

próximos ao limiar SP–SD [74]. As respectivas curvas de susceptibilidade dependente da temperatura e da frequência correspondentes às demais amostras fora de fase, separadas por tipos, são apresentadas nas figuras 5.19; 5.20 e 5.21

A componente em fase (χ') exibe uma transição de Verwey claramente definida em torno de 120 K (Figura 5.14a), em concordância com observações prévias para magnetita estequiométrica (e.g., [74]). Esse resultado reforça a interpretação obtida a partir das curvas FC/ZFC e RT-SIRM quanto à presença de magnetita nas amostras.

Não são observadas diferenças significativas entre os diferentes tipos de amostras urbanas analisadas; as curvas correspondentes às demais amostras em fase, separadas por tipos, encontram-se apresentadas nas figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18. Em contraste, a amostra de referência coletada a aproximadamente 24 km da área urbana (Figura 5.18 e 5.22) apresenta comportamento distinto na componente fora de fase (χ''). Diferentemente das amostras urbanas, essa amostra exibe forte dependência em frequência nas proximidades da feição de baixa temperatura, além de um pico de relaxação ligeiramente abaixo de $\sim$40 K. A separação bem definida entre as curvas obtidas em diferentes frequências indica que o processo responsável pela resposta dissipativa é governado por relaxação superparamagnética termicamente ativada,

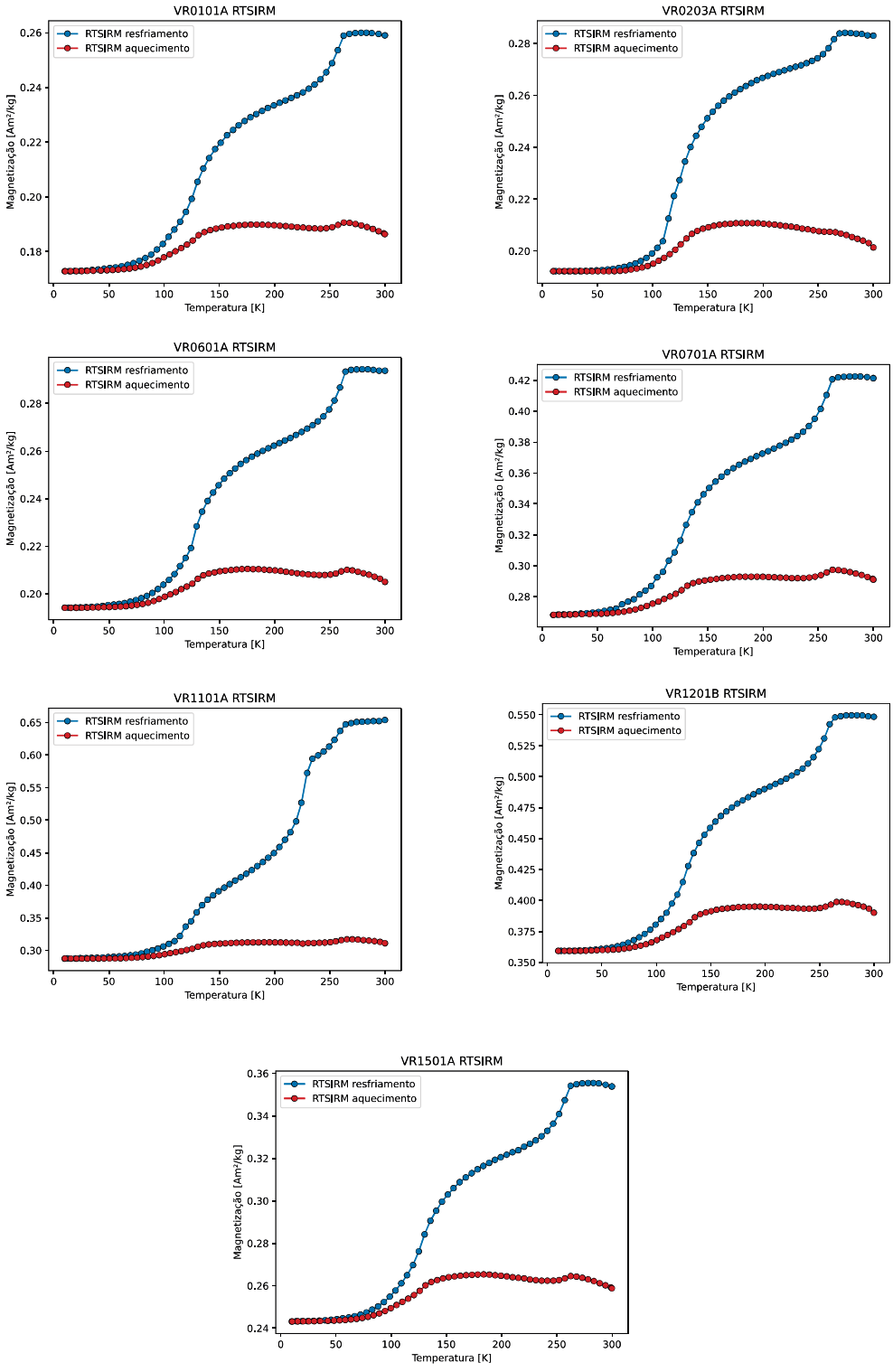


Figura 5.10: Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em lixeiras públicas. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras.

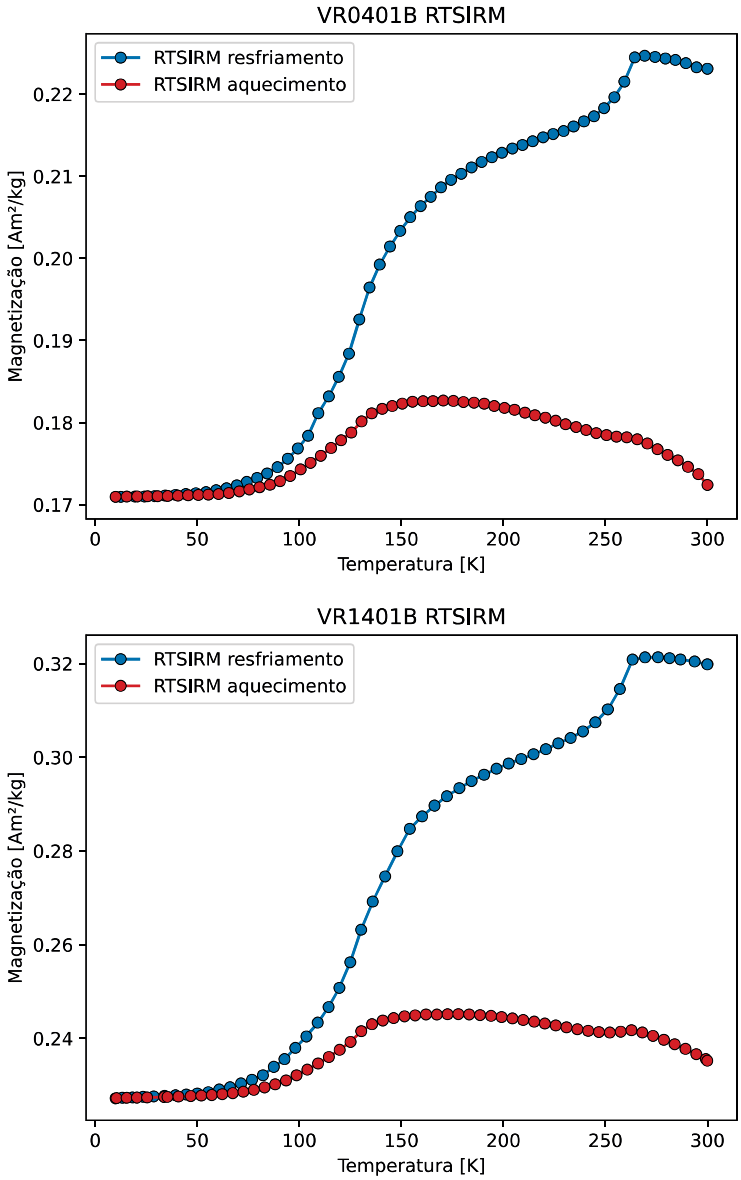


Figura 5.11: Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em telhados de pontos de ônibus. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras.

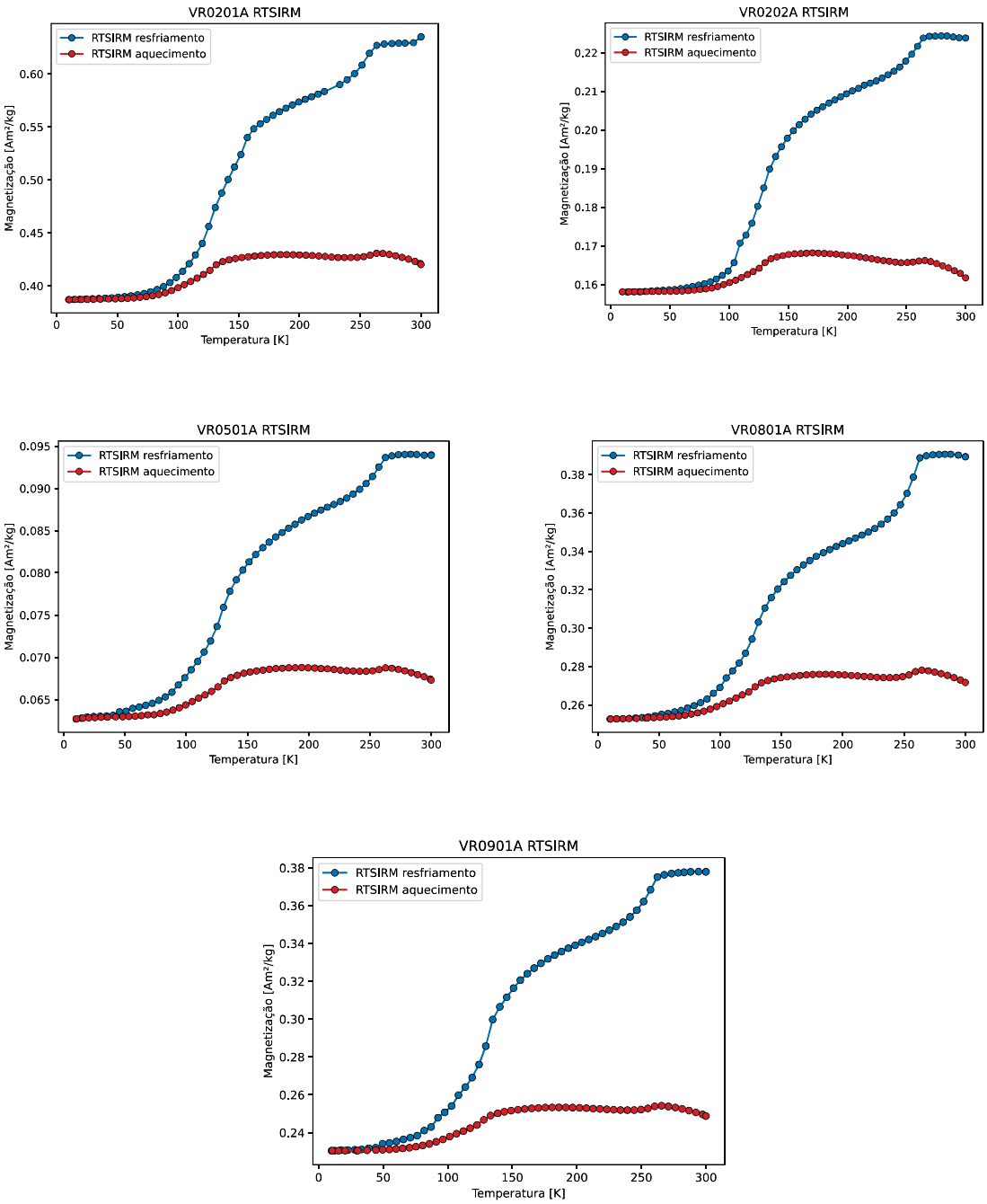


Figura 5.12: Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em em beira de estrada. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras.

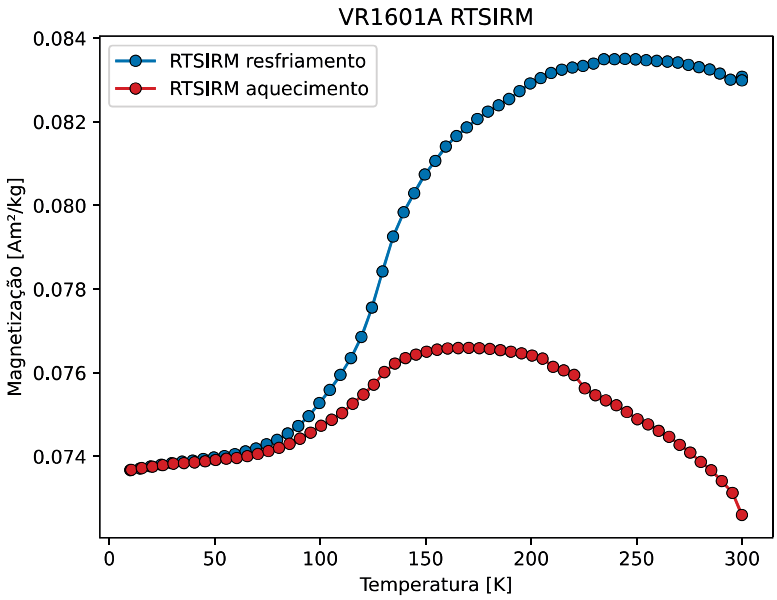


Figura 5.13: Variação da magnetização remanente isotérmica de saturação à temperatura ambiente (RTSIRM) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km do ponto 0 de referência. Essas curvas permitem avaliar o comportamento térmico da remanência e identificar transições magnéticas associadas às fases portadoras de ferro presentes nas amostras.

característica de partículas próximas ao limiar de bloqueio [32, 33]. A temperatura do pico sugere uma população de partículas ultrafinas com temperaturas médias de bloqueio na faixa de 30–40 K, compatível com tamanhos nanométricos para magnetita [74]. A magnitude da dependência em frequência indica que essa fração superparamagnética é mais expressiva ou apresenta distribuição granulométrica mais estreita quando comparada às amostras urbanas.

Esse comportamento sugere diferenças na distribuição de tamanho de grão entre o ambiente de fundo regional e a área urbanizada. Enquanto as amostras urbanas parecem ser dominadas por grãos estáveis (SD–PSD) com contribuição subordinada de partículas bloqueáveis em baixas temperaturas, a amostra de referência evidencia contribuição mais significativa de nanopartículas superparamagnéticas. Tal diferença pode refletir contrastes nas fontes de material particulado, nos processos de formação ou nos mecanismos de transporte e deposição atmosférica [21].

5.4 Ciclos de histerese e diagramas FORC

As medidas de histerese magnética indicam comportamento amplamente semelhante entre as amostras analisadas. A magnetização de saturação média (M_s) é de 3,07 Am^2/kg, a magnetização remanente média (M_r) é de 0,33 Am^2/kg, o campo coercivo médio

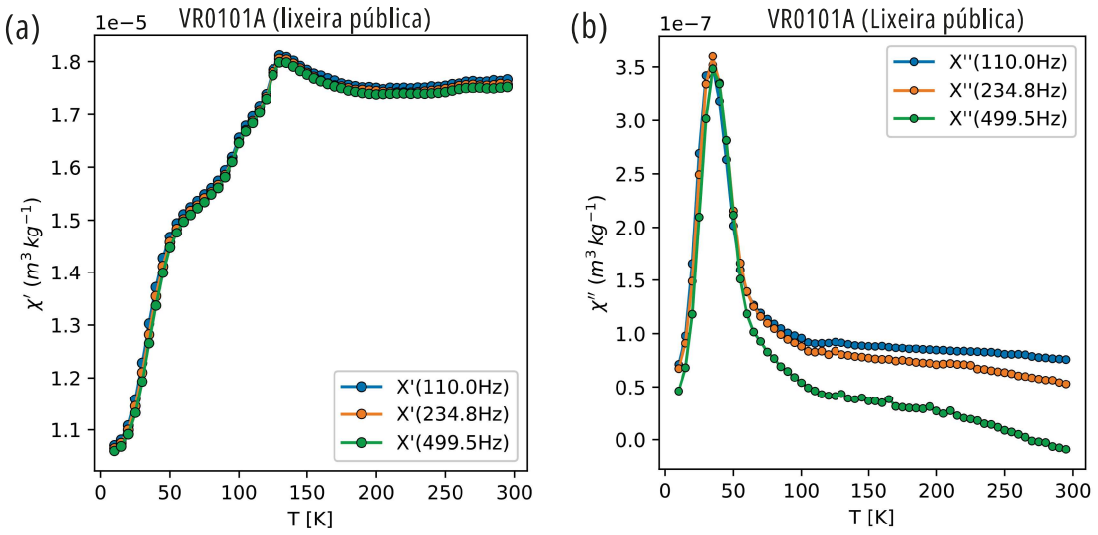


Figura 5.14: Susceptibilidade magnética AC dependente da temperatura e da frequência para a amostra VR0101A. (a) Componente em fase (χ') medida entre 10 e 300 K, evidenciando uma transição de Verwey bem definida em aproximadamente ∼120 K. (b) Componente fora de fase (χ''), apresentando um pico de relaxação em baixa temperatura em torno de ∼30–40 K e fraca dependência com a frequência ao longo da maior parte do intervalo de temperatura investigado, indicando que a relaxação superparamagnética clássica não constitui o mecanismo magnético dominante.

(B_c) é de 11,62 mT e a coercividade remanente média (B_{cr}) é de 37,32 mT (valores individuais apresentados na Tabela 5.6).

Os ciclos de histerese apresentam coercividades baixas e morfologias do tipo *wasp-waisted* a levemente constritas, padrão típico da coexistência de componentes magnéticos com espectros de coercividade distintos, em vez de uma única fase magnética homogênea [66]. A razão B_{cr}/B_c, variando aproximadamente entre 3 e 4, reforça a interpretação de assembleias ferromagnéticas mistas, possivelmente refletindo contrastes na distribuição de tamanho de grão e/ou no estado de oxidação das partículas magnéticas.

Tabela 5.6: Propriedades de histerese magnética de amostras de material particulado obtidas por VSM.

ID da Amostra	Tipo	M_r/M_s	B_{cr}/B_c	M_r [Am²/kg]	M_s [Am²/kg]	B_c [mT]	B_{cr} [mT]
VR0101A	Lixeira pública	0.107	3.216	0.279	2.596	12.08	38.84
VR0201A	Margem de via	0.096	2.240	0.642	6.712	9.21	20.62
VR0203A	Lixeira pública	0.113	2.967	0.300	2.664	12.51	37.10
VR0401B	Ponto de ônibus	0.101	3.317	0.243	2.406	11.68	38.74
VR0501A	Margem de via	0.058	3.955	0.103	1.791	8.94	35.35
VR0701A	Lixeira pública	0.131	3.030	0.448	3.427	12.39	37.54
VR0801A	Margem de via	0.111	3.406	0.400	3.603	11.55	39.35
VR0901A	Margem de via	0.125	1.588	0.362	2.901	6.31	10.02
VR1101A	Lixeira pública	0.026	20.240	0.118	4.598	0.82	16.66
VR1201B	Lixeira pública	0.117	3.094	0.599	5.104	13.11	40.57
VR1501A	Lixeira pública	0.115	3.107	0.373	3.245	12.86	39.96
VR1601A	Solo	0.038	4.874	0.088	2.278	5.63	27.43

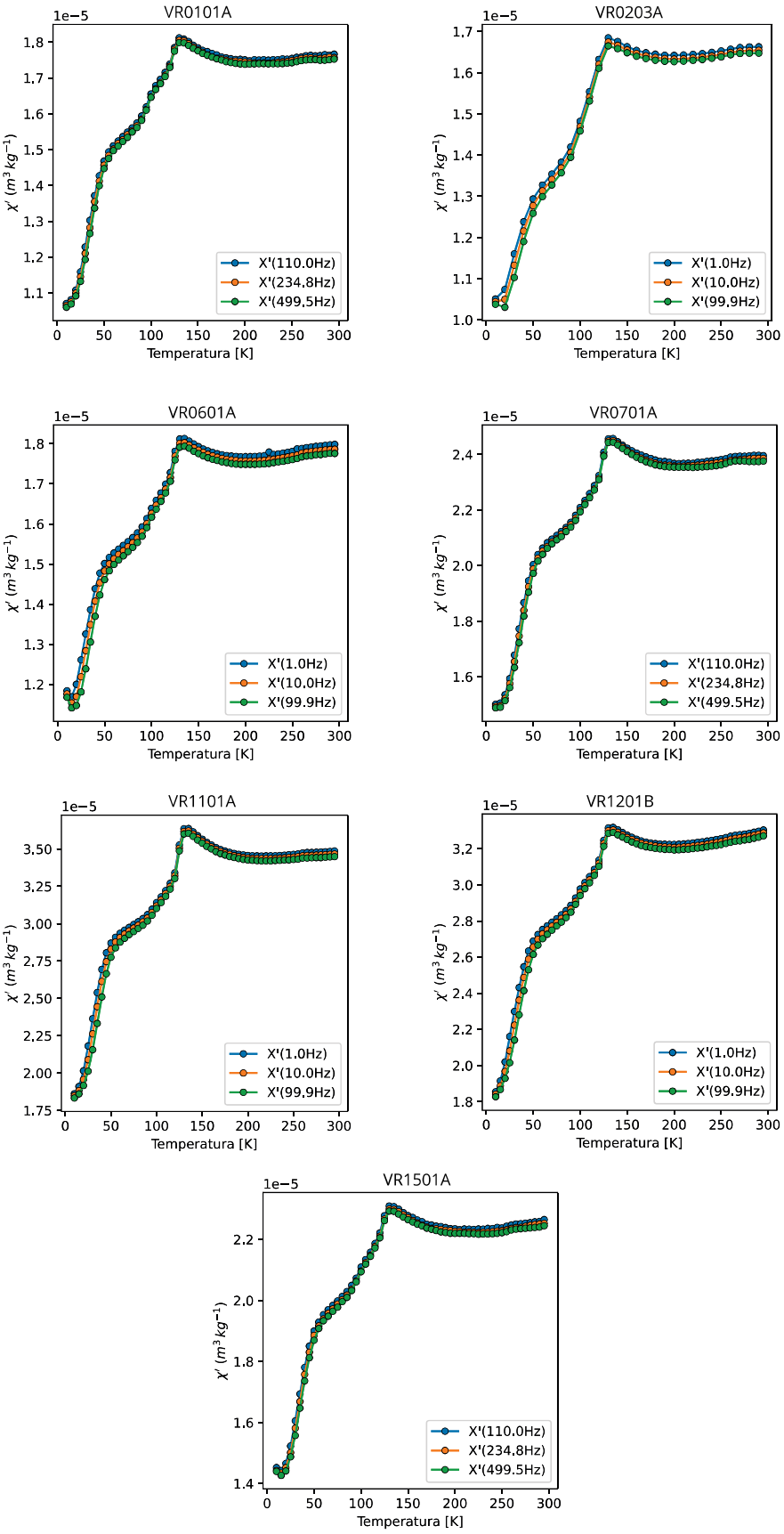


Figura 5.15: Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em lixeiras públicas. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética.

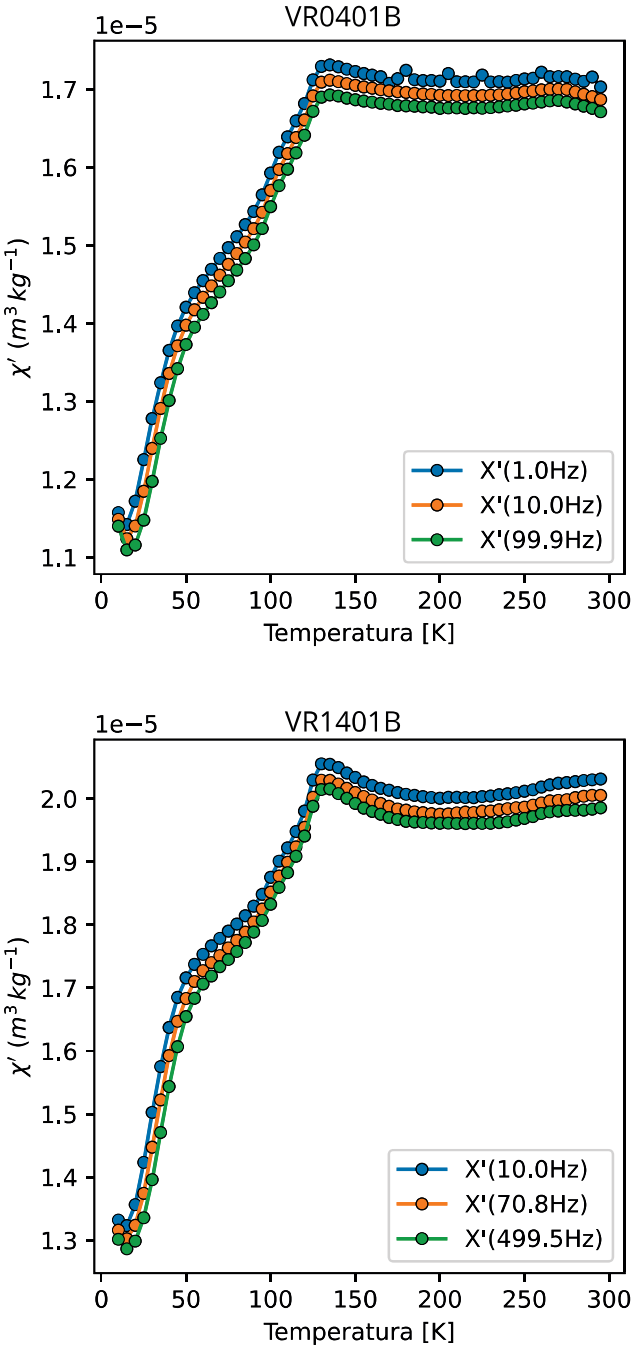


Figura 5.16: Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em telhados de ponto de ônibus. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética.

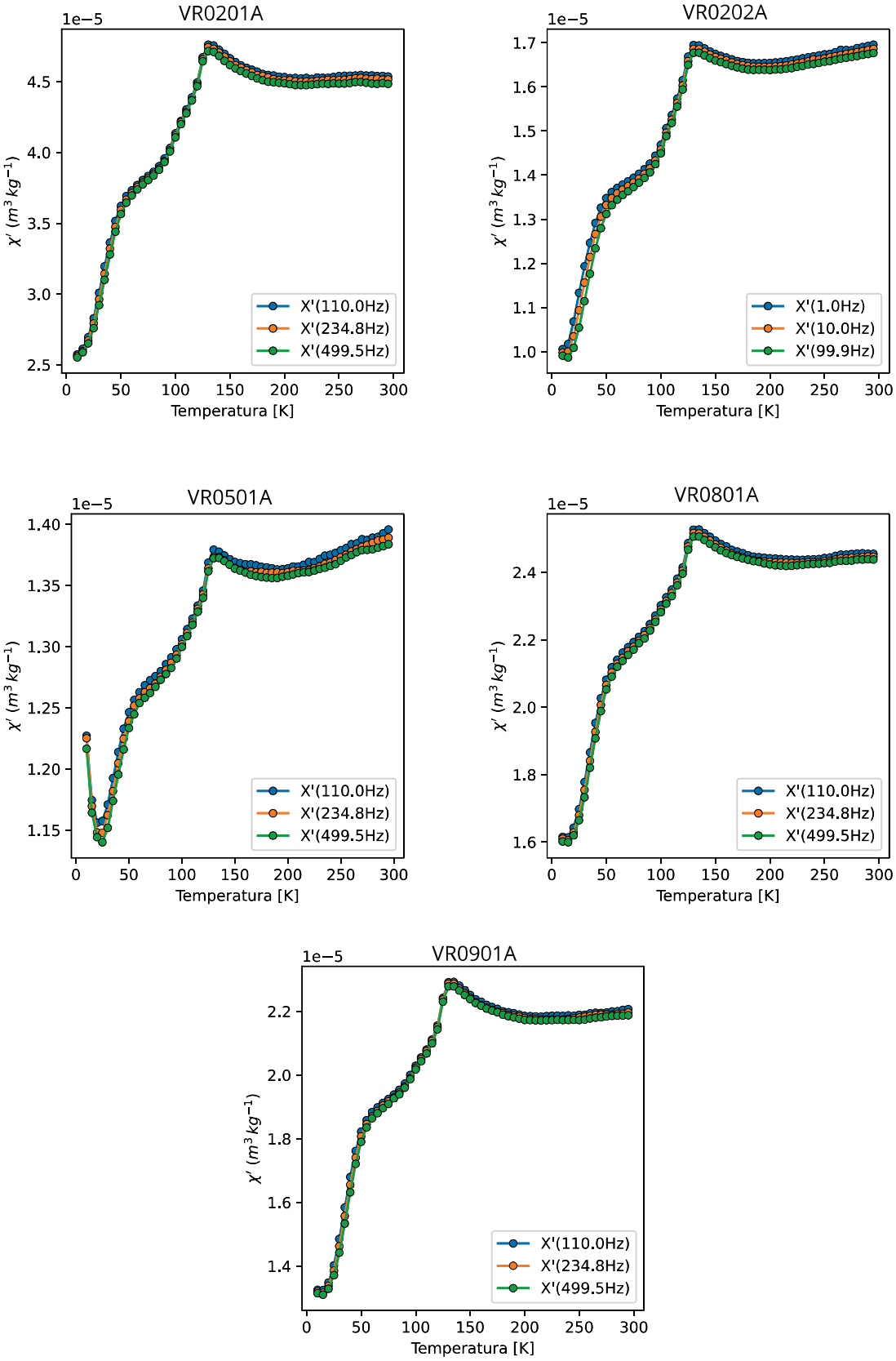


Figura 5.17: Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em beira de estrada. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética.

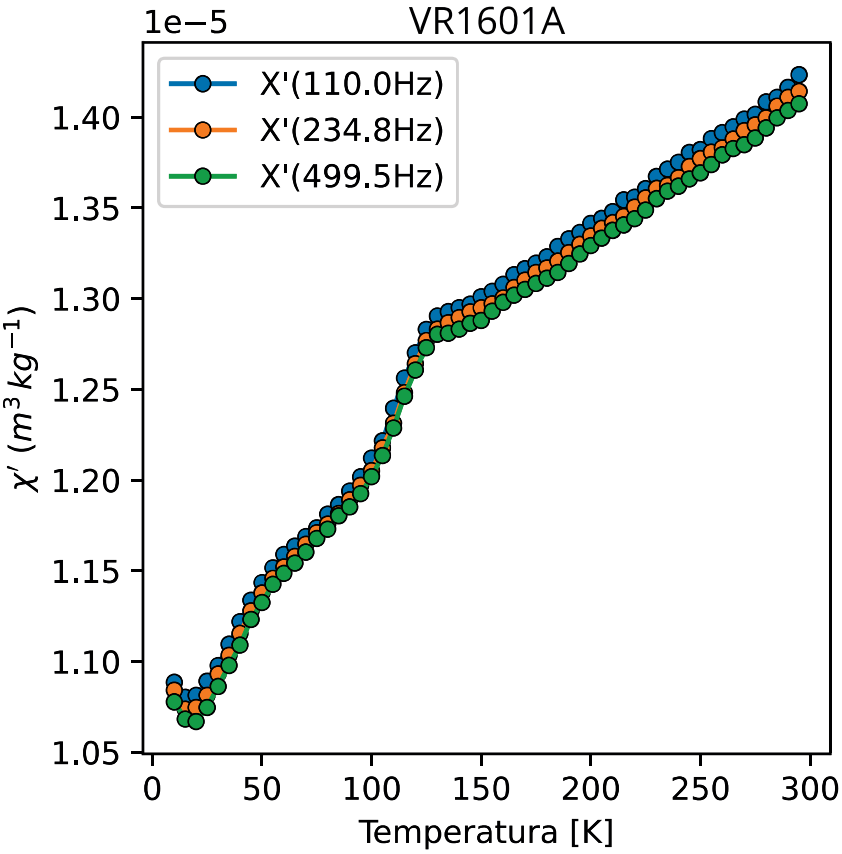


Figura 5.18: Susceptibilidade magnética AC em fase (χ') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km do ponto 0 de referência. A dependência com a frequência fornece informações sobre a presença de partículas magnéticas finas e processos de relaxação magnética.

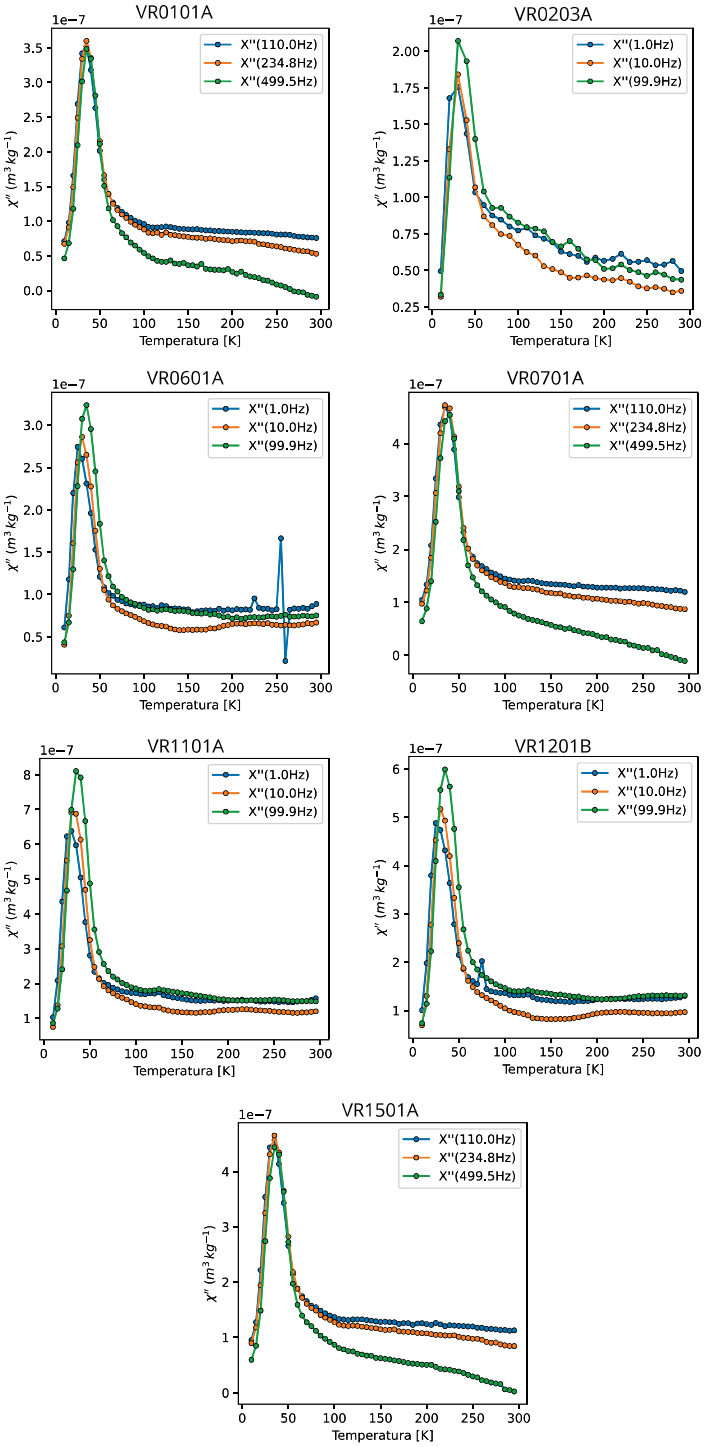


Figura 5.19: Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em lixeiras públicas. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético.

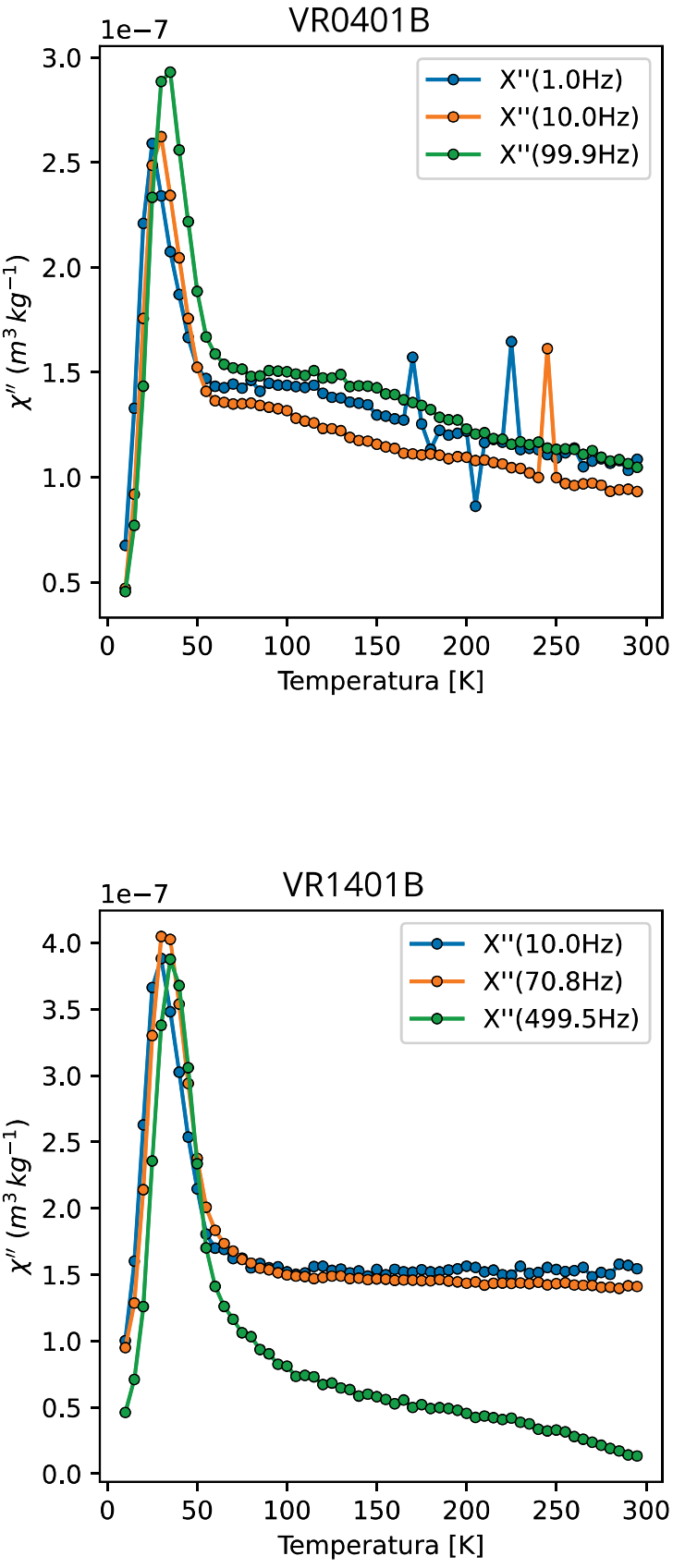


Figura 5.20: Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em telhados de ponto de ônibus. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético.

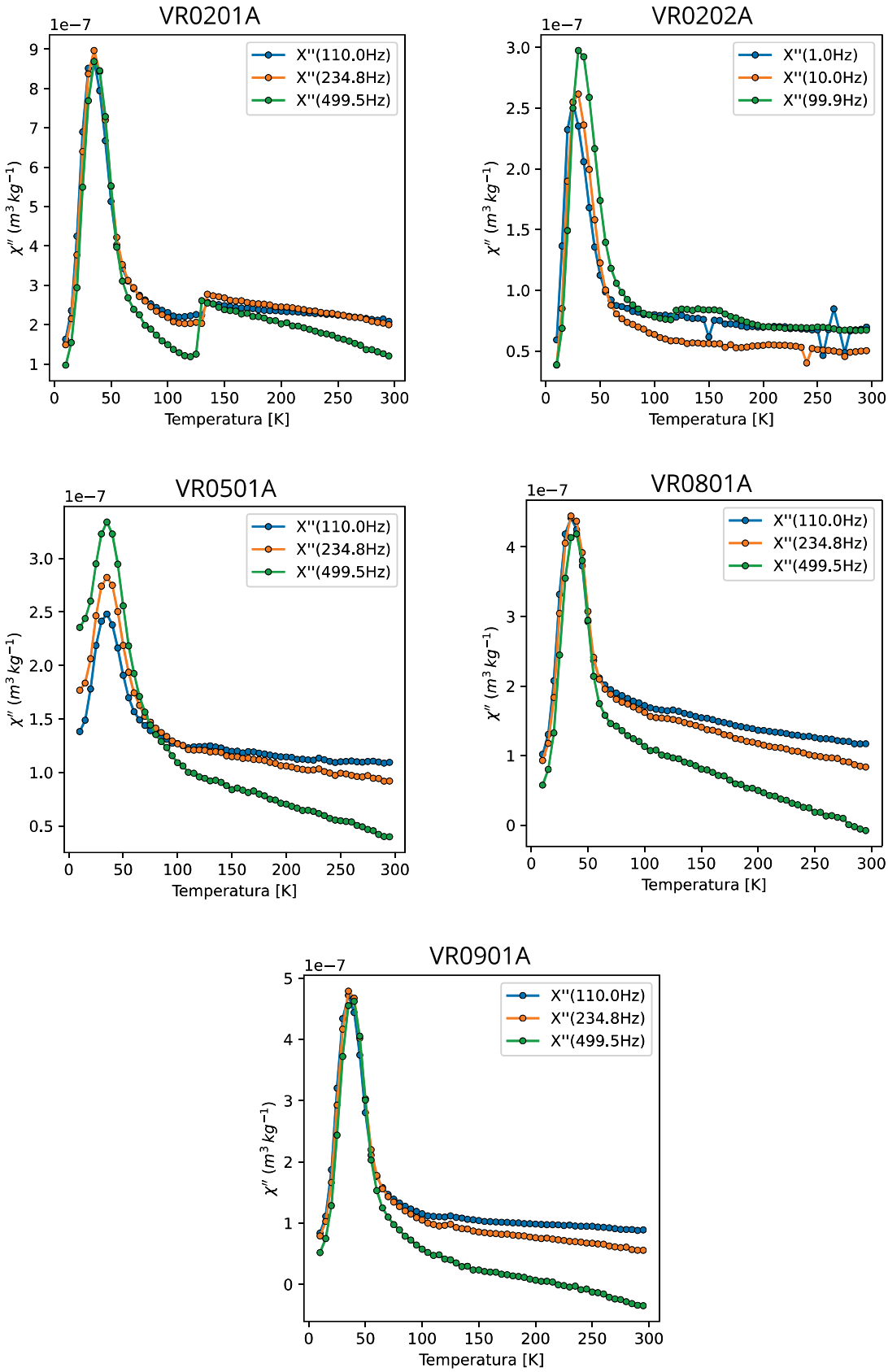


Figura 5.21: Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em beira de estrada. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético.

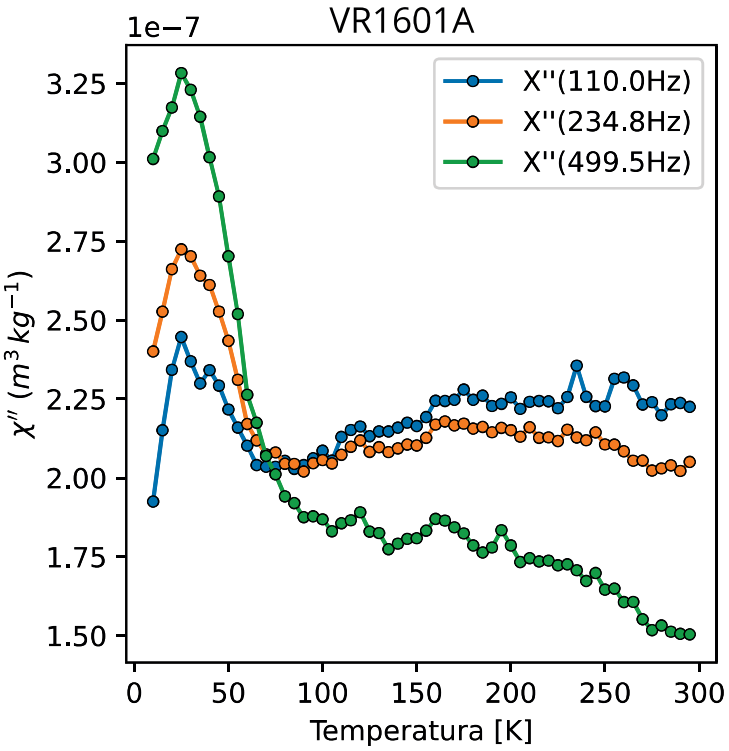


Figura 5.22: Susceptibilidade magnética AC fora de fase (χ'') em função da temperatura, medida em diferentes frequências, para amostras de material particulado coletadas em solo, a 24km do ponto 0 de referência. Essa componente é sensível a processos de relaxação magnética e pode indicar a presença de partículas magnéticas finas próximas ao regime superparamagnético.

Para fins comparativos, valores médios de M_s reportados para amostras de PM_{10} coletadas na estação rodoviária central de Brasília são da ordem de 0,81 Am^2/kg [75], aproximadamente 3,5 vezes inferiores ao valor médio obtido neste estudo. Esse contraste indica concentração ferrimagnética substancialmente mais elevada nas amostras aqui investigadas, provavelmente associada à influência mais intensa de emissões industriais na área de estudo.

Os diagramas FORC (Figura 5.23) exibem padrão amplamente consistente entre todas as amostras, caracterizado por distribuição ligeiramente assimétrica, com contornos fechados concentrados em baixas coercividades e contornos abertos que se estendem ao longo do eixo B_u. O pico principal de coercividade está sistematicamente localizado abaixo de 40 mT, enquanto a distribuição apresenta uma cauda que se estende para campos mais elevados, atingindo aproximadamente 80–120 mT. Todos os diagramas FORC foram processados no software FORCinel [76], utilizando parâmetros de suavização definidos como $S_c0 = 4$, $S_b0 = 3$, $S_c1 = 7$, $S_b1 = 7$ e $\lambda = 0{,}1$.

A presença de contornos abertos divergindo ao longo do eixo B_u indica a ocorrência de interações magnetostáticas e/ou a contribuição de grãos com estados de domínio variando de pseudo-monodomínio (PSD/vortex) a comportamento semelhante ao multidomínio (MD). Observa-se ainda, em algumas distribuições FORC, uma crista central pouco desenvolvida e leve assimetria vertical, sugerindo uma contribuição subordinada de partículas superparamagnéticas ou de grãos multidomínio sobreposta ao sinal magnético dominante.

Não são observadas diferenças sistemáticas entre os diferentes tipos de amostras urbanas analisadas, indicando que o conjunto magnético é amplamente semelhante nos distintos ambientes amostrados. Esse resultado reforça a hipótese de uma fonte dominante comum e/ou de processos atmosféricos similares de emissão, transporte e deposição do material particulado ferrimagnético na área urbana investigada. Os diagramas correspondentes às demais amostras encontram-se apresentadas na figura 5.24.

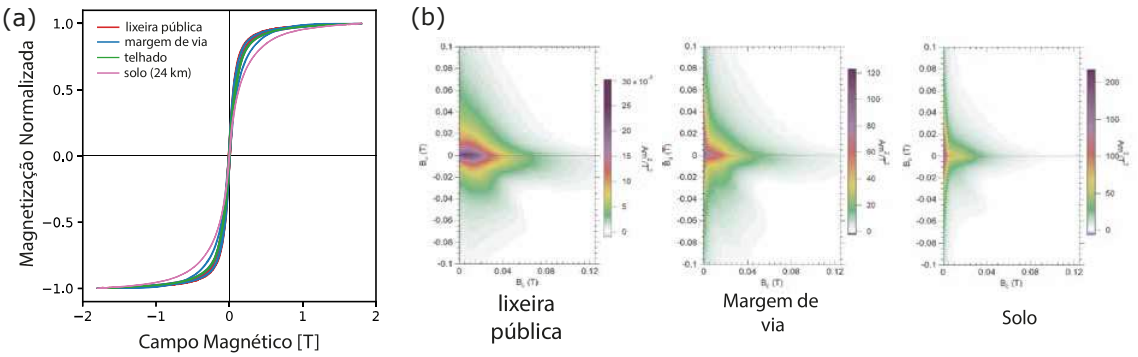


Figura 5.23: Ciclos de histerese magnética e diagramas de Curvas de Reversão de Primeira Ordem (FORC) para amostras representativas de material particulado. (a) Ciclos de histerese medidos à temperatura ambiente, apresentando baixas coercividades e formas de laço levemente constritas, indicativas de mistura de diferentes fases magnéticas, relacionadas à presença de diferentes tamanhos de grão e/ou minerais magnéticos distintos. (b) Os diagramas FORC correspondentes são caracterizados por contornos fechados em baixas coercividades e contornos abertos que se estendem ao longo do eixo B_u, com um pico dominante de coercividade abaixo de $\sim$40 mT e uma cauda que se prolonga em direção a campos de maior coercividade.

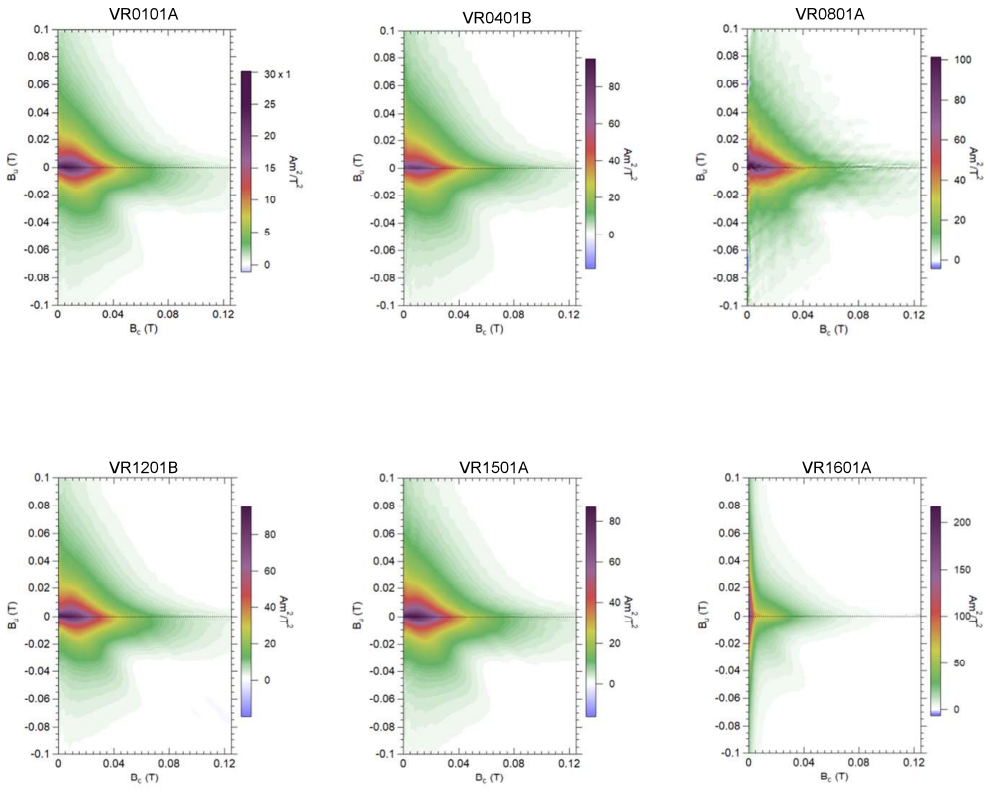


Figura 5.24: Diagramas de Curvas de Reversão de Primeira Ordem (FORC).

Capítulo 6

Discussão

Estudos prévios conduzidos em ambientes industriais e urbanos sob influência de atividades metalúrgicas têm demonstrado a eficácia dos métodos de magnetismo ambiental, frequentemente combinados com técnicas complementares (e.g., SEM–EDS, DRX, microscopia eletrônica), para a identificação de material particulado de origem antropogênica [77–79]. No entanto, a maioria dessas investigações baseia-se predominantemente em parâmetros magnéticos obtidos à temperatura ambiente, sendo relativamente menos frequentes os estudos que integram de forma sistemática medidas em baixas temperaturas e análises FORC para restringir, com maior detalhamento, a distribuição granulométrica e o estado de domínio magnético.

Nesse contexto, o presente estudo fornece uma caracterização magnética abrangente do material particulado em uma das principais cidades siderúrgicas do Brasil, combinando parâmetros magnéticos volumétricos, comportamento de remanência em baixas temperaturas e diagramas FORC. Essa abordagem integrada permite uma interpretação mais robusta da mineralogia magnética e da distribuição de tamanho de grão, fortalecendo o uso de proxies magnéticos na avaliação de emissões industriais e de suas potenciais implicações ambientais e à saúde pública.

O conjunto magnético identificado em Volta Redonda é dominado por minerais ferrimagnéticos de baixa coercividade. Os valores elevados de χ_{lf} (Tabela 5.1), associados a S-ratios altos, indicam predominância de magnetita ou de óxidos de ferro ferrimagnéticos com estrutura espinélio, coerentes com processos de formação em altas temperaturas típicos de emissões industriais. Essas características são semelhantes às assinaturas magnéticas reportadas para material particulado e solos contaminados em outras cidades com produção siderúrgica [77, 78].

Os valores de suscetibilidade magnética e SIRM obtidos neste estudo situam-se dentro da faixa reportada para ambientes urbanos e industriais sob influência de atividades siderúrgicas em diferentes regiões do mundo (Tabela 6.1). De modo geral, as concentrações magnéticas observadas em Volta Redonda são comparáveis às descritas para cidades com intensa atividade metalúrgica na Ásia e na América,

Tabela 6.1: Comparação dos valores de suscetibilidade magnética (χ) e SIRM reportados neste estudo e em estudos prévios ao redor do mundo.

Reference	Study area	n	χ ($\times 10^{-5}$ m^3 kg^{-1})	SIRM ($\times 10^{-3}$ Am^2 kg^{-1})
Esse estudo	Volta Redonda	38	2.20	380.00
Zhu et al., (2013) [77]	Ezhou, China	22	4.15	276.00
Zhu et al., (2013) [77]	Xuzhou, China	43	0.63	74.00
Zhu et al., (2013) [77]	Hezhang, China	26	0.52	66.00
Zhang et al., (2024) [4]	Xuzhou, China	21	0.36	52.54
Wang et al., (2012) [80]	Lanzhou, China	71	0.44	66.18
Marié et al., (2016) [81]	Tandil, Argentina	180	0.10	13.60
Maity et al., (2022) [82]	West Bengal, India	24	0.40	80.00
Lu et al., (2016) [83]	Luoyang, China	115	0.01	–
Kim et al., (2019) [19]	Seoul, Korea	1353	0.09	71.90
Zong et al., (2017) [78]	Anshan city, China	115	0.90	66.10

reforçando a interpretação de que a assinatura magnética local é fortemente controlada por emissões de alta temperatura associadas à produção de ferro e aço. Embora diferenças metodológicas e condições ambientais locais possam influenciar os valores absolutos reportados entre os estudos, a similaridade nas ordens de grandeza de χ e SIRM indica que o enriquecimento ferrimagnético observado em Volta Redonda não representa um caso isolado, mas integra um padrão recorrente em centros urbanos com atividade siderúrgica significativa.

As medidas em baixas temperaturas corroboram essa interpretação. A presença de uma transição de Verwey, ainda que parcialmente atenuada, próxima a 120 K confirma a ocorrência de magnetita estequiométrica como fase dominante, coexistindo com magnetita parcialmente oxidada. A expressão relativamente discreta de uma transição próxima a $\sim$250 K indica a presença dominante de hematita. Essa assembleia mineral magnética é característica de emissões associadas a produção de ferro e aço, reforçando a interpretação de que o complexo siderúrgico local constitui uma fonte dominante do enriquecimento magnético observado no material particulado urbano.

Os parâmetros dependentes do tamanho de grão e as distribuições FORC indicam uma população magnética dominada por partículas finas no intervalo superparamagnético (SP; $<$ 30 nm) a monodomínio estável (SD; 30–100 nm), com contribuições adicionais de partículas pseudo-monodomínio (PSD; 100 nm–1 μm) e multidomínio (MD; $>$ 1 μm). [32]. A divergência persistente entre as curvas FC e ZFC reforça a presença de partículas finas sujeitas a efeitos de bloqueio magnético. Esse espectro granulométrico é compatível com magnetita derivada de processos de combustão e atividades metalúrgicas em ambientes urbanos poluídos [21, 32].

Do ponto de vista ambiental, a predominância de partículas finas no intervalo SP–SD é particularmente relevante. Grãos de magnetita nessa faixa granulométrica estão frequentemente associados à fração respirável do material particulado, capaz de penetrar profundamente no sistema respiratório e atuar como carreadores de elementos potencialmente tóxicos [6]. Assim, além de funcionarem como traçadores

de emissões industriais, esses minerais podem também representar vetores de risco à saúde.

A distribuição granulométrica inferida a partir das análises magnéticas mostra-se notavelmente consistente entre os diferentes ambientes amostrados (lixeiras públicas, abrigos de ônibus e margens de vias). Essa uniformidade indica que fontes locais adicionais não modificam de maneira significativa as características do material particulado depositado nas proximidades da área siderúrgica, sugerindo a predominância de uma assinatura magnética regionalmente controlada. Considerando que o município de Volta Redonda está inserido em um vale encaixado, a configuração topográfica pode atuar como fator adicional de controle na dispersão e retenção de partículas atmosféricas, favorecendo a recirculação e o confinamento de aerossóis magnéticos na escala local.

Apesar da proximidade de diversos pontos de amostragem ao complexo industrial, o gradiente espacial de concentração magnética é fraco. Os parâmetros de concentração (χ_{lf}, χ_{hf}, χ_{ARM} e SIRM) apresentam correlações interparamétricas elevadas (Spearman mínimo $\rho \approx 0{,}87$; Figura 6.1), indicando que o sinal magnético é amplamente controlado por uma mesma fração ferrimagnética, compatível com magnetita parcialmente oxidada.

A análise de correlação de Spearman ($n = 38$) evidencia correlações negativas pequenas entre distância e suscetibilidade magnética (χ_{lf}: $\rho = -0{,}34$, $p \approx 0{,}037$; χ_{hf}: $\rho = -0{,}34$, $p \approx 0{,}037$), enquanto χ_{ARM} ($\rho = -0{,}21$, $p \approx 0{,}20$) e SIRM ($\rho = -0{,}19$, $p \approx 0{,}25$) não apresentam variação significativa com a distância (Figura 6.1). Os baixos coeficientes ($|\rho| < 0{,}4$) indicam que a distância explica apenas pequena fração da variabilidade observada.

Os diagramas de dispersão confirmam a ausência de tendência monotônica consistente. A relação entre ARM e distância, discriminada por tipo de amostra (Figura 6.2), não evidencia padrão de decaimento radial claro. De modo semelhante, o gráfico de ARM versus χ_{lf}, com o tamanho dos marcadores proporcional à distância (Figura 6.3), não revela segregação sistemática em função da posição espacial.

A análise por grupos reforça essa interpretação. Os boxplots de ARM (Figura 5.2), SIRM (Figura 5.3) e da razão χ_{ARM}/SIRM (Figura 6.4) indicam maior variabilidade intra-grupo do que diferenças sistemáticas associadas à distância ao complexo industrial.

Adicionalmente, a razão χ_{ARM}/SIRM, utilizada como proxy de tamanho de grão, não apresenta dependência sistemática com a distância (Figura 6.5), nem relação consistente com χ_{lf} (Figura 6.6). A ausência de tendência nessas relações sugere que variações granulométricas não controlam diretamente os valores absolutos de suscetibilidade.

Em conjunto, os resultados estatísticos apresentados indicam que não há evidência

de estrutura espacial monotônica simples nos parâmetros magnéticos. A variabilidade observada parece ser dominada por heterogeneidade local e/ou múltiplas contribuições de fonte, em vez de um modelo de decaimento radial controlado exclusivamente pela distância ao complexo industrial.

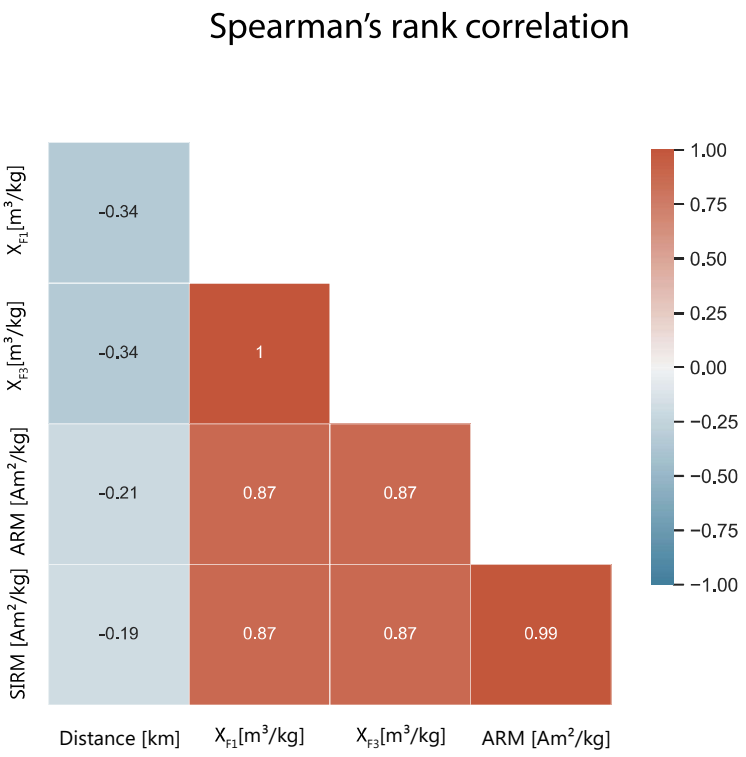


Figura 6.1: Correlação de Spearman entre os parâmetros magnéticos χ, ARM e SIRM e a distância ao portão principal da CSN. Os valores numéricos indicados nas células correspondem aos coeficientes de correlação de Spearman (ρ).

Esse padrão sugere que a maior parte dos pontos de amostragem encontra-se dentro do raio efetivo de dispersão das emissões industriais. A topografia em vale característica de Volta Redonda pode favorecer a retenção e homogeneização atmosférica das partículas, limitando o desenvolvimento de um gradiente espacial acentuado.

Além das emissões siderúrgicas, ambientes urbanos são tipicamente influenciados por contribuições magnéticas associadas ao tráfego veicular, desgaste de freios, ressuspensão de poeira viária e outras fontes relacionadas à combustão. A superposição desses aportes antropogênicos, combinada à eficiente mistura atmosférica em um contexto topográfico de vale, provavelmente explica a assinatura magnética relativamente homogênea observada entre os diferentes locais de amostragem, em vez de refletir contaminação pontual estritamente localizada.

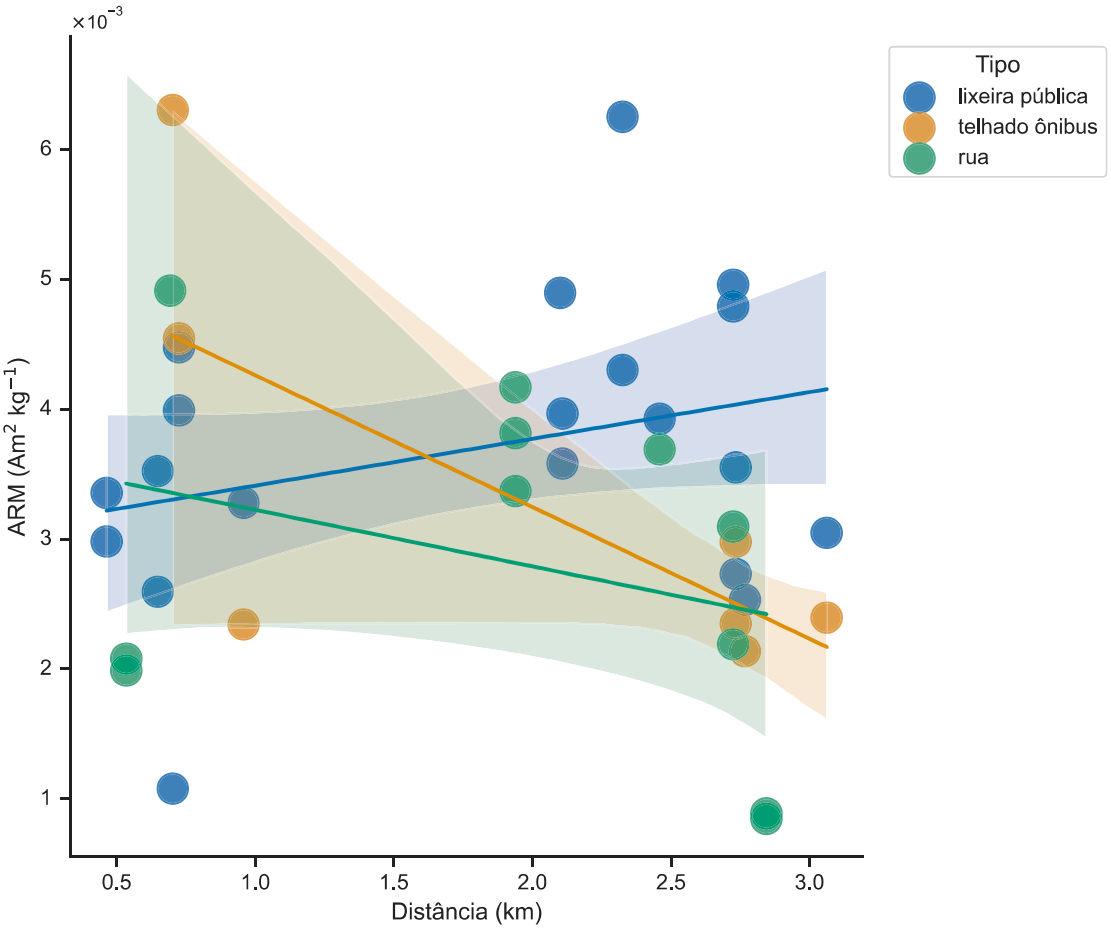


Figura 6.2: Relação entre a magnetização remanente anisterética (ARM) e a distância ao portão principal da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. Os pontos representam amostras individuais, diferenciadas por tipo de substrato (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via). As linhas indicam os ajustes lineares para cada grupo, com as áreas sombreadas representando os intervalos de confiança.

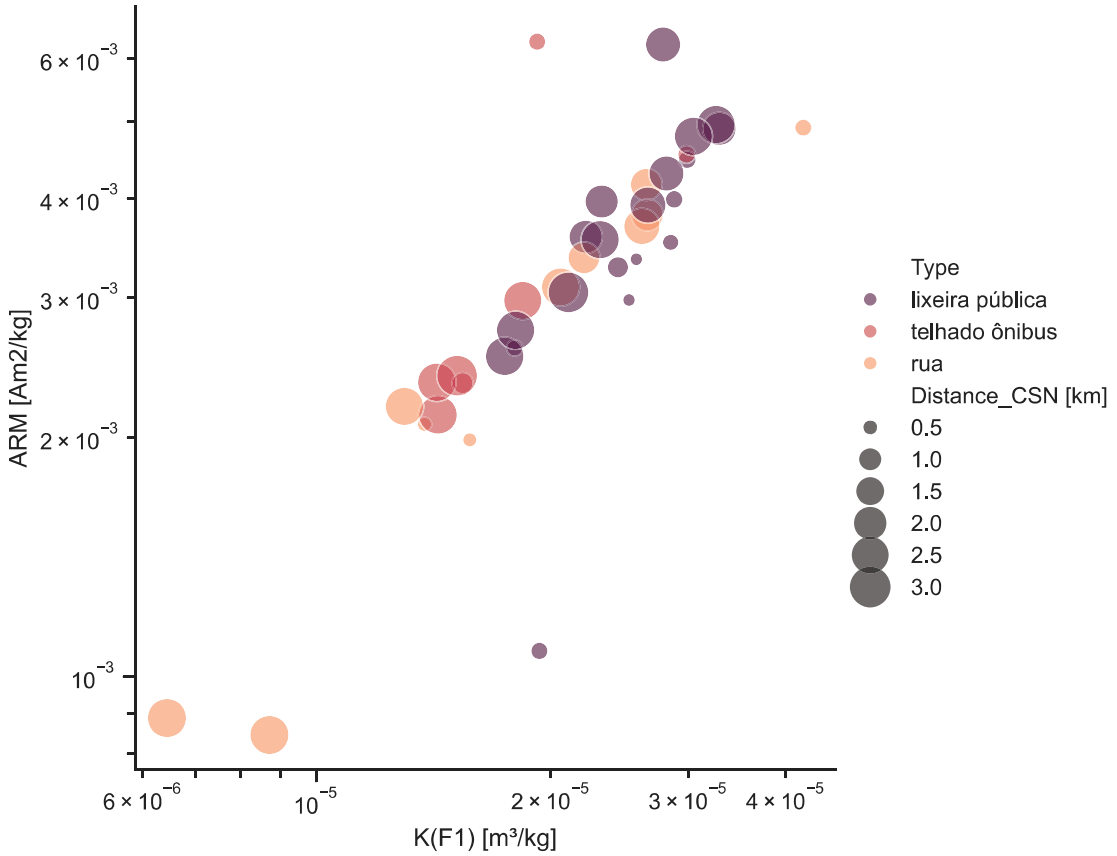


Figura 6.3: Relação entre a magnetização remanente anisterética (ARM) e a susceptibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. As cores indicam o tipo de substrato de coleta (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via), enquanto o tamanho dos pontos é proporcional à distância ao portão principal da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

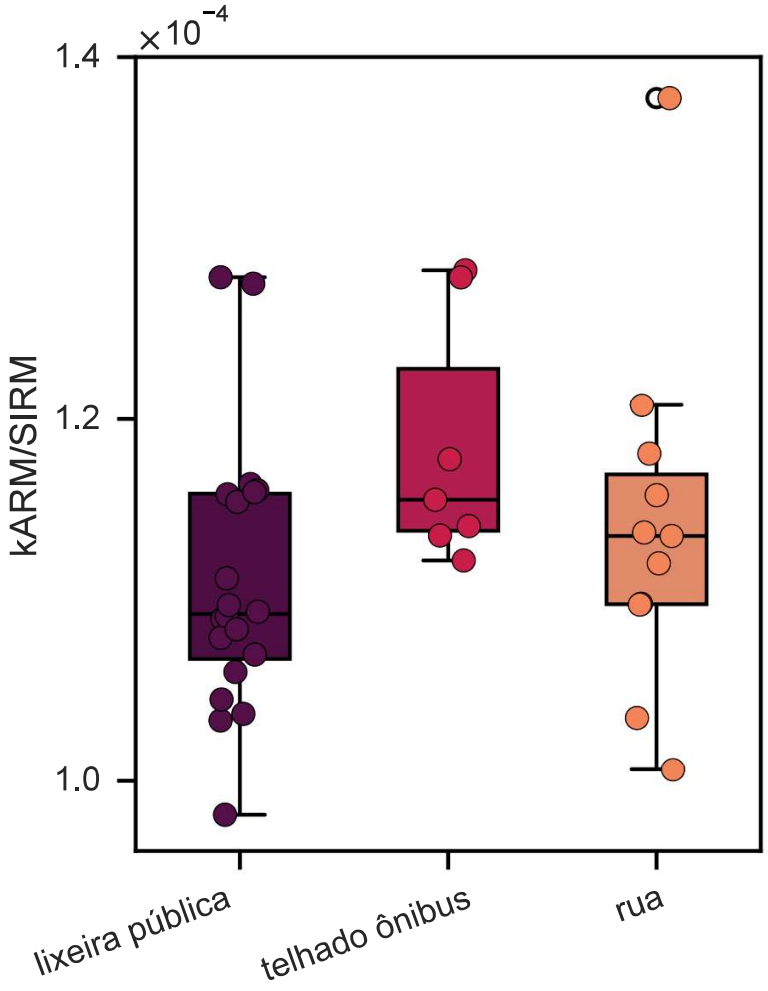


Figura 6.4: Boxplot da razão χ_{ARM}/SIRM para os diferentes tipos de amostras de material particulado, utilizada como indicador do tamanho de grão das fases ferrimagnéticas.

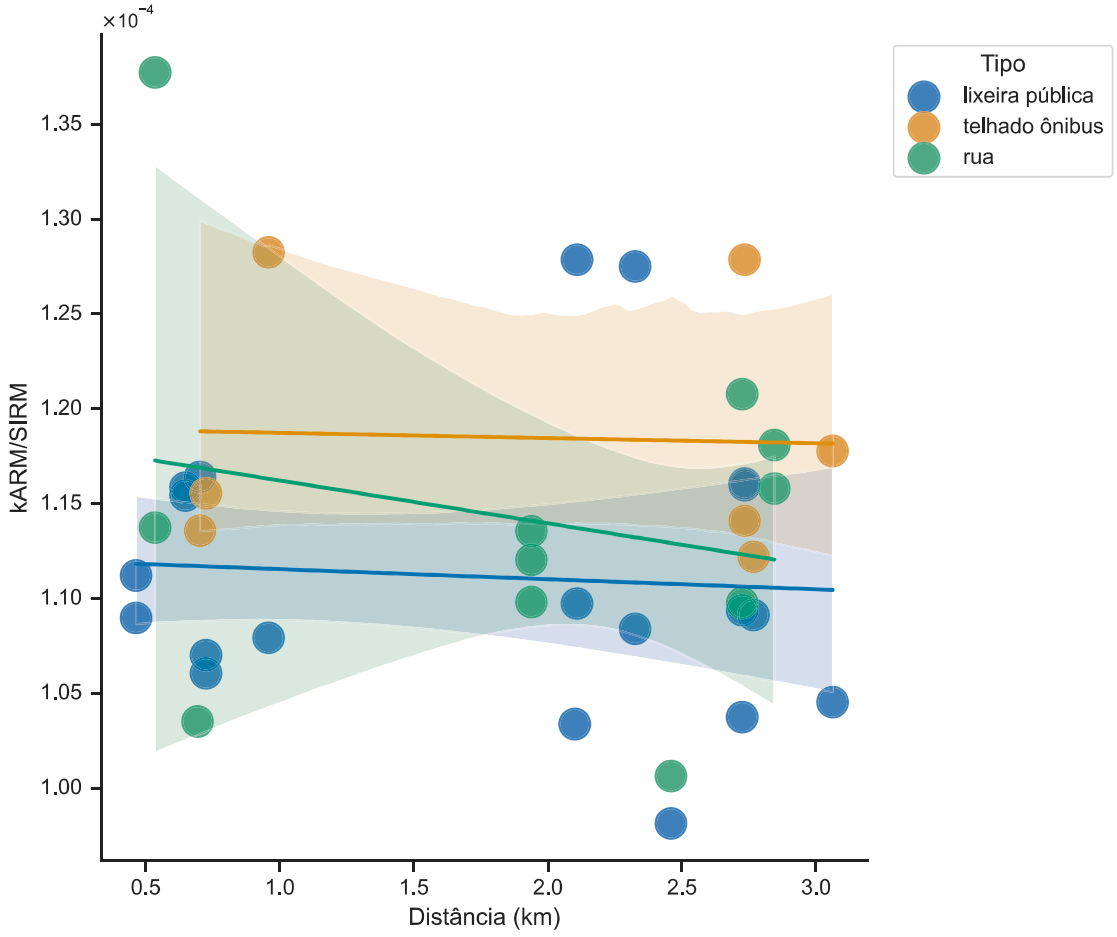


Figura 6.5: Relação entre χ_{ARM}/SIRM × distância ao portão principal da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. Os pontos representam amostras individuais, diferenciadas por tipo de substrato (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via). As linhas indicam os ajustes lineares para cada grupo, com as áreas sombreadas representando os intervalos de confiança.

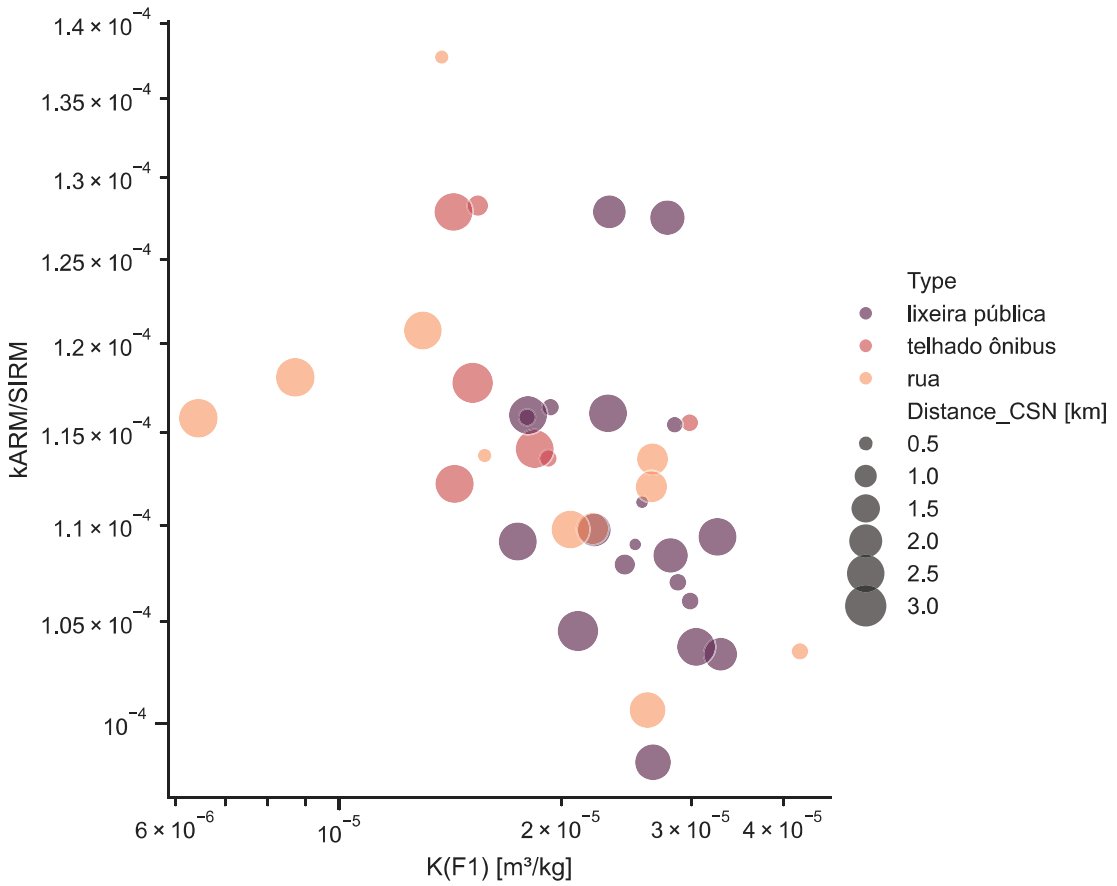


Figura 6.6: Relação entre χ_{ARM}/SIRM × χ_{lf} para as amostras de material particulado coletadas em Volta Redonda. Os pontos representam amostras individuais, diferenciadas por tipo de substrato (lixeira pública, telhado de ponto de ônibus e margem de via). As linhas indicam os ajustes lineares para cada grupo, com as áreas sombreadas representando os intervalos de confiança.

De forma geral, o conjunto integrado de evidências, incluindo parâmetros magnéticos à temperatura ambiente, transições em baixas temperaturas e análises FORC, indica que o material particulado em Volta Redonda é dominado por magnetita de origem industrial, formada em processos de alta temperatura associados à produção de ferro e aço. A integração de múltiplos indicadores magnéticos reforça o potencial do magnetismo ambiental como ferramenta rápida, sensível e de baixo custo para o rastreamento de emissões industriais em ambientes urbanos complexos. A incorporação futura de técnicas complementares, como SEM–EDS e XRF, permitirá refinar a atribuição de fontes e aprimorar as avaliações de risco ambiental e à saúde pública em cidades com forte atividade siderúrgica.

Capítulo 7

Conclusões

Este estudo destaca a relevância ambiental do material particulado magnético em áreas urbanas afetadas pela produção de ferro e aço. Em cidades que abrigam grandes siderúrgicas, como Volta Redonda, processos industriais de alta temperatura representam uma importante fonte de partículas ferrimagnéticas, que podem atuar como carreadores de elementos potencialmente tóxicos, configurando, assim, uma preocupação ambiental e de saúde pública.

As análises de magnetismo ambiental fornecem uma abordagem sensível e consistente para a identificação e caracterização dessas emissões. As propriedades magnéticas das amostras analisadas indicam uma contribuição dominante de partículas do tipo magnetita de origem antrópica, formadas durante processos de alta temperatura. Parâmetros dependentes do tamanho de grão e o comportamento em baixas temperaturas apontam para a predominância de partículas finas no intervalo superparamagnético (SP) a monodomínio estável (SD), com contribuições subordinadas de grãos pseudo-monodomínio (PSD) e multidomínio (MD).

Esse conjunto granulométrico é amplamente descrito em estudos conduzidos em centros urbanos e industriais, onde partículas ferrimagnéticas derivadas de combustão e processos metalúrgicos apresentam forte associação com elementos potencialmente tóxicos. Diversos trabalhos demonstram correlação positiva entre parâmetros magnéticos (e.g., susceptibilidade magnética, ARM, SIRM) e concentrações de metais como Cr, Ni, Cu e Pb, evidenciando a utilidade do magnetismo ambiental como proxy para poluição metálica. Nesse contexto, os resultados obtidos reforçam a interpretação de uma assinatura industrial dominante associada à produção de ferro e aço na região de Volta Redonda.

Esses resultados evidenciam o potencial dos parâmetros magnéticos como ferramentas eficientes para avaliação da poluição e discriminação de fontes, especialmente quando integrados a análises mineralógicas e geoquímicas complementares.

Referências Bibliográficas

[1] Ioannis Manisalidis, Elisavet Stavropoulou, Agathangelos Stavropoulos, and Eugenia Bezirtzoglou. Environmental and health impacts of air pollution: a review. *Frontiers in public health*, 8:14, 2020.

[2] World Health Organization. Who global air quality guidelines, 2021.

[3] JN Carras. The transport and dispersion of plumes from tall stacks. In *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, pages 146–177. Springer, 1995.

[4] Rui Zhang, Mingrui Li, Duo Wu, Xueping Ren, Zhao Wang, and Yuhan Ou. Vertical variation in magnetic particles within atmospheric pm in indoor dustfall in industrial cities of northern china. *Atmospheric Pollution Research*, 15(4):102075, 2024.

[5] Pascale SJ Lakey, Thomas Berkemeier, Haijie Tong, Andrea M Arangio, Kurt Lucas, Ulrich Pöschl, and Manabu Shiraiwa. Chemical exposure-response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract. *Scientific reports*, 6(1):32916, 2016.

[6] Barbara A Maher, Imad AM Ahmed, Vassil Karloukovski, Donald A MacLaren, Penelope G Foulds, David Allsop, David MA Mann, Ricardo Torres-Jardón, and Lilian Calderon-Garciduenas. Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(39):10797–10801, 2016.

[7] O Dia. Volta Redonda tem manifestação contra a poluição neste domingo (23), 2023.

[8] Brasil de Fato. "Pó magnético": moradores protestam contra poluição emitida pela CSN em Volta Redonda (RJ), 2023.

[9] G1 Rio de Janeiro. Polícia Federal diz que acúmulo de rejeitos da CSN em Volta Redonda coloca em risco as águas do Rio Paraíba do Sul, 2025.

[10] G1 Sul do Rio e Costa Verde. 'Nível insuportável nos últimos dias', diz prefeito de Volta Redonda sobre a poluição causada pela CSN, 2024.

[11] G1 Rio. Mpf denuncia csn por crime ambiental que se arrasta há décadas em volta redonda, 2025. Acesso em: 8 out. 2025.

[12] Paulo Peiter and Carlos Tobar. Poluição do ar e condições de vida: uma análise geográfica de riscos à saúde em volta redonda, rio de janeiro, brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 14:473–485, 1998.

[13] Jéssica Guerra Inácio de Oliveira, Roberta Fernanda da Paz de Souza, Marcelo Moreno dos Reis, Givanildo de Góis, et al. Poluição do ar e internações hospitalares por doenças respiratórias em volta redonda (rj). *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, 55(1):72–88, 2020.

[14] Marcelo Moreno dos Reis, Mariana Tavares Guimarães, Alfésio Luís Ferreira Braga, Lourdes Conceição Martins, and Luiz Alberto Amador Pereira. Air pollution and low birth weight in an industrialized city in southeastern brazil, 2003-2006. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, 20:189–199, 2017.

[15] Neli V. Jordanova, Diana V. Jordanova, Ludmila Veneva, Kitka Yorova, and Eduard Petrovsky. Magnetic response of soils and vegetation to heavy metal pollution: A case study. *Environmental Science & Technology*, 37(19):4417–4424, 2003. PMID: 14572094.

[16] N Basavaiah, U Blaha, PK Das, K Deenadayalan, MB Sadashiv, and H Schulz. Evaluation of environmental magnetic pollution screening in soils of basaltic origin: results from nashik thermal power station, maharashtra, india. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(7):3028–3038, 2012.

[17] Bertha Aguilar Reyes, Francisco Bautista, Avto Goguitchaichvili, Juan Julio Morales Contreras, Julie Battu, Patricia Quintana Owen, and Claire Carvallo. Rock-magnetic properties of topsoils and urban dust from morelia (¿ 800,000 inhabitants), mexico: Implications for anthropogenic pollution monitoring in mexico's medium size cities. *Geofísica internacional*, 52(2):121–133, 2013.

[18] DJ Robertson, Kevin G Taylor, and Steve R Hoon. Geochemical and mineral magnetic characterisation of urban sediment particulates, manchester, uk. *Applied geochemistry*, 18(2):269–282, 2003.

[19] Wonnyon Kim, Seong-Jae Doh, and Yongjae Yu. Anthropogenic contribution of magnetic particulates in urban roadside dust. *Atmospheric Environment*, 43(19):3137–3144, 2009.

[20] CG Panaiotu, C Necula, CE Panaiotu, and V Axente. A magnetic investigation of heavy metals pollution in bucharest. *Sustainability for humanity and environment in the extended connection field science-economy-policy, Scientific reunion of the special program of Alexander von Hombold Foundation concerning the reconstruction of the South Eastern Europe, Editura Politehnica, Timisoara*, pages 83–86, 2005.

[21] Mark J Dekkers. *Environmental Magnetism—Principles and Applications of Enviromagnetics ME Evans & F. Heller, Academic Press, 2003, ISBN 0-12-243851-5, Hardback, xii+ 299 pp,£ 45*, volume 158. Blackwell Publishing Ltd Oxford, UK, 2004.

[22] Adrian R Muxworthy, Jürgen Matzka, and Nikolai Petersen. Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data. *Atmospheric environment*, 35(26):4379–4386, 2001.

[23] Leonardo Sagnotti, Patrizia Macrì, Ramon Egli, and Manlio Mondino. Magnetic properties of atmospheric particulate matter from automatic air sampler stations in latium (italy): Toward a definition of magnetic fingerprints for natural and anthropogenic pm10 sources. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B12), 2006.

[24] IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Dados estatísticos do ibge. `https://www.ibge.gov.br`, 2025. Accessed: 13 Feb 2026.

[25] Timothy R Oke. *Boundary layer climates*. Routledge, 2002.

[26] John H Seinfeld and Spyros N Pandis. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2016.

[27] IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Dados estatísticos do ibge. `https://www.ibge.gov.br`, 2022. Accessed: 13 Feb 2026.

[28] Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Relatório da qualidade do ar do estado do rio de janeiro – 1999. Technical report, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 1999.

[29] Oliver J. Dinius. *Brazil's Steel City: Developmentalism, Strategic Power, and Industrial Relations in Volta Redonda, 1941–1964*. Stanford University Press, Stanford, CA, 2011.

[30] Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Nossa história. `https://www.csn.com.br/conteudo_pti.asp?idioma=0&conta=45&tipo=59663`, 2026. Accessed: 26 Jan 2026.

[31] W O'reilly. *Rock and mineral magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012.

[32] David J Dunlop and Özden Özdemir. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Number 3. Cambridge university press, 1997.

[33] Lisa Tauxe. *Essentials of paleomagnetism*. Univ of California Press, 2010.

[34] Louis Néel. Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Annales de Géophysique*, 5:99–136, 1949.

[35] Andrew P. Roberts. *Mineral Magnetism*. Cambridge University Press, Cambridge, 2024.

[36] Rochelle M Cornell and Udo Schwertmann. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003.

[37] Barbara A Maher. Magnetic properties of some synthetic sub-micron magnetites. *Geophysical Journal International*, 94(1):83–96, 1988.

[38] Andrew J Hoffman. Institutional evolution and change: Environmentalism and the us chemical industry. *Academy of management journal*, 42(4):351–371, 1999.

[39] David J Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Cambridge University Press, 2023.

[40] Roy Thompson and Frank Oldfield. Magnetic properties of natural materials. In *Environmental magnetism*, pages 21–38. Springer, 1986.

[41] Qingsong Liu, Andrew P Roberts, Juan C Larrasoaña, Subir K Banerjee, Yohan Guyodo, Lisa Tauxe, and Frank Oldfield. Environmental magnetism: Principles and applications. *Reviews of geophysics*, 50(4), 2012.

[42] Daniel P Maxbauer, Joshua M Feinberg, and David L Fox. Max unmix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Computers & Geosciences*, 95:140–145, 2016.

[43] John A Dearing, RJL Dann, K Hay, JA Lees, PJ Loveland, Barbara A Maher, and K O'grady. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophysical Journal International*, 124(1):228–240, 1996.

[44] Frank Oldfield. Sources of fine-grained magnetic minerals in sediments: a problem revisited. *The Holocene*, 17(8):1265–1271, 2007.

[45] Roberto Lanza and Antonio Meloni. *The earth's magnetism: An introduction for geologists*. Springer, 2006.

[46] DJ Robertson and DE France. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, 82(3-4):223–234, 1994.

[47] Ramon Egli. Analysis of the field dependence of remanent magnetization curves. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B2), 2003.

[48] D Heslop, MJ Dekkers, P áP Kruiver, and IHM Van Oorschot. Analysis of isothermal remanent magnetization acquisition curves using the expectation-maximization algorithm. *Geophysical Journal International*, 148(1):58–64, 2002.

[49] Pauline P Kruiver, Mark J Dekkers, and David Heslop. Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3-4):269–276, 2001.

[50] J Bloemendal, JW King, FR Hall, and S-J Doh. Rock magnetism of late neogene and pleistocene deep-sea sediments: Relationship to sediment source, diagenetic processes, and sediment lithology. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B4):4361–4375, 1992.

[51] Andrew P Roberts, Pengxiang Hu, Richard J Harrison, David Heslop, Adrian R Muxworthy, Hirokuni Oda, Tetsuro Sato, Lisa Tauxe, and Xiang Zhao. Domain state diagnosis in rock magnetism: Evaluation of potential alternatives to the day diagram. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124(6):5286–5314, 2019.

[52] Ronald T Merrill, Michael W McElhinny, and Phillip L McFadden. *The magnetic field of the earth: paleomagnetism, the core, and the deep mantle*, volume 63. Academic Press, 1998.

[53] William Lowrie and Andreas Fichtner. *Fundamentals of geophysics*. Cambridge university press, 2020.

[54] R Egli and W Lowrie. Anhysteretic remanent magnetization of fine magnetic particles. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B10):EPM–2, 2002.

[55] Bruce M Moskowitz, Michael Jackson, and Catherine Kissel. Low-temperature magnetic behavior of titanomagnetites. *Earth and Planetary Science Letters*, 157(3-4):141–149, 1998.

[56] J Bowles, M Jackson, SK Banerjee, et al. Interpretation of low-temperature data part ii: The hematite morin transition. *IRM Quarterly*, 20(1):1–10, 2010.

[57] Michael Jackson, Julie Bowles, and Subir K. Banerjee. Interpretation of low-temperature data part v: The magnetite verwey transition (part b): Field-cooling effects on stoichiometric magnetite below t_v. *IRM Quarterly*, 21:1–10, 2011.

[58] Michael Jackson, Bruce Moskowitz, and Julie Bowles. Interpretation of low-temperature data part iii: The magnetite verwey transition (part a). *IRM Quarterly*, 20:1–11, 2011.

[59] Özden Özdemir, David J Dunlop, and Bruce M Moskowitz. The effect of oxidation on the verwey transition in magnetite. *Geophysical Research Letters*, 20(16):1671–1674, 1993.

[60] Özden Özdemir, David J Dunlop, and Thelma S Berquó. Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(10), 2008.

[61] Andrew P Roberts, David Heslop, Xiang Zhao, and Christopher R Pike. Understanding fine magnetic particle systems through use of first-order reversal curve diagrams. *Reviews of Geophysics*, 52(4):557–602, 2014.

[62] Richard J Harrison and Ioan Lascu. Forculator: A micromagnetic tool for simulating first-order reversal curve diagrams. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(12):4671–4691, 2014.

[63] Robert F Butler. Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes. *(No Title)*, 1992.

[64] Ron Day, M Fuller, and VA Schmidt. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth and planetary interiors*, 13(4):260–267, 1977.

[65] David J Dunlop. Theory and application of the day plot (mrs/ms versus hcr/hc) 1. theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B3):EPM–4, 2002.

[66] L Tauxe, TAT Mullender, and T Pick. Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 101(B1):571–583, 1996.

[67] Andrew P Roberts, Christopher R Pike, and Kenneth L Verosub. First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B12):28461–28475, 2000.

[68] Liao Chang, Andrew P Roberts, Adrian R Muxworthy, Yan Tang, Qianwang Chen, Christopher J Rowan, Qingsong Liu, and Petr Pruner. Magnetic characteristics of synthetic pseudo-single-domain and multi-domain greigite (fe3s4). *Geophysical Research Letters*, 34(24), 2007.

[69] Christopher R Pike, Andrew P Roberts, and Kenneth L Verosub. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves. *Journal of Applied Physics*, 85(9):6660–6667, 1999.

[70] A Petzold, J Ström, FP Schröder, and B Kärcher. Carbonaceous aerosol in jet engine exhaust: emission characteristics and implications for heterogeneous chemical reactions. *Atmospheric Environment*, 33(17):2689–2698, 1999.

[71] Paul Sanderson, SS Su, ITH Chang, JM Delgado Saborit, DM Kepaptsoglou, RJM Weber, and Roy M Harrison. Characterisation of iron-rich atmospheric submicrometre particles in the roadside environment. *Atmospheric environment*, 140:167–175, 2016.

[72] Jianhua Chen, Hongfeng Zheng, Wei Wang, Hongjie Liu, Ling Lu, Linfa Bao, and Lihong Ren. Resuspension method for road surface dust collection and aerodynamic size distribution characterization. *China Particuology*, 4(6):300–303, 2006.

[73] Horst-Ulrich Worm and Mike Jackson. The superparamagnetism of yucca mountain tuff. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B11):25415–25425, 1999.

[74] Özden Özdemir, David J Dunlop, and Michael Jackson. Frequency and field dependent susceptibility of magnetite at low temperature. *Earth, planets and space*, 61(1):125–131, 2009.

[75] Poliana Dutra Maia, Elder Yokoyama, Luiza de Souza Romano, Guilherme Gomide, Jerome Depeyrot, Sebastião William da Silva, and Myller de Sousa Tonhá. Evaluating magnetic properties of atmospheric particulate matter (pm10) at brasília bus station, central brazil. *Atmospheric Pollution Research*, page 102739, 2025.

[76] Richard J Harrison and Joshua M Feinberg. Forcinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(5), 2008.

[77] Zongmin Zhu, Zhonggen Li, Xiangyang Bi, Zhixuan Han, and Genhua Yu. Response of magnetic properties to heavy metal pollution in dust from three industrial cities in china. *Journal of hazardous materials*, 246:189–198, 2013.

[78] Yutong Zong, Qing Xiao, and Shenggao Lu. Magnetic signature and source identification of heavy metal contamination in urban soils of steel industrial city, northeast china. *Journal of soils and sediments*, 17(1):190–203, 2017.

[79] Frank Oldfield. Environmental magnetism—a personal perspective. *Quaternary Science Reviews*, 10(1):73–85, 1991.

[80] Guan Wang, Frank Oldfield, Dunsheng Xia, Fahu Chen, Xiuming Liu, and Weiguo Zhang. Magnetic properties and correlation with heavy metals in urban street dust: a case study from the city of lanzhou, china. *Atmospheric Environment*, 46:289–298, 2012.

[81] Débora C Marié, Marcos AE Chaparro, María A Irurzun, Juan M Lavornia, Claudia Marinelli, Rosana Cepeda, Harald N Böhnel, Ana G Castaneda Miranda, and Ana M Sinito. Magnetic mapping of air pollution in tandil city (argentina) using the lichen parmotrema pilosum as biomonitor. *Atmospheric Pollution Research*, 7(3):513–520, 2016.

[82] Rimjhim Maity, Supriya Mondal, Mamilla Venkateshwarlu, Mahesh Kapawar, and Debesh Gain. Characterization of anthropogenic contaminants in urban soils around budgebudge current generating station of west bengal, india. *Arabian Journal of Geosciences*, 15(17):1428, 2022.

[83] Shenggao Lu, Xiuling Yu, and Yuyin Chen. Magnetic properties, microstructure and mineralogical phases of technogenic magnetic particles (tmps) in urban soils: Their source identification and environmental implications. *Science of the Total Environment*, 543:239–247, 2016.