

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDOS MINERALÓGICOS NA OTIMIZAÇÃO DE
PROCESSO NA FABRICAÇÃO DE CAL-REGIÃO DE
ITAPEVA-SP.**

Sergio W. de O. Rodrigues

Orientadora: Profa. Dra. Lilia M. Sant'Agostino

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2000/21)

SÃO PAULO
2000

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDOS MINERALÓGICOS NA OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO
NA FABRICAÇÃO DE CAL – REGIÃO DE ITAPEVA – SP**

SERGIO WILLIANS DE OLIVEIRA RODRIGUES

DISCIPLINA 0440500 - TRABALHO DE FORMATURA

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino


Lilia Sant'Agostino

Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi

Valdecir de Assis Janasi

Prof. Dr. Yushiro Kihara

Yushiro Kihara

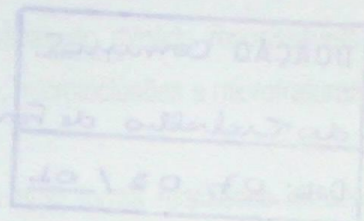
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA SEDIMENTAR E AMBIENTAL

RELATÓRIO FINAL DE TRABALHO DE FORMATURA

TF-2000/21



**PROJETO: ESTUDOS MINERALÓGICOS NA OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO NA
FABRICAÇÃO DE CAL – NA REGIÃO DE ITAPEVA**

Novembro de 2000

DEDALUS - Acervo - IGC



30900006061

Bolsista: Sérgio W. de Oliveira Rodrigues

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino

Resumo do projeto

Este projeto visou o estudo de propriedades químicas, físicas e mineralógicas de tipos de metacalcários do Grupo Itaiacoca explorados na região de Itapeva, SP, para fins de fabricação de cal.

Nas frentes de lavra são reconhecidos tipos distintos de metacalcários com comportamento peculiar no processo de fabricação de cal, quanto ao que se refere à crepitação no forno, provocando expressivas perdas de processo.

O objetivo do projeto foi a investigação em laboratório das características do minério responsáveis pela crepitação, a qual pode se relacionar a fases mineralógicas de baixa cristalinidade, microinclusões e microfraturamento com encharcamento de água ou penetração de outros materiais.

O projeto teve caráter de uma abordagem preliminar da questão, na qual foram realizados estudos do metacalcário aplicando recursos de investigação petrográfica e mineralógica, de análises químicas em amostras e microanálises em grãos minerais, bem como análises térmicas e termodiferenciais.

Os materiais estudados tratam-se de metacalcários impuros, essencialmente constituídos por dolomita e quartzo, intensamente microfraturados, nas fraturas desenvolvem-se recristalizações de óxidos de ferro e carbonatos (provavelmente aragonita).

Em condições de laboratório não se reproduziu o fenômeno de crepitação, e as características mineralógicas do material não são diretamente correlacionáveis com esse efeito verificado no processamento industrial.

Abstract

This work deals with the study of the chemical, physical and mineralogical characteristics of limestones from Itaíco Group, that are exploited for lime production near Itapeva (SP).

Several types of limestones should be recognized in the mine, which have different behavior in the industrial processing. Some of them could be correlated with crepitation being responsible for big losses in the factory.

The project aimed a laboratory investigation of the ore characteristics eventually correlated with the crepitation effect observed in the industry. The effect could be consequence of mineral low crystallinity, microinclusions or even microfracturing with water capture or filled with new minerals.

A preliminary approach of the question was done, focusing petrographic and mineralogical investigations in hand samples, as well as differential thermal analysis.

The samples were dolomitic limestones with variable quartz content that show intense microfracturing, where some carbonates (aragonite) recrystallization and iron oxide are developed.

Under laboratory simple tests no crepitation could be reproduced and the mineralogical characteristics probably should not be alone responsible for the effect noticed under industrial conditions.

RESUMO DO PROJETO	1
--------------------------	----------

ABSTRACT	2
-----------------	----------

ANEXO 1: FICHAS PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS	4
--	----------

ANEXO 2: DIFRATOGRAMAS DA CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA (TEMPERATURA AMBIENTE, 500°C E 1000° C)	4
---	----------

ANEXO 3: DIFRATOGRAMAS (TEMPERATURA AMBIENTE, 500°C E 1000° C)	4
---	----------

1. INTRODUÇÃO	5
----------------------	----------

2. OBJETIVOS	5
---------------------	----------

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	5
--------------------------------------	----------

3.1. GEOLOGIA REGIONAL	5
3.2. CALCÁRIOS E DOLOMITOS	7
3.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	7
3.2.2. MINERALOGIA	7
3.2.3. CLASSIFICAÇÃO	9
3.2.4. METAMORFISMO	11
3.2.5. CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS DE CALCÁRIOS E DOLOMITOS EM ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA EM LUZ TRANSMITIDA	12
3.3. A CAL	12
3.3.1. TECNOLOGIA	13
3.3.2. CARACTERÍSTICAS DAS MATÉRIAS PRIMAS	14

4. MATERIAIS E MÉTODOS	14
-------------------------------	-----------

4.1. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓPTICA EM LUZ TRANSMITIDA	15
4.2. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	15
4.3. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS -X	16
4.4. ANÁLISES TÉRMICAS	18
4.5. ANÁLISES QUÍMICAS	19
4.5.1 ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	19
4.5.2. ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTOFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	20

5. DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	21
5.1. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	21
5.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	22
5.3. ANÁLISES LABORATORIAIS	22
6. RESULTADOS OBTIDOS	23
6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA EM LUZ TRANSMITIDA:	23
6.2. ANÁLISE QUÍMICA	23
6.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS- X	27
6.4. PARÂMETROS DE CELA	30
6.5. ANÁLISES TÉRMICAS	32
6.6. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
6.7 ANÁLISE DA CREPITAÇÃO	37
7. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
8. CONCLUSÕES	38
9. BIBLIOGRAFIA	39

ANEXO 1: Fichas para descrições petrográficas

ANEXO 2: Difrátogramas da câmara de alta temperatura (Temperatura ambiente, 500°C e 1000° C)

ANEXO 3: Difrátogramas (Temperatura ambiente, 500°C e 1000° C)

1. Introdução

O projeto apresenta-se como o resultado de intensas investigações mineralógicas sobre os metacálcaros do Grupo Itaiacoca na região de Itapeva (SP), cujos dados são aqui apresentados.

A tipologia de minérios é definida nas frentes de lavra com base nas características litológicas do metacalcário e seu comportamento na queima ao forno. Entretanto, estas correlações tipo de minério-comportamento no processo não se encontram devidamente estabelecidas, bem como não se fez o reconhecimento da variabilidade destes tipos ao longo das jazidas.

Tipicamente existem materiais que crepitam quando submetidos à queima, fato que usualmente só é detectado no processamento industrial acarretando em elevadas perdas de processo, sendo que nenhum estudo aprofundado das características do metacalcário voltado especificamente para questões de crepitação no forno foi desenvolvido até o momento.

2. Objetivos

O objetivo do projeto foi à investigação em laboratório das características mineralógicas do minério eventualmente responsáveis pela crepitação.

O projeto teve caráter de uma abordagem preliminar da questão, no qual foram realizados estudos nos metacálcaros aplicando recursos de investigação petrográfica e mineralógica, de análises químicas em amostras e microanálises em grãos minerais, bem como análises térmicas e termodiferenciais.

3. Levantamento Bibliográfico

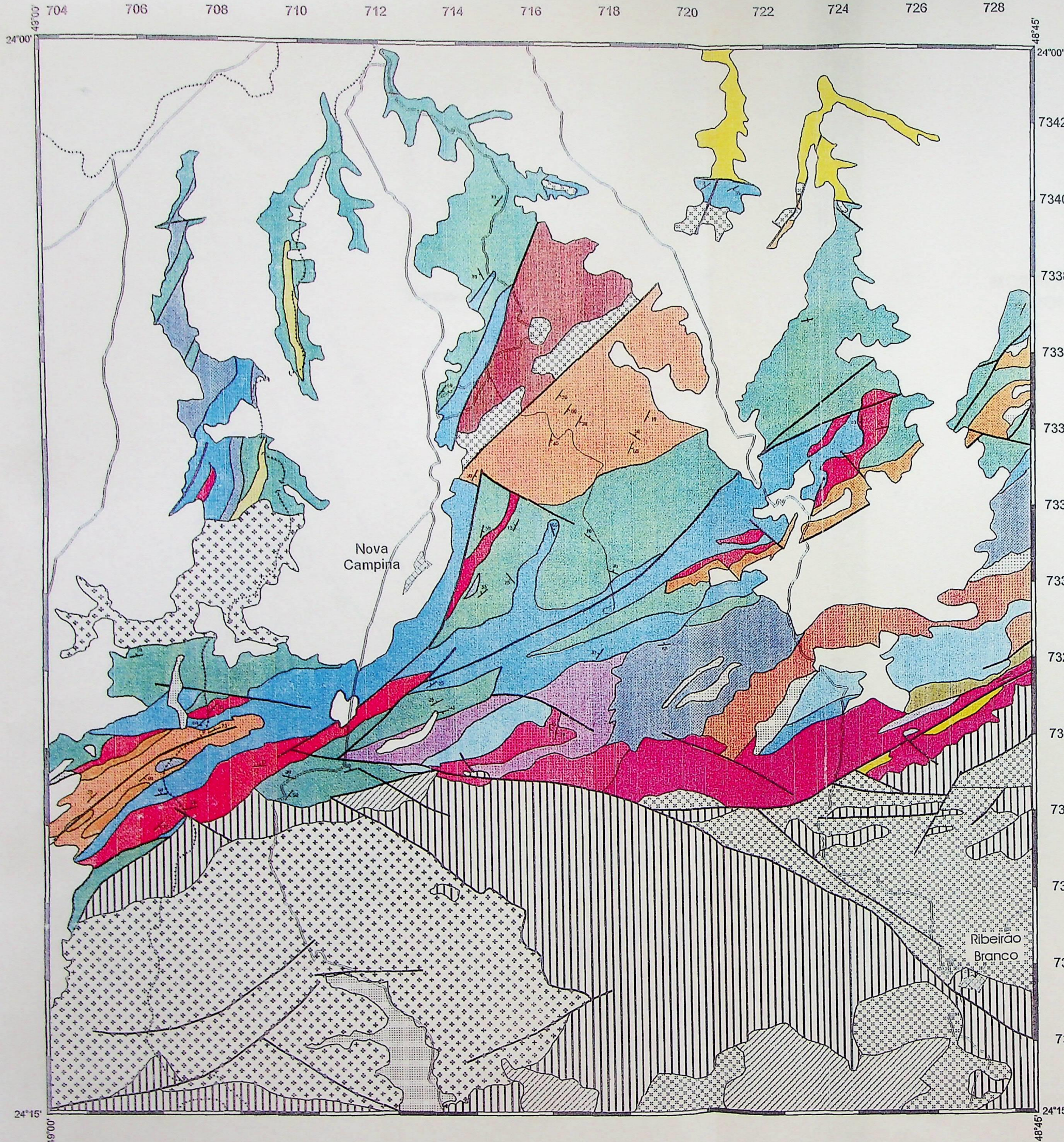
Devido às características do projeto o levantamento bibliográfico teve as seguintes ênfases: geologia da área de estudos, características da matéria prima estudada (calcários e dolomitos) e do produto gerado (a cal).

3.1. Geologia Regional

A área de estudo localiza-se na região de Itapeva, no sul do Estado de São Paulo, a cerca de 350 km da capital (figura 1).

As principais unidades geológicas da região de Itapeva, estão representadas na figura 2. Afloram as seguintes unidades litoestratigráficas (Sallum Filho, 1999): sedimentos quaternários, sedimentos paleozóicos da Bacia do Paraná (Grupos Paraná e Tubarão), granitos, Grupo Itaiacoca, Grupo Setuva e Complexo Setuva/ Apiaí-Mirim.

Os metacálcaros em estudo no projeto pertencem ao Grupo Itaiacoca. Estes metacálcaros foram descritos pela primeira vez por Almeida (1944 e 1957) que os inseriu na denominada "Formação Itaiacoca" dentro da "Série" Açungui. Posteriormente, a "Formação Itaiacoca" foi elevada a grupo e caracterizou-se como unidade independente do Grupo Açungui.



LEGENDA

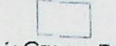
CENOZÓICO

Quaternário



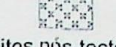
Depósitos aluvionares e coluvionares

PALEOZÓICO



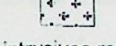
Bacia do Paraná: Grupos Paraná e Tubarão

NEOPROTEROZÓICO-PALEOZÓICO INFERIOR



Granitos pós-tectônicos

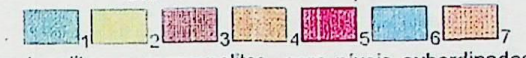
NEOPROTEROZÓICO



Granitos intrusivos rapakivíticos

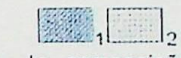
MESO A NEOPROTEROZÓICO GRUPO ITAIACOCA

Unidade C - Pelítico/química



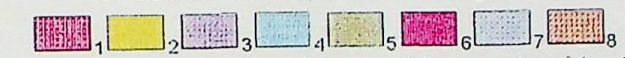
1- metapelitos e psamopelitos, com níveis subordinados de material ferrífero e carbonato filito (2); 3- metarritmitos; 4- metacherts e quartzitos finos; 5- associação de metacalcários silicosos, metacherts e metapelitos; 6- metacalcários dolomíticos, localmente estromatolíticos, e subordinadamente calcíticos; 7- filitos.

Unidade B - Predominantemente vulcânica



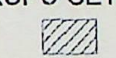
1- metavulcanitos de composição básica-ultrabásica, representados por metabasaltos, metadiabásios, metagabros, metapiroxenitos, metandesitos e metadacitos; 2- clorita-xistos, talco xistos, metacalcários, metaconglomerados polimíticos, e rochas piroclásticas de provável derivação máfica ultramáfica.

Unidade A - Psamopelítica/vulcanogênica

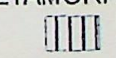


1- metaconglomerados oligomíticos, quartzitos e quartzo-xistos; 2- quartzitos; 3- metarenitos, localmente conglomeráticos, com intercalações subordinadas de clorita-xistos e rochas de ascendência vulcânica; 4- metarenitos arcoseanos e metassedimentos vulcanogênicos; 5- metabasitos, metarritolitos e quartzo muscovita xistos; 6- metassedimentos areno-argilosos carbonáticos; 7- metacalcários calcíticos e carbonosos; 8- metarenitos, localmente conglomeráticos, com intercalações de xistos esverdeados.

ARQUEANO-PALEOPROTEROZÓICO GRUPO SETUVA



ARQUEANO COMPLEXO METAMÓRFICO APIAI-MIRIM



CONVENÇÕES

Estradas principais

Estradas secundárias

Estradas de ferro

Contato geológico

Falhas

Atitudes de acamamento

Cidades

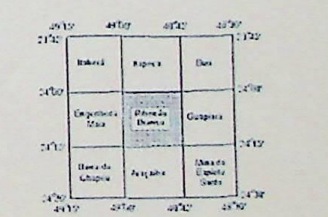
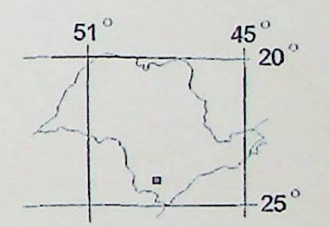


Figura 2: MAPA GEOLÓGICO

William Sallun Filho (1999)

Folha Ribeirão Branco (SG. 22 - X - B - II - 1)
Modificado de Theodorovicz et al. (1986)

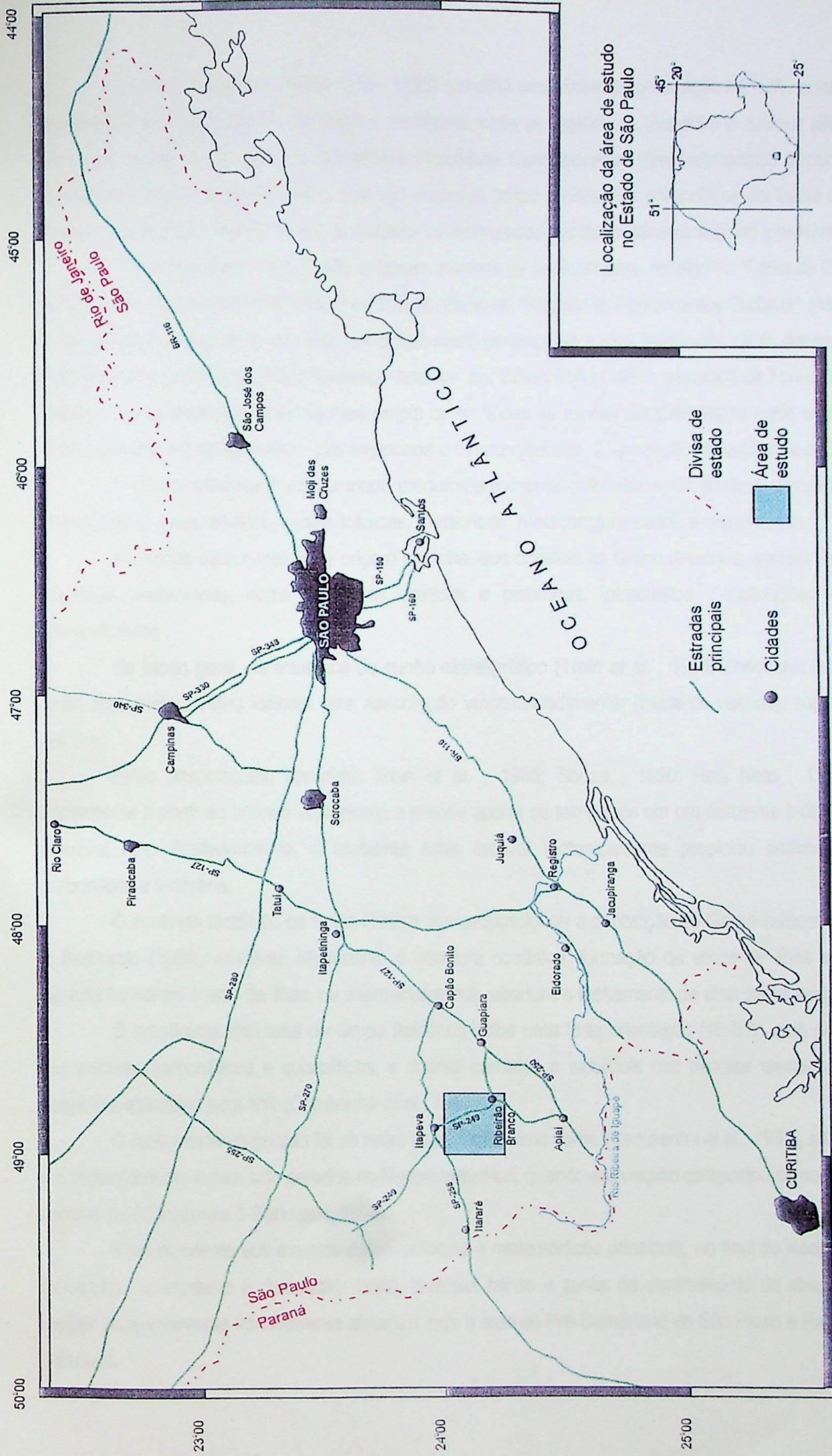


Figura 1: Mapa de localização e acessos (Fonte: Guia de Estradas Quatro Rodas, 1995).

O Grupo Itaiacoca (Sallun Filho, 1999) constitui uma faixa de orientação NE-SW, com cerca de 200 km de extensão e em média 20 km de largura, localizada entre as regiões de Guapiara e Itapeva (SP) até Itaiacoca (PR). Limita-se a NW e SE com os Complexos Graníticos Cunhaporanga (Neoproterozóico superior) e Três Córregos (Eopaleozóico). Os extremos NE e SW são limitados pelos sedimentos paleozóicos da Bacia do Paraná (Formação Furnas e Subgrupo Itararé), sendo os contatos caracterizados por discordâncias angular e erosiva.

Conforme Sallun Filho (1999) o Grupo Itaiacoca foi originalmente inserido na "Faixa de Dobramentos Apiaí" do "Cinturão de Dobramentos Ribeira" (Hasui et al., 1975) ou "Região de Dobramentos Sudeste" (Almeida et al., 1976). O Grupo Itaiacoca atualmente tem sido destacado como pertencente a uma faixa mais a NW, denominada "Faixa Itapeva" por Hasui et al. (1984), ou "Faixa Itaiacoca- Itapeva" por Chiodi Filho (1984), separada da Faixa Apiaí. Reis Neto (1994) definiu a Faixa Itaiacoca de forma mais ampla como "todas as rochas compreendidas entre os Complexos Graníticos Três Córregos e Cunhaporanga". Isto englobaria o Grupo Itaiacoca, a Formação Água Clara e o Complexo Apiaí-Mirim.

O Grupo Itaiacoca é uma unidade predominantemente carbonática. Os litotipos encontrados são metapelitos, metarritmitos, metacalcários, metavulcânicos, metacherts, metaconglomerados e metamargas.

As rochas carbonatadas de origem marinha, que ocorrem no Grupo Itaiacoca, apresentam algumas estruturas primárias preservadas, como estruturas oolíticas e pisolíticas, intraclastos, laminações algáceas e estrutura estromatolítica.

De modo geral, os trabalhos de cunho estratigráfico (Trein et al., 1985; Theodorovicz et al., 1986; Souza, 1990; Reis Neto, 1994) indicam uma associação vulcanossedimentar (bastante variada), seguida por uma química/pelítica.

Estas associações, conforme Train et al., 1985; Souza, 1990; Reis Neto, 1994, desenvolveram-se inicialmente a partir do intenso vulcanismo e grande aporte de terrígenos em um ambiente tectonicamente ativo de um provável rifte. Posteriormente, o ambiente mais estável tectonicamente propiciou sedimentação de plataforma carbonática e terrígena.

O contexto tectônico da Faixa Ribeira que proporcionou a deposição do Grupo Itaiacoca, segundo Campanha & Sadowski (1998), envolveu rifteamento e abertura oceânica, formação de arcos de ilhas e colisão de um bloco continental contra o arco de ilhas, ou alternativamente, abertura e fechamento de uma bacia marginal de refiro- arco.

O arcabouço estrutural do Grupo Itaiacoca exibe uma forte orientação NE-SW, com grandes dobras abertas nos pacotes carbonáticos e quartzíticos, e dobras cerradas e isoclinais nos pacotes menos competentes, exibindo vergência estrutural para NW (Campanha et al., 1987).

O metamorfismo gerado foi de baixo grau, fácies xisto verde (Campanha et al., 1987), sendo que a deformação e o metamorfismo teriam sido gerados no Neoproterozóico, quando esta região comportou-se como um arco magmático continental (Campanha & Sadowski, 1998).

Posteriormente aos eventos deformacionais e metamórficos principais, no final do Neoproterozóico e início do Paleozóico (Campanha & Sadowski, 1998), diversas falhas e zonas de cisalhamento de direção geral NE-SW e de caráter essencialmente transcorrente afetaram toda a área do Pré-Cambriano de São Paulo e Paraná, inclusive o Grupo Itaiacoca.

3.2. Calcários e Dolomitos

Os calcários e dolomitos representam de 20 a 30 % das rochas sedimentares no registro geológico. Distribuem-se em praticamente em todo tempo geológico. Em geral apresentam texturas e estruturas variadas e fósseis, deste modo são importantes fontes de informação sobre antigos processos sedimentares, condições paleoecológicas e evolução da vida. Também são importantes recursos econômicos por fornecerem matéria prima para indústria do cimento e cal entre outras, e como rocha reservatório nas acumulações de petróleo.

Os calcários apresentam-se constituídos principalmente por calcita. Formam normalmente depósitos com formas tabulares ou lenticulares. A composição e estrutura dos depósitos podem variar consideravelmente quer na horizontal quer na vertical de acordo com as condições físicas, químicas, biológicas e climáticas que presidiram os eventos durante a sua sedimentação e diagênese.

Os dolomitos são constituídos essencialmente por dolomita, sendo formados principalmente no processo de diagênese atuante em sedimentos carbonáticos.

3.2.1. Composição Química

Conforme Boggs Jr. (1995) a composição química fundamental dos calcários e dolomitos é constituída por cálcio, magnésio, carbono e oxigênio. Outros elementos ocorrem em menores proporções e apresentam-se contidos em impurezas na estrutura cristalina dos carbonatos ou em minerais não-carbonáticos. Por exemplo, Si, Al, K, Na e Fe ocorrem principalmente em minerais silicáticos como quartzo, feldspatos e argilo-minerais presentes nos calcários e dolomitos. Elementos traços são comuns e incluem B, Be, Ba, Sr, Br, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, e Li. Estes elementos traços são controlados não somente pela mineralogia mas também pelo tipo e relativa abundância de esqueletos fósseis encontrados na rocha. Alguns organismos concentram e incorporam elementos traços em seus esqueletos.

3.2.2. Mineralogia

A composição química e a estrutura cristalina dos principais carbonatos estão resumidas na tabela 1. Os calcários modernos, conforme Boggs, Jr (1995) são compostos principalmente por aragonita (polimorfo de CaCO_3 , que compõe boa parte das estruturas orgânicas atuais), sendo a calcita e dolomita encontrada em menores proporções.

Tabela 1: Principais minerais carbonáticos em rochas sedimentares. Os minerais marcados com um (*) são os minerais de maior importância em calcários e dolomitas (adaptado de Boggs, Jr, 1995)

Mineral	Sistema cristalino	Fórmula	Observações
Grupo da Calcita			
*Calcita	Romboédrico	CaCO_3	Mineral dominante em calcário
Magnesita	Romboédrico	MgCO_3	Incomum em rochas sedimentares mas ocorre em alguns depósitos evaporíticos
Rodocrosita	Romboédrico	MnCO_3	Incomum em rochas sedimentares, pode ocorrer em sedimentos ricos em Mn associados a siderita e silicatos de ferro
Siderita	Romboédrico	FeCO_3	Ocorre como cimento em arenitos e argilitos; comum em formações ferríferas; também em rochas carbonáticas alteradas por soluções carregadas em ferro
Smithsonita	Romboédrico	ZnCO_3	Incomum em rochas sedimentares, ocorre em associação com minérios de Zn em calcários
GRUPO DA DOLOMITA			
* Dolomita	romboédrico	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Mineral dominante em dolomitos, comumente associados com calcita e minerais evaporíticos.
Ankerita	romboédrico	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{CO}_3)_2$	Menos comum que a dolomita, ocorre em sedimentos ricos em ferro como grãos disseminados ou concreções
Grupo da Aragonita			
Aragonita	ortorrômbico	CaCO_3	Mineral comum em sedimentos carbonáticos em sedimentos, altera facilmente para a calcita

A calcita (CaCO_3) pode conter uma certa porcentagem de magnésio em sua fórmula porque o magnésio é substituído por cálcio na estrutura dos cristais de calcita. Os teores de MgCO_3 usualmente encontrados nestas calcitas magnesianas são da ordem de no máximo 18 % (relação $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3 = 82:18$) (Lippmann, 1973). É o mineral mais comum entre os carbonatos ocorrendo na natureza como vasa microcristalina, em mosaico, cristais xenomorfos e como crostas e revestimento fibrosos. Em calcários constituem tanto a matriz como o cimento da rocha.

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) em geral é considerada como um mineral secundário nas rochas carbonáticas. A precipitação de dolomita primária envolve alta temperatura, pH baixo e condições hipersalinas. Apresenta-se freqüentemente associada à calcita e minerais evaporíticos.

O Mg da dolomita (Gomes, 1990) tem sua origem na água do mar que circula e preenche poros do sedimento carbonático. Conforme o aumento de pressão, no processo de soterramento, há a substituição dos íons cálcio por magnésio. Isto ocorre porque os íons magnésio, levemente menores que os íons de cálcio, são melhores compactados em uma estrutura octaédrica junto aos cátions de oxigênio. A dolomita também pode ser enriquecida em cálcio, sendo algumas dolomitas enriquecidas em até 60% de CaCO_3 (relação $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3 = 60:40$) (Lippmann, 1973).

Os minerais não carbonáticos que compõem os calcários e dolomitos (Suguio, 1980) são sílica em várias formas (calcedônia e quartzo), feldspatos euédricos e minerais de argila.

3.2.3. Classificação

Os calcários são rochas de origem basicamente sedimentar e assim, um primeiro critério para sua classificação seria o de considerar o processo que determinou a sua formação (DNPM,1978), esta classificação exclui os dolomitos, como o indicado abaixo:

- a) **Calcários de origem química:** são depósitos químicos resultantes da precipitação inorgânica de carbonato em (águas quentes ou solubilizações posteriores) poucos saturados de anidrido carbônico.
- b) **Calcários organogênicos:** são provenientes de organismos cujos esqueletos internos ou externos foram acumulados e parcialmente sedimentados.
- c) **Calcários clásticos:** são originados a partir de detritos de rochas calcárias ressedimentadas.
- d) **Calcários cristalinos:** são assim denominadas as massas calcárias de qualquer origem, que por processo diagenéticos ou por reprecipitação sofreram recristalização, gerando cristais visíveis de calcita.
- e) **Metacalcários:** quando as estruturas aparecem deformadas, a recristalização é provavelmente devida a metamorfismo . Estão incluídos nesta classe os mármore e as metamargas.

Um dos critérios para a classificação e distinção entre calcários e dolomitos envolve as proporções de MgO e CaO, representadas na tabela 2. Esta classificação é bastante generalizada na indústria da cal e do cimento

Tabela 2: Classificação de calcários e dolomitos segundo a relação MgO/CaO (Bigarella,1956)

Denominação	Equiv. MgO aprox. (%)	MgO/ CaO aprox.
Calcário calcítico	0,0 – 1,1	0,00 - 0,02
Calcário magnesiano	1,1 – 4,3	0,02 - 0,08
Calcário dolomítico	4,3 – 10,5	0,08 - 0,25
Dolomito calcítico	10,5 – 19,1	0,25 - 0,56
Dolomito	19,1 - 22,0	0,56 - 0,72

Calcários e dolomitos são classificados também de acordo com as porcentagens de calcita, dolomita e impurezas (quartzo, argilo- minerais e outros), conforme a figura 3:

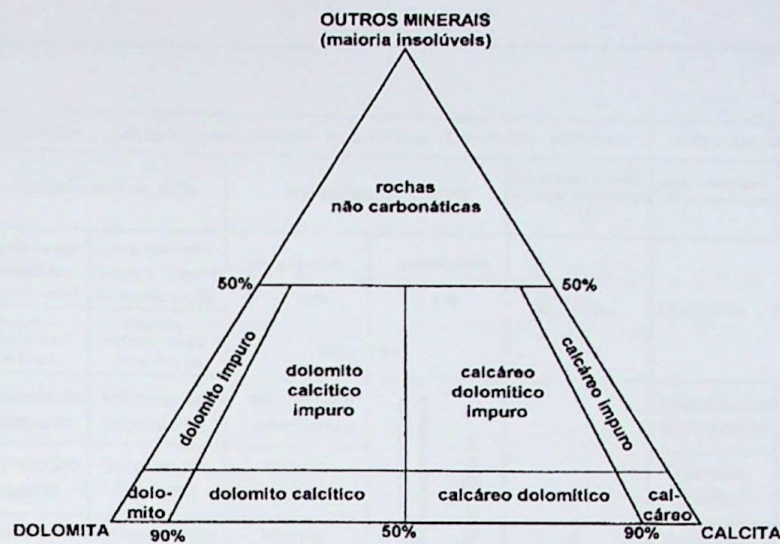


Figura 3: Classificação de calcários e dolomitos segundo teores de dolomita, calcita e outros minerais (Guimarães,1998)

Outras classificações, principalmente para calcários não metamorfizados, envolvem a granulometria da rocha e aspectos texturais dos componentes aloquímicos, bioquímicos e biológicos. Em relação aos aspectos texturais (Suguiu, 1980), convém ressaltar que mesmo sob condições de diagênese moderada, o calcário sofre recristalização e a simples passagem da aragonita para calcita pode obliterar os detalhes originais da textura. Também com o aumento progressivo do metamorfismo atuante sobre o calcário as texturas primárias são obliteradas e desenvolvem-se texturas típicas de rochas metamórficas.

As classificações que utilizam critérios granulométricos dividem calcários e dolomitos conforme a tabela 3:

Tabela 3: Classificação de calcários e dolomitos, conforme a granulação, baseada em Guimarães (1998)

Granulação	Calcários	Dolomitos
Mais de 10% de grãos maiores que 2mm	Calcirudito	Dolorudito
Matriz sustentada por grãos de 0,062 a 2mm	Calcarenito	Doloarenito
Sustentada por lama (< 0,030mm)	Calcilutito	Dololutito

Entre as classificações de rochas carbonáticas que envolvem critérios texturais, destaca-se a de Folk (1959), que é relacionada na tabela 4.

Tabela 4: Classificação de rochas carbonáticas segundo Folk (1959), in Suguu, 1980

Calcários - Calcários parcialmente dolomíticos - Dolomitos primários									
Dolomitos secundários									
Aloquímicos > 10%									
Aloquímicos < 10%									
Blaermes e bióstrómos litificados "in situ"									
Com vestígios de aloquímicos									
Sem vestígios de aloquímicos									
Cimento de calcita espática > lama microcrist.									
Lama microcristalina > cimento de calcita espática									
Rochas aloquímicas espáticas									
Rochas aloquímicas micríticas									
Aloquímicos 1-10%									
Aloquímicos < 1%									
Micritos									
Biolitito									
Dolomito secundário									
Intraclastos > 25%									
Oolitos > 25%									
Oolitos < 25%									
Razão fósseis / "pellets"									
> 3:1									
3:1-1:3									
< 1:3									
Intraesparudito									
Intraesparito									
Ooesparudito									
Ooesparito									
Blaesparudito									
Blaesparito									
Biopelsparudito									
Biopelsparito									
Pelsparrudito									
Pelmicrito									
Micrito com intraclastos									
Micrito oolítico									
Micrito fossilífero									
Micrito com "pellets"									
Micrito - Dismicrito (se perturbado por ação tectônica, escorregamento)									
Dolomicrito (dolomito primário)									
Biolitito									
Dolomito com intraclastos									
Dolomito oolítico									
Dolomito biogênico									
Dolomito com "pellets"									
Dolomito biolítico									
Dolomito cristalino (grossa, médio e fino)									

3.2.4. Metamorfismo

Os calcários presentes no registro sedimentar são, às vezes, muitos puros, e tendo em vista a estabilidade da calcita sob a maior parte das condições crustais, essas rochas podem não desenvolver novos minerais durante o metamorfismo. Entretanto, muitos calcários podem conter outros constituintes, tais como grãos detríticos (como grãos de quartzo) ou dolomita diagenética, que podem reagir extensivamente com a calcita durante o metamorfismo (Yardley, 1994). Estas reações dependem exclusivamente da composição da rocha, gerando paragêneses minerais específicas, conforme os teores de calcita, quartzo e dolomita. Exemplo de uma dessas reações é a formação de wollastonita (CaSiO_3), gerada pela interação entre quartzo e calcita.

As reações metamórficas em carbonatos liberam CO_2 , mas se o metamorfismo ocorreu na presença de água, a pressão de CO_2 e a temperatura não podem ser encaradas como únicos fatores do metamorfismo. Ao lado da temperatura, devem ser consideradas a pressão total do fluido (que é a soma das pressões parciais de CO_2 e H_2O) e a razão das duas pressões parciais, ou fração molar, seja do CO_2 , seja de H_2O , (Winkley, 1977).

Calcários dolomíticos silicosos não são afetados por metamorfismo de grau incipiente, mas em grau fraco (em temperaturas não bem definidas e geralmente não coincidentes com o começo desse grau) alguns minerais começam a reagir, sendo que em grau metamórfico mais elevado ocorrem várias reações em rochas dessas composições. Em metamorfismo de baixo a médio grau há formação de talco, tremolita, diopsídio e forsterita e as paragêneses minerais resultantes.

3.2.5. Características petrográficas de calcários e dolomitos em análise por microscopia óptica em luz transmitida

Conforme Willians et al (1970) devido às suas características especiais, os calcários e dolomitos devem ser examinados com técnicas diversas das que são aplicadas às rochas silicatadas. É difícil distinguir entre os vários carbonatos em seções delgadas, porque suas propriedades ópticas e cristalográficas são muito semelhantes, exceto no que tange aos índices de refração, não podendo estes ser determinados com confiança a não ser pelos métodos de imersão em óleo. O estudo das seções delgadas é muito útil para observar a distribuição e a composição dos minerais acessórios e os pormenores da textura carbonatada, mas deve ser suplementado por ensaios químicos simples para a distinção dos próprios minerais carbonatados, especialmente a calcita da dolomita e da aragonita.

Os calcários e dolomitos podem conter componentes texturais primários, secundários ou ambos. Os componentes texturais primários em geral são representado por esqueletos de organismos (completos ou fragmentados) assim como pequenos corpos tais como oólitos, pisólitos, coprólitos e clastos, além de micrito (carbonatos microcristalinos).

Com a diagênese há o desenvolvimento de texturas secundárias através de processo de recristalização e ocorre a destruição gradual dos componentes primários e desenvolvimento de calcita cristalina denominada esparito.

Os processos metamórficos atuantes sobre calcários e dolomitos proporcionam recristalização o que causa aumento progressivo dos cristais de calcita. Desenvolvem-se então texturas granoblásticas.

3.3. A cal

A cal está entre os dez produtos minerais de maior consumo mundial, fato que decorre de suas propriedades de reagente químico e aglomerante-ligante, e que lhe confere uma multiplicidade de aplicações.

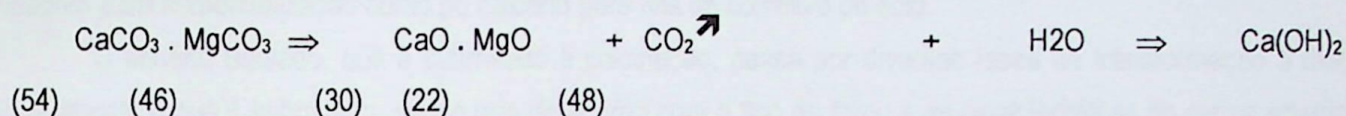
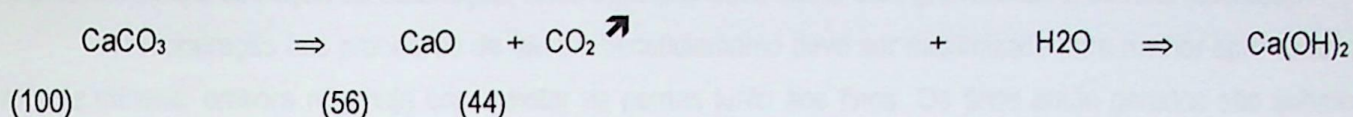
Internacionalmente a cal compreende sete produtos comerciais resultantes da calcinação de calcário calcítico, calcário magnesiano e dolomitos, hidratados ou não, indicados na tabela 5.

Tabela 5 – Produtos comerciais típicos de Cal

Cal virgem	cálcica – óxido de cálcio, CaO	dolomítica – óxidos de cálcio e magnésio, CaO MgO
Cal hidratada	cálcica – hidróxido de cálcio, Ca(OH) ₂	dolomítica hidratada tipo N – hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio, 2Ca(OH) ₂ .Mg(OH) ₂ .MgO
		dolomítica hidratada especial tipo S – hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio, Ca(OH) ₂ .Mg(OH) ₂
Cales magnesianas - tipos intermediários entre calcítica e dolomítica		
Cal hidráulica		

3.3.1. Tecnologia

A cal é obtida pela calcinação a 900 e 1.300°C de rochas carbonatadas segundo as reações:



O processo industrial hoje aplicado é uma tecnologia estabelecida no final do século dezenove, e compreende beneficiamento envolvendo cominuição e classificação, calcinação com posterior moagem, classificação e hidratação, como indicado no fluxograma esquemático da figura 4.

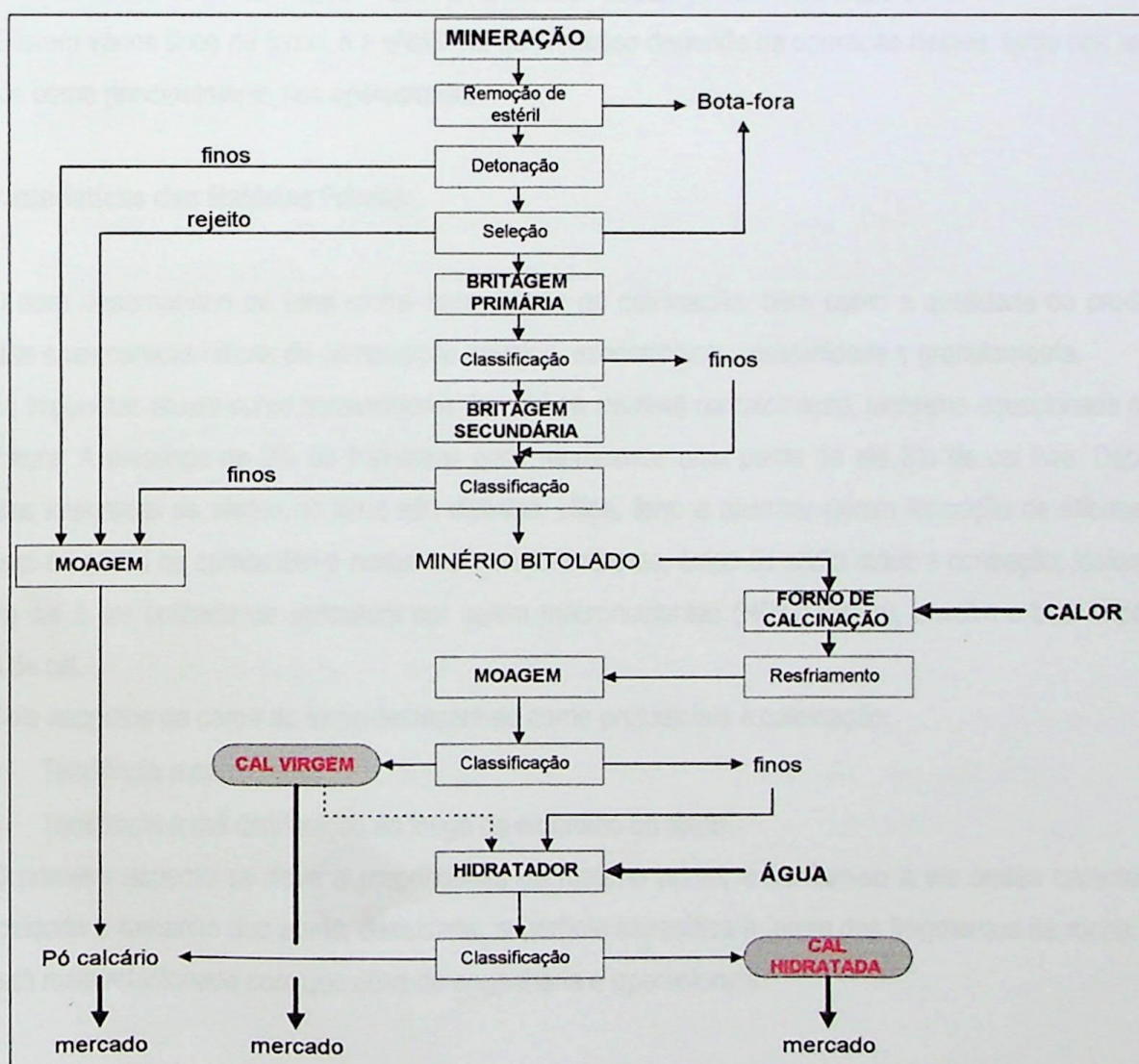


Figura 4 – Esquema de industrialização da Cal (simplificado de Guimarães, 1998)

Na lavra, que é feita por explosivos, a detonação ainda que controlada gera finos que não são aproveitáveis para fabricação de cal, representando uma perda das reservas minerais.

O processo de beneficiamento compreende operações de britagem em que também são gerados finos que não se prestam para a operação de calcinação, onde o minério deve entrar com granulometria estreita (bitolada).

A recuperação nos processos de lavra e beneficiamento deve ser maximizada para melhor aproveitamento da reserva mineral, embora não haja como evitar as perdas junto aos finos. Os finos então gerados são submetidos à moagem para comercialização como pó calcário para fins de corretivo de solo.

O Minério Bitolado, que é submetido à calcinação, passa por diversas fases de transformação à medida do aquecimento a que é submetido, sendo que de acordo com o tipo de forno e as características do carregamento, estas fases podem ser sintetizadas:

- Pré-aquecimento – externo ou nas partes superiores do forno; (até aproximadamente 350° C);
- Aquecimento – com uma “razão de aquecimento adequada” até atingir a temperatura de dissociação (calcita - 898°C e dolomita entre 500-700°C) ;
- Calcinação – permanece um tempo suficiente para transformação mais completa possível em cal;
- Resfriamento da cal virgem – ocorre na zona de descarga com insuflação de ar.

Existem vários tipos de forno, e a eficiência do processo depende da operação destes, tanto nos aspectos construtivos como principalmente nos operacionais.

3.3.2. Características das Matérias Primas

O bom desempenho de uma rocha carbonatada na calcinação, bem como a qualidade do produto gerado, depende das suas características de composição química, mineralógica, cristalinidade e granulometria.

As impurezas atuam como consumidores de cal livre (reativa) na calcinação, problema equacionado com redução da temperatura. A presença de 2% de impurezas pode representar uma perda de até 8% de cal livre. Dependendo da natureza das impurezas os efeitos no forno são distintos: sílica, ferro e alumínio geram formação de silicatos; enxofre é expelido com os gases de combustão e contamina o meio ambiente; óxido de sódio reduz a contração; fósforo e potássio valorizam a cal a ser aplicada na agricultura por serem macronutrientes (NPK); fósforo, enxofre e boro impedem certas aplicações da cal.

Dois aspectos da carga do forno destacam-se como prejudiciais à calcinação:

- Tendência a crepitação;
- Tendência à má distribuição ao longo da extensão do forno.

O primeiro aspecto se deve a propriedades da matéria prima, e somam-se a ele outras características tais como porosidade e tamanho dos poros, densidade, superfície específica e forma dos fragmentos de rocha. O segundo aspecto está mais relacionado com questões de engenharia e operacionais.

4. Materiais e métodos

As análises efetuadas estão descritas nos tópicos a seguir:

4.1. Análise por microscopia óptica em luz transmitida

O estudo óptico utilizando microscópios polarizantes permite identificações das espécies minerais com base nas respectivas propriedades ópticas tais como: índice de refração, birrefringência, cor de polarização, sinal óptico, extinção, isotropia, poder refletor, etc. Também permite a quantificação relativa das espécies minerais além de obter informações sobre texturas, distribuição dimensional dos cristais, forma dos cristais, tipo de contato, porosidade, impurezas, grau de alterabilidade dos minerais, orientação preferencial dos cristais, grau de deformação dos minerais, fraturas, etc.

A análise por microscópio exige a confecção de lâminas de seções delgadas do material a ser analisado. Caso o material seja friável ou incoerente é necessário a impregnação com bálsamo de Canadá.

As informações que podem ser obtidas com o microscópio polarizante em luz transmitida são as seguintes (Willians et al, 1970):

- A) nicóis não cruzados: hábito cristalino; dimensão e forma das partículas e grãos cristalinos; clivagens e fraturas dos minerais, cor e alterações nas superfícies dos minerais; intercrescimento e inclusões nos minerais; índices de refração relativos dos minerais; proporções dos minerais; associações minerais.
- B) nicóis cruzados: isotropismo ou anisotropismo; ângulos de extinção dos minerais; cores de interferência; birrefringência; dos minerais.

No presente trabalho para os estudos petrográficos foram utilizadas as dependências do Laboratório de Petrologia Sedimentar (GSA-USP), sendo as imagens microscópicas obtidas no microscópio modelo Axioplan 2 (Zeiss).

4.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Conforme Sant'Agostino e Kahn (1996), a microscopia eletrônica de varredura produz a imagem resultante da interação de um feixe de elétrons com a amostra, permitindo aumentos de 30 a 100.000 vezes. Em sua configuração padrão é apropriada para a análise de formas de partículas.

A análise do feixe de elétrons refletidos permite avaliar diferenças composicionais do cristal e diferenças de topografia de sua respectiva superfície. Além dos elétrons refletidos, há outros que penetram no espécime analisados, fazendo que seus átomos emitam radiações secundárias (raios -X), que são características e que podem ser identificadas e quantificadas por espectrômetros de raios- X . A proporção de elétrons refletidos pelo espécime analisado depende dos números atômicos dos elementos que os formam, sendo maiores para números atômicos maiores. A figura 5 ilustra o modo de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura

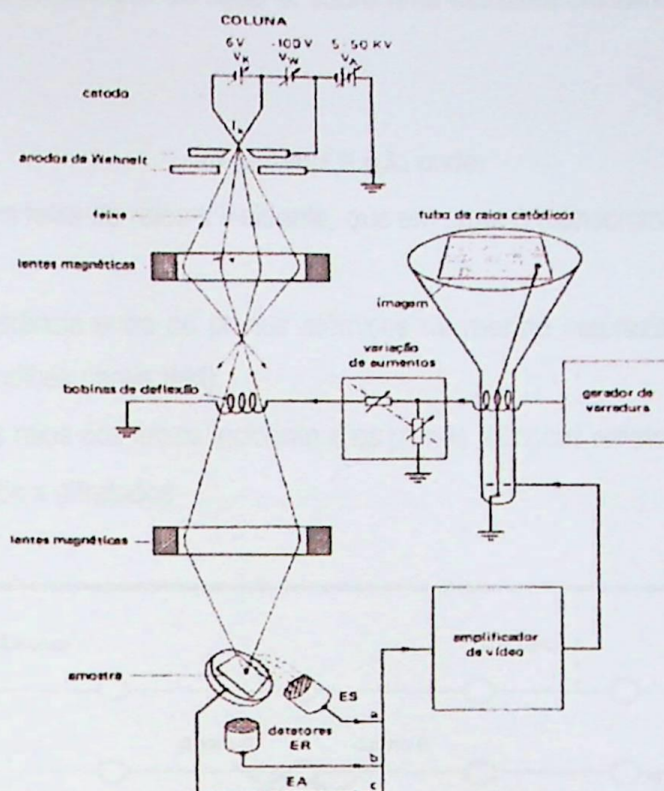


Figura 5: Princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura. ES = elétrons secundários; ER = elétrons retroespalhados; EA = elétrons absorvidos (corrente da amostra). Fonte: Padilha e Ambrozio Fº, 1985

Para este tipo de análise as amostras precisam ser recobertas por um película (filme) condutora, no caso, carbono ou ouro. O material analisado pode ser observado na forma de grãos, em lâminas delgadas sem lamínula ou em seções polidas.

O microscópio eletrônico de varredura, quando conjugado com detectores de elétrons retroespalhados, permite a distinção entre espécies minerais pela diferença de número atômico médio dos elementos constituintes, através de tons de cinza (Sant'Agostino e Khan, 1996).

Os estudos de microscopia eletrônica relativos ao presente projeto foram realizados no laboratório de caracterização tecnológica (EPUSP, Dpto. Engenharia de Minas) com o equipamento Stereoscan – 440 (Marca Leo), que tem acoplado detector de elétrons retroespalhados, e utiliza sistema de microanálise por EDS (Oxford). As amostras foram analisadas em fragmentos centimétricos e tiveram metalização por carbono.

4.3. Análise por difração de raios -x

A análise por difração de raios -x é uma das principais técnicas para identificação de espécies minerais e compostos que possuam estrutura cristalina. Os raios -x possuem comprimentos de onda da mesma grandeza das distâncias interatômicas das redes cristalinas, deste modo, com a incidência de raios x sobre a estrutura cristalina há difração nos planos atômicos da mesma. Respostas específicas a incidência dos feixes de raios -x correspondem a determinada estrutura cristalina.

A geometria do efeito da difração de raios -x sobre uma estrutura cristalina é regida pela lei de Bragg (ver figura 6):

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda, \text{ onde:}$$

λ = é o comprimento de onda do feixe de raios x incidente, que em regra é monocromático, e que é o mesmo que o do feixe de raios x difratado;

d_{hkl} = é a distância ou equidistância entre os planos atômicos da mesma natureza e pertencentes por isso a uma mesma família de planos com índices gerais (hkl);

θ = é o ângulo formado entre os raios dos feixes incidente e os planos atômicos refletoras do cristal;

n = é a ordem dos feixes de raios x difratados

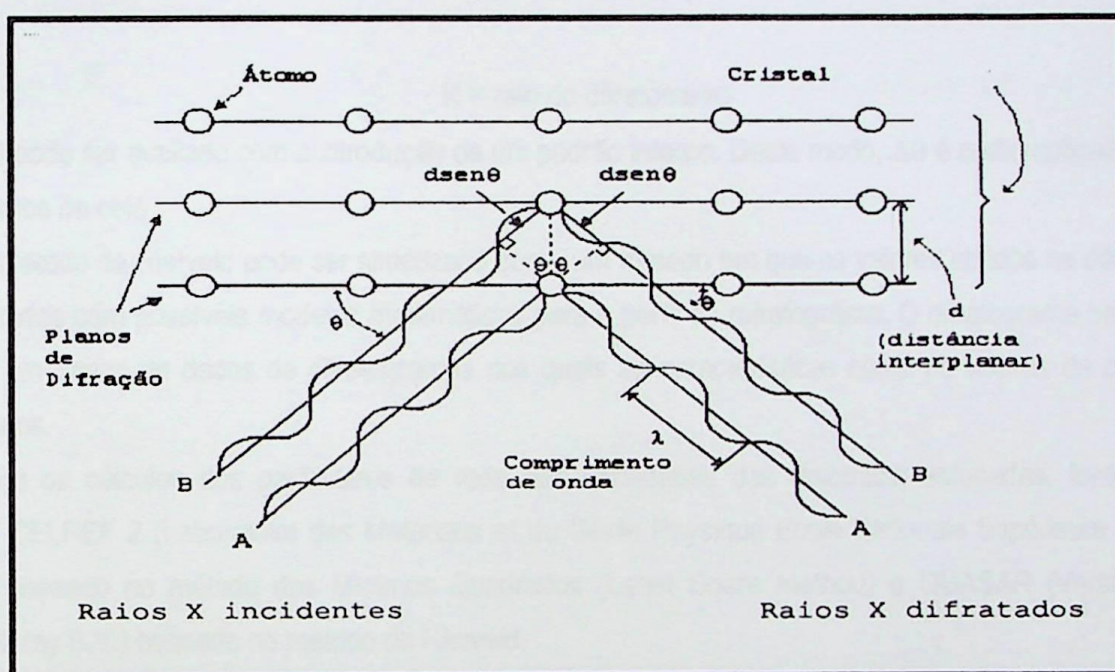


Figura 6- Lei de Bragg. Fonte: Dairix, manual de equipamento

Na maior parte dos métodos analíticos que usam difração de raios -x para o estudo de minerais, o feixe de raios-X incidente deve ser monocromático. Um dos principais métodos é o do pó. O método do pó compreende duas técnicas, uma em que o registro é fotográfico (técnica de Debye-Scherrer) e outra em que o registro é gráfico (técnica do difratômetro).

Na técnica do difratômetro o feixe de raios -x é monocromático, o material analisado, no caso de minerais é preparado em forma de pó e compactado ou sedimentado de forma a constituir uma camada fina e plana. Os pulsos específicos serão usados para identificar o tipo de mineral com a comparação com padrões já conhecidos.

A difração de raios X, foi efetuada no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica, EPUSP, dpto Engenharia de Minas) com os equipamentos Philips MPD 18880 e X'Pert MPD (com câmara de alta temperatura acoplada), por análise de varredura simples, com utilização de tubo de Cu (Kv/ MA tubo, 40-40) e passos de 0,02°. Para a interpretação dos difratogramas foi utilizado o "software": X'Pert Graphics & Identify (versão 1.2, Philips Analytical X-ray B.V).

4.3.1. Métodos de cálculos de parâmetro de cela

Uma série de importantes dados que podem ser obtidos com análise por difração de raios-X são os parâmetros unitários de cela de cela dos minerais constituintes das amostras. Os métodos para obter estes dados são: método dos Mínimos Quadrados e método de Rietveld.

O método dos Mínimos Quadrados baseia-se diretamente com a equação de Bragg, utilizando os valores de θ para os cálculos dos parâmetros de cela. O valor de θ pode ser expresso pela fórmula:

$$\theta = \Delta\theta + \text{Arcsen}(\lambda/2d), \text{ onde:}$$

$\Delta\theta$ = é o erro do goniômetro ou desvio angular na coleta do difratograma

Se $\Delta\theta$ é constante (erro do goniômetro) ou varia conforme θ , e se o erro for pequeno podemos substituir:

$$\Delta\theta = e/R * \cos(\theta)$$

R = raio do difratometro

$\Delta\theta$ pode ser avaliado com a introdução de um padrão interno. Deste modo, $\Delta\theta$ é então aplicado para o cálculo dos parâmetros de cela.

O método de Rietveld pode ser sintetizado como um método em que os valores obtidos na difração de raios-x são comparados com possíveis modelos matemáticos para o perfil do difratograma. O difratograma obtido é analisado através de um banco de dados de difratogramas nos quais as características como os valores de cela unitária são dimensionadas.

Para os cálculos dos parâmetros de rede das variedades das dolomitas estudadas, foram utilizados os "softwares" CELREF 2 (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble), baseado no método dos Mínimos Quadrados (Least Square method) e QUASAR (Versão 1.0a, Philips Analytical X-ray B.V.) baseado no método de Rietveld.

4.4. Análises térmicas

As análises térmicas fornecem dados sobre os processos atuantes sobre os minerais durante o tratamento térmico, dando informações sobre as características químicas e físicas do material analisado. As principais são análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG), que podem ser feitas acopladas no mesmo equipamento.

A análise térmica diferencial registra a diferença de temperatura entre um mineral, uma fase cristalina ou mesmo uma substância inorgânica ou orgânica não cristalina e um material referência (inerte), quando os dois são submetidos a idêntico regime de temperatura (aquecimento ou arrefecimento a velocidade constante) (Gomes, 1990).

A análise térmica diferencial permite determinar a espécie mineral que produziu determinada reação, endotérmica ou exotérmica. Também revela as mudanças de energia que ocorrem em um material durante o seu aquecimento ou arrefecimento. Estas mudanças podem ser resultados de quatro processos principais: transições de fase, decomposições no estado sólido, reações com gás reativo como o oxigênio e transições de 2ª ordem. A análise

térmica diferencial é interpretada através de gráficos que permitem caracterizar as reações atuantes sobre o espécime analisado.

Nas análises térmicas gravimétricas as modificações de massa de um espécime do material em estudo são medidas quando ele é aquecido a ritmo constante numa atmosfera controlada.

São observadas durante o aquecimento aumentos ou diminuições de massa. Os aumentos de massa podem ocorrer, por exemplo, por oxidação de certos componentes químicos do espécime. As diminuições podem ocorrer devido a perda de água ou de voláteis, tais como CO_2 e SO_3 .

As análises térmicas e gravimétricas foram realizadas no Laboratório de Análises Mineralógicas (GSA-USP), com equipamento STD- 2969- Simultonou (TA- Instruments), que permite que as duas análises sejam feitas simultaneamente.

4.5. Análises Químicas

Foram aplicadas duas metodologias de análises químicas: espectrometria de fluorescência de raios- x e espectrofotometria de absorção atômica

4.5.1 Análise Química por espectrometria de fluorescência de raios x

A espectrometria de fluorescência de raios-x é um método instrumental não destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidades das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos (Willis, 1986)

Isto é, o raio-x primário irradia a amostra. Pela difração dos raios-x secundário, chamado raios x fluorescentes, através do espectrômetro e pela medida das linhas espectrais secundárias (o fóton emitido para dentro do detector) que têm comprimentos de onda característicos para cada elemento e intensidades relativas a sua concentração, as análises quantitativas e qualitativas podem ser realizadas. O esquema de um analisador está representado na figura 5.

A preparação das amostras na espectrometria de fluorescência de raios -x é análoga com a difração de raios - x, podendo também ser analisadas amostras na forma de pó.

Entre as técnicas de espectrometria de fluorescência de raios -x destaca-se a análise semi-quantitativa sem padrão (standardless), sendo a mesma uma análise rápida e de adequada para a detecção de todos elementos químicos componentes de uma amostra semi -quantitativa, e embora possa ter desvios um pouco superiores aos métodos analíticos quantitativos, fornece valores suficientemente exatos para análises de rochas.

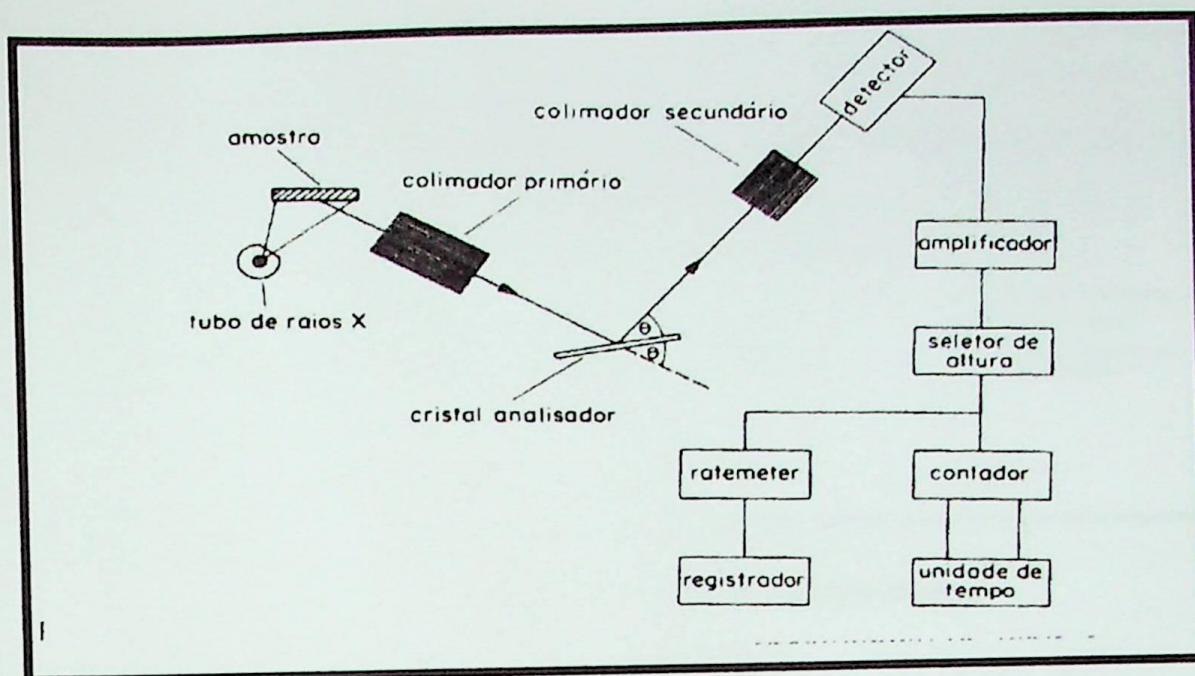


Figura 7- Ilustração dos componentes principais de um analisador por fluorescência de raios x (Dutra e Gomes, 1984)

As análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios-x foram obtidas no equipamento PHILIPS-modelo PW 2404 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (EDUSP- Dpto. Engenharia de Minas). AS análises foram feitas em pastilhas fundidas, utilizando-se metodologia standarless (software SemiQ da PHILIPS) para as análises semiquantitativa e metodologia clássica de curvas de calibração para calcários no caso das dosagens quantitativas.

4.5.2. Análise Química por espectrofotometria de absorção atômica

A absorção atômica é baseada nos estudos das radiações emitidas pelos átomos quando excitados. Cada elemento quando excitado emite uma série de radiações com frequências características devido a mudança orbital de seus elétrons. A análise quantitativa na absorção atômica é possível na medida em que exista uma correlação entre o grau de absorção e a quantidade total de átomos desse elemento (concentração), e em que haja possibilidade de medição desse grau (Trescase, 1984).

Esta técnica analítica é comumente considerada com análise química do tipo "via- úmida" devido à necessidade de dissolução dos elementos a serem analisados.

A aparelhagem de absorção atômica é composta por quatro partes principais (ver figura 8). Basicamente o método analítico consiste em solubilizar as amostras e dosar os elementos na solução que é nebulizada em uma chama alimentada por gases comburentes (atomização). Finalmente, um dispositivo eletrônico (tubo fotomultiplicador) recebe a radiação transmitida e compara as intensidades final e inicial. Depois de amplificado, o sinal elétrico é lido num digital ou registrado graficamente (Trescase, 1984).

Algumas características deste método devem ser ressaltadas uma é a possibilidade de contaminação por agentes externos ao longo da análise e outra, o maior tempo para se obter resultados devido há uma série de procedimentos mais complexos em relação a outros métodos como o de espectrometria de fluorescência de raios-x.

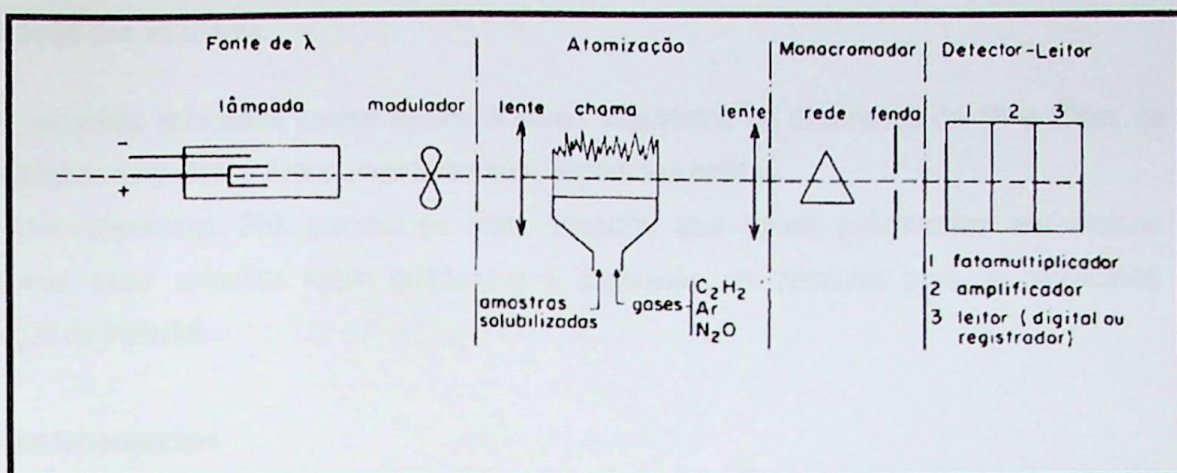


Figura 8: Esquema de um aparelho de absorção atômica

A preparação de amostras (dissolução) para análises químicas por absorção atômica foi realizada no Laboratório de Hidrogeoquímica II (CEPAS- USP) pelo próprio autor deste trabalho, sendo utilizado para as dosagens o espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe, modelo CG AA 7000 BC (Instrumentos Científicos – CG)

5. Desenvolvimento do Trabalho

Neste projeto de pesquisa foram aplicadas várias técnicas analíticas, proporcionando treinamento em rotinas laboratoriais e compreensão do objeto de análise.

Dentre as maiores lacunas deste trabalho foi à impossibilidade de serem realizados trabalhos de campo nas jazidas fonte dos minérios estudados. As amostras em estudo foram coletadas em frentes de lavra de uma operação mineira na região de Itapeva (SP), pela própria equipe de mineração. Era prevista no projeto uma etapa de campo envolvendo uma familiarização com as relações espaciais dos tipos de materiais amostrados e sua significância nas reservas, nesta ocasião seriam efetuadas amostragens complementares. Entretanto por motivos industriais houve uma mudança de postura das primeiras conversações mantidas e não foi permitido pela mineração o desenvolvimento das atividades de campo. Tal fato fez com que o estudo ficasse restrito às amostras disponíveis e com enfoque mineralógico maior que o previsto inicialmente.

As atividades desenvolvidas estão descritas nos tópicos abaixo :

5.1. Levantamento bibliográfico

O levantamento bibliográfico concentrou-se na pesquisa sobre características de calcários e dolomitos (mineralogia, composição e classificação) e das técnicas utilizadas. Para tanto, foram utilizadas as bibliotecas do Instituto de Geociências (USP), do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica (USP) e da A.B.C.P. (Associação Brasileira de Cimento Portland).

De modo geral uma das dificuldades encontradas nesta parte do projeto foi a inexistência de bibliografia específica que envolvesse aspectos da mineralogia de carbonatos com alguma técnicas analíticas, principalmente com as análises térmicas e ausência de trabalhos sobre crepitação .

5.2. Preparação das amostras.

As amostras estudadas apresentavam-se como fragmentos de dimensões de 15 a 20cm, os quais foram laminados (seções delgadas) e tiveram nas faces suas superfícies polidas.

Foram separadas 200 gramas de cada amostra, que foram pulverizadas em moinho vibratório. Posteriormente, estas amostras foram quarteadas e separadas em alíquotas para as respectivas análises de caracterização do material.

5.3. Análises laboratoriais

As análises laboratoriais foram a grande ênfase deste trabalho sendo utilizadas diversas técnicas analíticas. A diversidade das técnicas analíticas deve-se a constante dificuldade de relacionar cada resultado obtido com os demais e a constante preocupação da confiabilidade dos dados. Basicamente as análises laboratoriais foram divididas em três etapas principais, conforme o organograma apresentado na figura 9

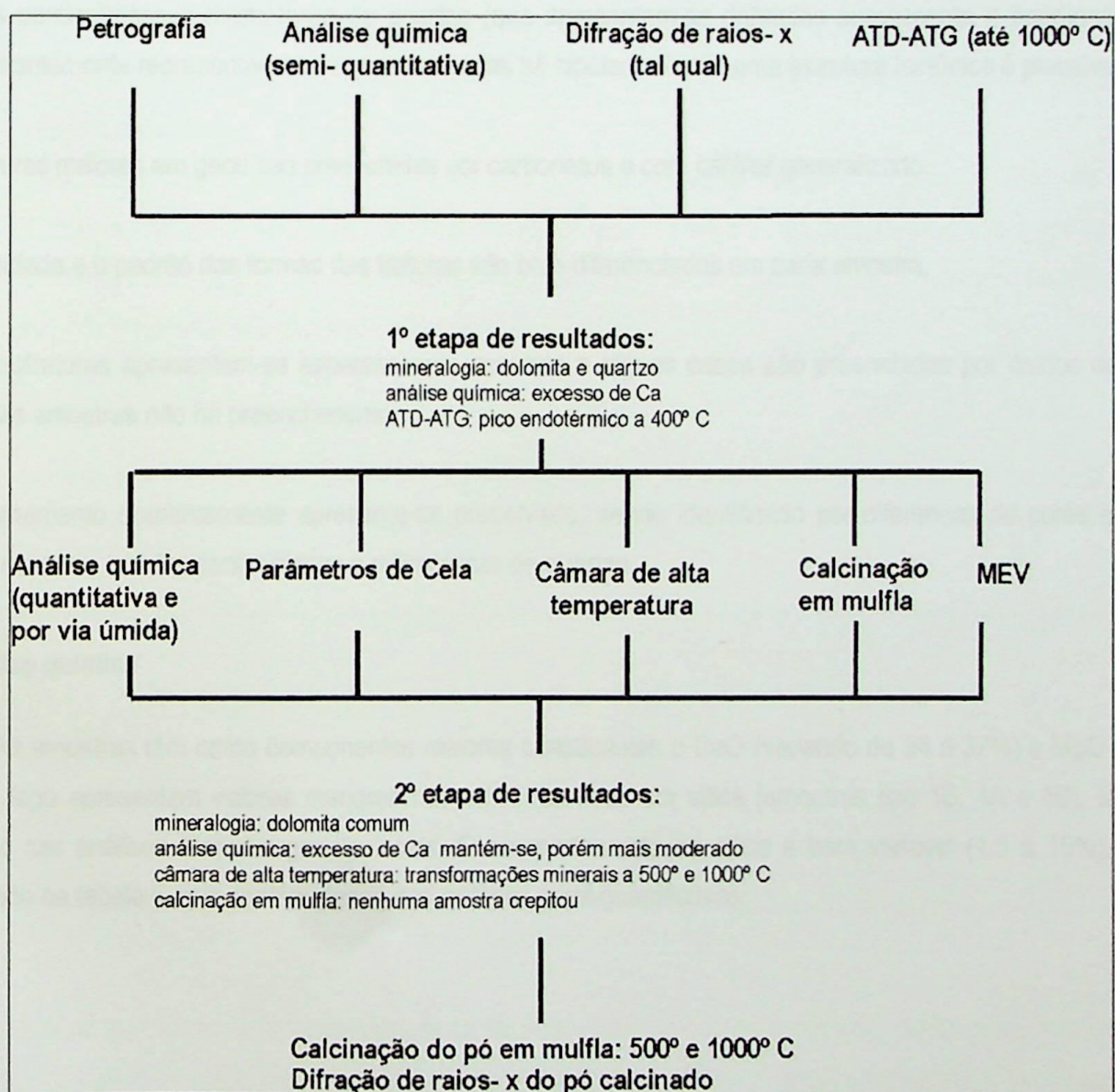


Figura 9 - **ORGANOGRAMA DAS ATIVIDADES DESENVOLVIDAS**

6. Resultados Obtidos

6.1 Microscopia óptica em luz transmitida:

As análises macroscópicas e microscópicas das amostras estudadas estão descritas em fichas petrográficas anexas ao relatório.

As características gerais são apresentadas no resumo abaixo:

- a) Mineralogia constituída exclusivamente por carbonatos e quartzo;
- b) Textura evidentemente de origem metamórfica, na maioria dos casos granoblástica e em alguns casos evidências de milonitização (cristais de quartzo estirados e contatos suturados entre cristais);
- c) Granulação da matriz varia de fina a muito fina ($< 0,03\text{mm}$), e há cristais maiores associados a fraturas ou a leitos contínuos centimétricos a milimétricos de quartzo (que apresentam-se dobrados suavemente e boudinados), estes leitos aparentemente representam o acamamento, mas há hipótese de ser uma estrutura tectônica é plausível.
- d) As fraturas maiores em geral são preenchidas por carbonatos e com caráter generalizado.
- e) A densidade e o padrão das formas das fraturas são bem diferenciados em cada amostra.
- f) As microfraturas apresentam-se esparsas nas amostras e alguns casos são preenchidas por óxidos de ferro, na maioria das amostras não há preenchimento.
- g) O acamamento aparentemente apresenta-se preservado, sendo identificado por diferenças de cores em bandas distintas, ou como bandas centimétricas a milimétricas de quartzo.

6.2. Análise química

As amostras têm como componentes maiores constituintes o CaO (variando de 34 a 37%) e MgO (~16%). A perda ao fogo apresentam valores menores nas amostras ricas em sílica (amostras tipo 1B, 4A e 4B), fato este já observado nas análises térmicas gravitacionais. O comportamento da sílica é bem variável (1,5 a 15%), conforme apresentado na tabela 6, que contém dados das análises semi-quantitativas

Tabela 10: Resultados da análise química por fluorescência de raios-X (standardless), em % em peso de óxidos, normalizados a 100%

AMOSTRA	Tipo 01A	Tipo 01B	Tipo 02	Tipo 2/3	Tipo 04A	Tipo 04B	Tipo 05	Tipo 06
MgO	16,6	15,8	16,6	16,8	16,1	16,3	16,5	16,1
Al ₂ O ₃	0,25	0,57	0,11	0,19	0,79	0,68	0,27	0,16
SiO ₂	1,56	6,45	1,23	1,61	15,5	7,56	2,25	1,27
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
SO ₃	0,03	0,3	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02
Cl	0,02		0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
K ₂ O		0,22	0,03	0,02	0,3	0,25	0,08	0,06
CaO	36,6	34,1	37,1	36,8	31,7	34,4	36,2	36,7
TiO ₂	0,26	0,03			0,04	0,4	0,02	
Cr ₂ O ₃						0,02		
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	
Fe ₂ O ₃	0,19	0,3	0,20	0,16	0,44	0,37	0,17	0,19
ZnO	0,03		0,01					
SrO	0,01	0,01	0,01	0,01			0,01	0,01
P.F.	44,5	42,4	44,6	44,3	35,1	40,3	44,4	45,5
Soma	100,08	100,21	100,2	99,95	100,04	100,34	99,97	100,03

Quanto aos componentes menores destacam-se: presença significativa e variável de Al₂O₃ (0,11 a 0,79%) e Fe₂O₃ (0,16 a 0,4%) , presença maior de SO₃ na amostra 01b, K₂O mais enriquecido nas amostras 01B, 04A e 04B e TiO₂ maior nas amostras 01a e 04B.

Os resultados obtidos fluorescência de raios-X quantitativa como indicado na tabela 7, indicam uma maior presença de SiO₂ (variando de 1,60 a 26,2%) na composição das amostras estudadas. A grande quantidade de SiO₂ é um fator que merece destaque para a caracterização tecnológica, pois o excesso de SiO₂ é prejudicial a cal. Também apontam para um enriquecimento de cálcio nas dolomitas.

Tabela 7: Resultados da análise química por fluorescência de raios- x quantitativa (pastilha fundida) em % em peso óxidos normalizados a 100%

Amostra	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P.F.
Tipo 01A	29,3	20,8	2,49	0,14	44,5
Tipo 01B	27,0	19,5	8,66	0,25	42,4
Tipo 02	29,5	21,2	1,86	0,15	44,6
Tipo 02/03	29,0	20,7	2,32	0,11	44,3
Tipo 04A	21,8	16,1	26,2	0,36	35,1
Tipo 04 B	25,6	18,7	13,5	0,30	40,3
Tipo 05	28,6	20,4	2,74	0,23	44,4
Tipo 06	29,9	21,0	1,60	0,16	45,5

A análise química por absorção atômica foi realizada para se obter valores mais seguros das porcentagens de CaO e MgO. Os dados de composição química obtidos pela absorção atômica estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Resultados de análise por absorção atômica, em % peso em óxido para CaO e MgO

Amostra	CaO	MgO
Tipo 01 a	29.51	22.59
Tipo 01b	27.40	21.14
Tipo 02	29.69	22.08
Tipo 02/03	30.62	22.59
Tipo 04 a	22.48	17.20
Tipo 04 b	26.17	19.90
Tipo 05	31.44	23.21
Tipo 06	31.97	22.83

Comparando-se os resultados obtidos pela três metodologias percebe-se expressivos desvios analíticos. A análise semiquantitativa fornece teores significativamente inferiores aos da análise quantitativa por XRF, e os teores de via úmida são bastante similares a estes últimos (figura 10).

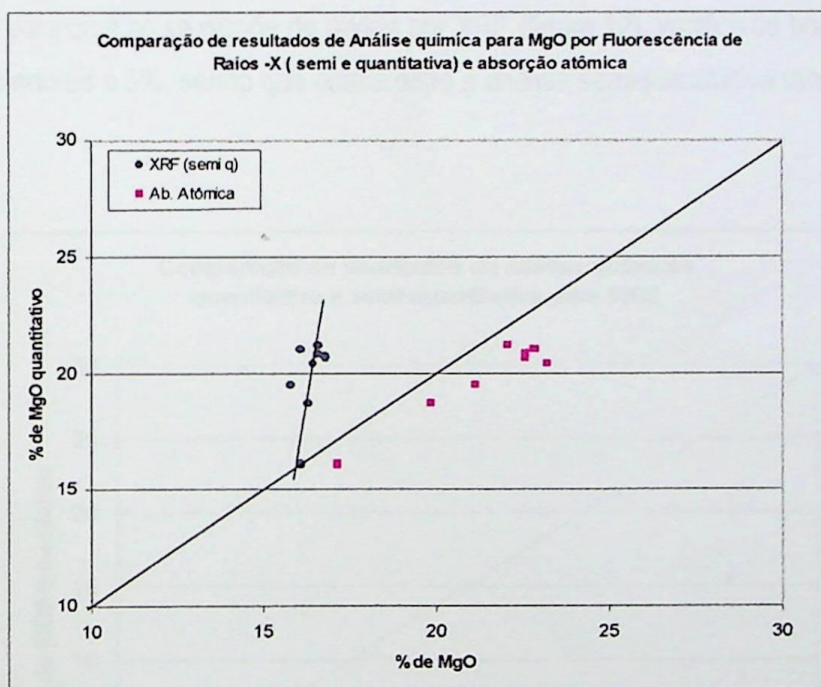


Figura 10: Gráfico de correlação dos resultados de MgO

Também para o Ca nota-se boa correlação entre a análise quantitativa por XRF e via úmida, sendo que para este óxido os teores da semiquantitativa por XRF são significativamente superiores aos demais (figura 11)

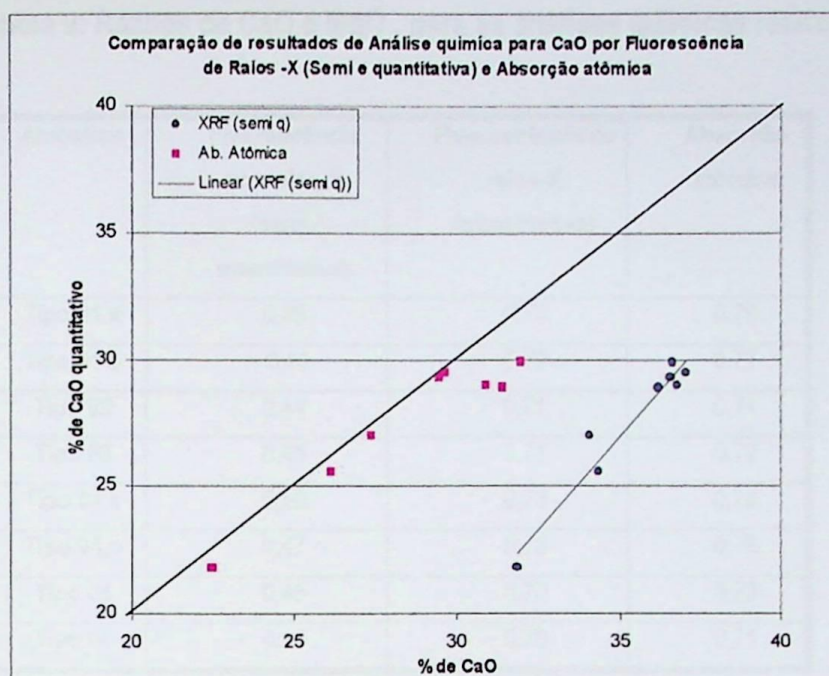


Figura 11: Gráfico de comparação dos resultados de MgO

Quanto a sílica, para qual só se dispõe de dados por XRF (figura 12), verifica-se bom ajuste entre os dois tipos de análise para teores inferiores a 5%, sendo que acima disto a análise semiquantitativa tende a fornecer valores muito acima dos reais.

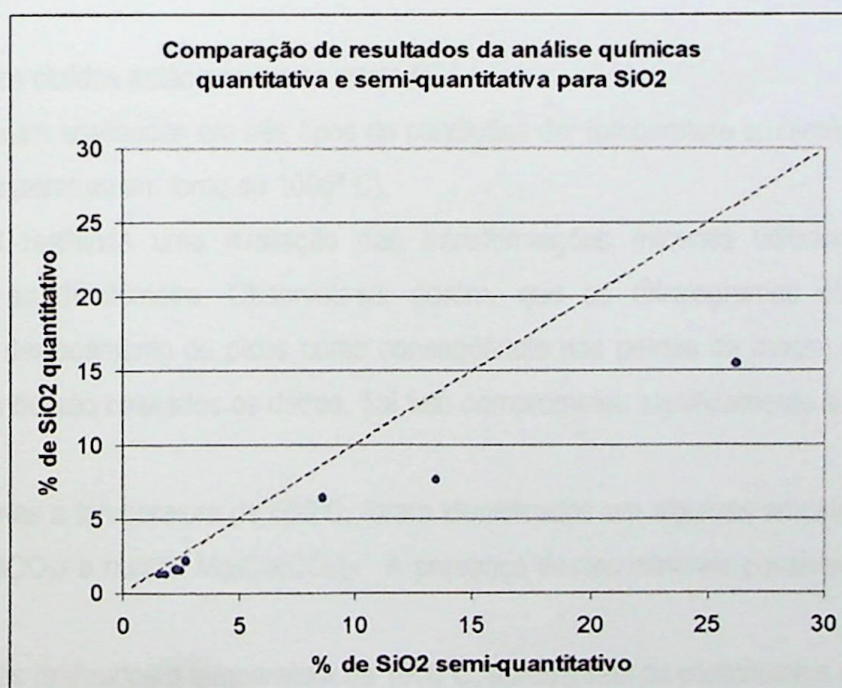


Figura 12: Gráfico de comparação dos resultados de SiO₂

Outro parâmetro interessante obtido pelas análises químicas é a razão entre CaO e MgO, que para uma dolomita pura é da ordem de 0,73. Esta razões estão apresentadas para cada método utilizado na tabela 9.

Tabela 9: Razões de CaO e MgO , para as análises químicas realizadas

Amostras	Fluorescência por raios-X (semi-quantitativa)	Fluorescência de raios-X (quantitativa)	Absorção atômica
Tipo 01 a	0,45	0,70	0,76
Tipo 01 b	0,46	0,72	0,77
Tipo 02	0,44	0,71	0,74
Tipo 03	0,45	0,71	0,73
Tipo 04 a	0,50	0,73	0,76
Tipo 04 b	0,47	0,73	0,76
Tipo 05	0,45	0,70	0,73
Tipo 06	0,43	0,70	0,71

Os valores obtidos apresentam para a análise semi- quantitativa (XRF) um enriquecimento provavelmente ligado a erro analítico do método. Este enriquecimento também é observado na análise quantitativa (XRF), no entanto, com valores mais próximo a dolomita pura. Os dados de absorção atômica apresentam levemente enriquecida em magnésio.

6.3. Difração de raios- X

Os difratogramas obtidos estão anexos ao relatório.

As amostras foram analisadas em três tipos de condições de: temperatura ambiente (ou tal qual), aquecida a 500° C e calcinação (temperatura em torno de 1000° C).

A princípio foi realizada uma avaliação das transformações minerais utilizando-se a câmara de alta temperatura acoplada ao difratômetro. Observou-se, porém, que os difratogramas obtidos a 500° e 1000°C apresentaram um forte deslocamento de picos como consequência das perdas de massa que alteram a posição da superfície da amostra onde são coletados os dados. Tal fato comprometeu significativamente a identificação dos minerais neoformados.

Nos difratogramas a temperatura de 500°C, foram identificados em algumas amostras (Tipo 01B, 02/03 e 05) os minerais vaterita (CaCO_3) e huntita $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. A presença destes minerais possivelmente está ligada ao erro analítico já comentado.

Os difratogramas realizados a temperatura de 1000°C, apresentam os constituintes esperados nas reações de calcinação (cal, óxido de magnésio, silicatos de cálcio e magnésio).

Foi feita, então uma calcinação prévia das amostras em mufla, nas mesmas temperaturas anteriores e em condições similares, tendo o material calcinado sido preparado e submetido à difração de raios- x. Desta forma foi possível obter uma identificação mineralógica mais confiável. Os resultados são apresentados na tabela 6 e os difratogramas obtidos estão apresentados nas figuras 13 a 22.

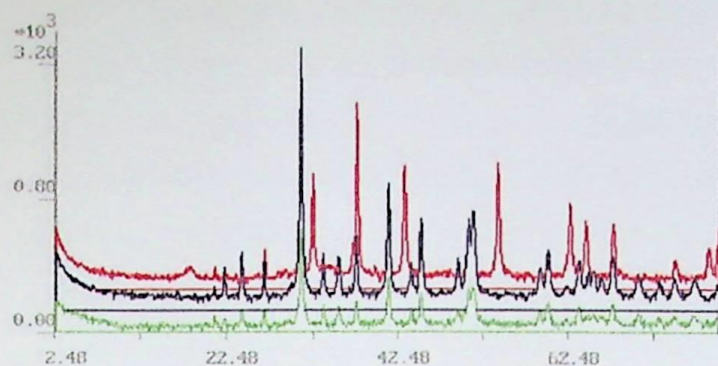


Figura 13 Difrátogramas da amostra tipo 01 a

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

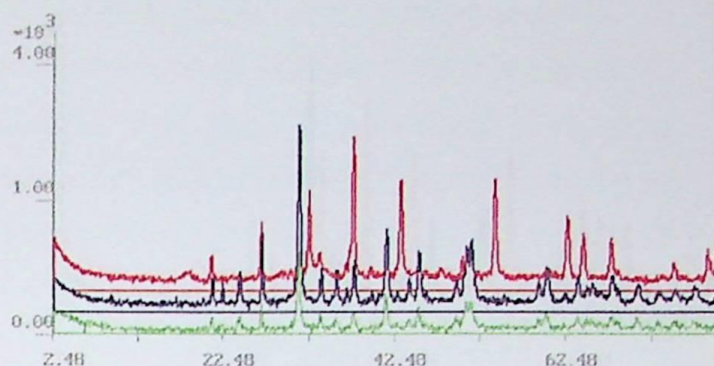


Figura 14: Difrátogramas da amostra tipo 01 b

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

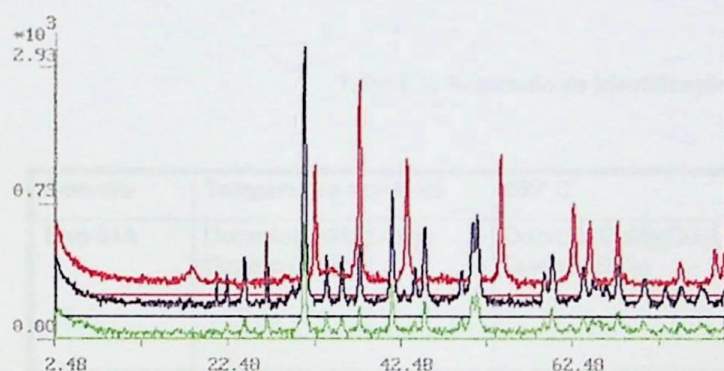


Figura 15: Difrátogramas da amostra tipo 02

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

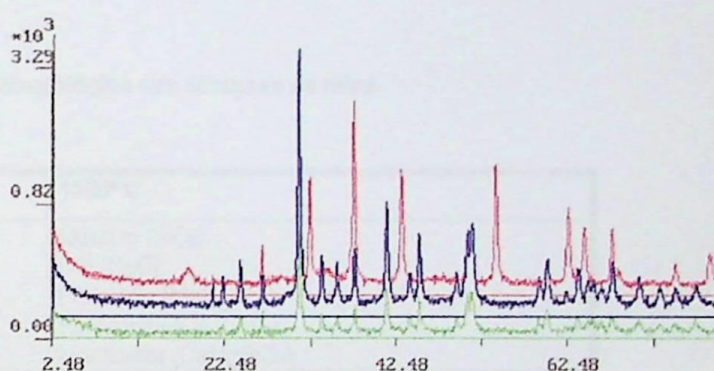


Figura 16: Difrátogramas da amostra tipo 02/03

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000°C)

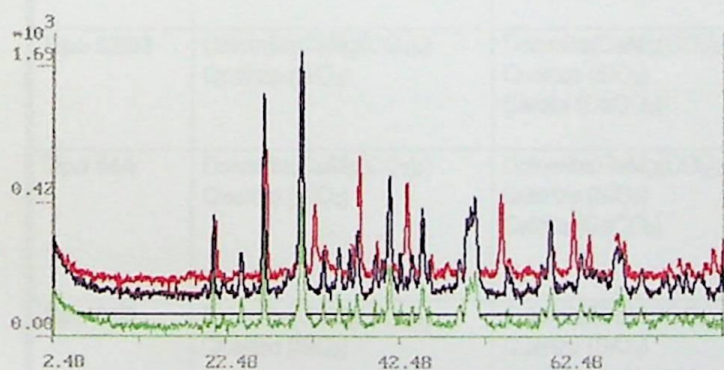


Figura 17: Difrátogramas da amostra tipo 04 a

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

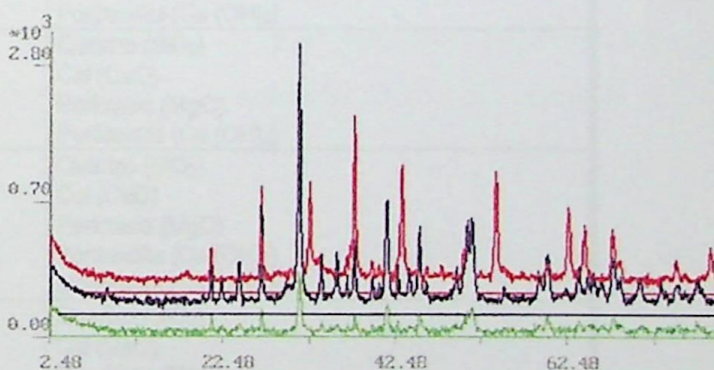


Figura 18: Difrátogramas da amostra tipo 04 b

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

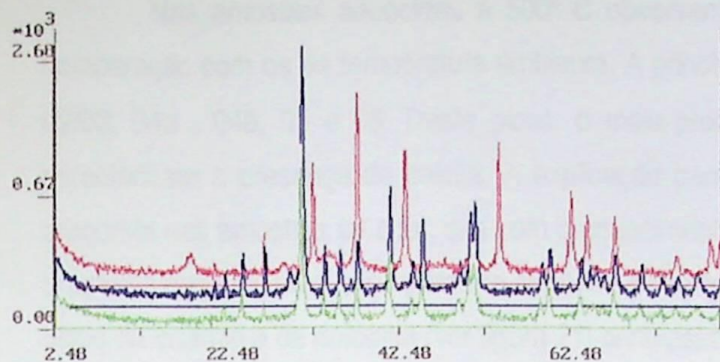


Figura19: Difratogramas da amostra tipo 05

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

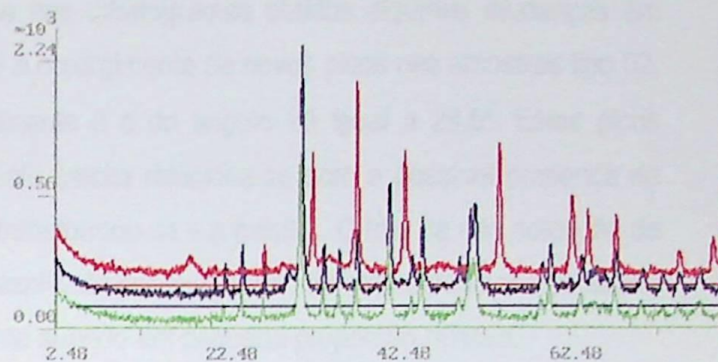


Figura 20: Difratogramas da amostra tipo 06

(Temperatura ambiente aquecido a 500 ° C aquecido a 1000 ° C)

A mineralogia observada nas amostras em temperatura ambiente é monótona, tendo sido identificados somente dolomita e quartzo. Deste modo, os litotipos observados caracterizam-se como metadolomitos impuros (conforme apresentados na tabela 10)

Tabela 10 Resultado da identificação mineralógica das difrações de raios

Amostra	Temperatura ambiente	500° C	1000° C
Tipo 01A	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Monticelita (CaMgSiO_4)
Tipo 01B	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Monticelita (CaMgSiO_4)
Tipo 02	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2) Calcita (CaCO_3)	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
Tipo 02/03	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2) Calcita (CaCO_3)	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
Tipo 04A	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2) Calcita (CaCO_3)	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Monticelita (CaMgSiO_4)
Tipo 04B	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2) Calcita magnesiânica	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) Monticelita (CaMgSiO_4)
Tipo 05	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2) Calcita magnesiânica	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
Tipo 06	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2)	Dolomita($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Quartzo (SiO_2) Calcita magnesiânica	Quartzo (SiO_2) Cal (CaO) Periclásio (MgO) Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Nas amostras aquecidas a 500° C observam-se nos difratogramas obtidos algumas mudanças em comparação com os de temperatura ambiente. A principal é o surgimento de novos picos nas amostras tipo 02, 02/03, 04a , 04b, 05 e 06. Deste picos, o mais proeminente é o do angulo 2θ igual a 29.5°. Estes picos caracterizam a presença de calcita. A explicação para esta calcita relaciona-se com a possível presença de aragonita nas amostras tal qual, que com o aquecimento transformou-se em calcita . O fato da não detecção da aragonita nas amostras a temperatura ambiente pode ser explicado por seu padrão difratométrico ser mascarado pelos do quartzo e da dolomita (ver figura 21) principalmente quando em pequena proporção relativa.

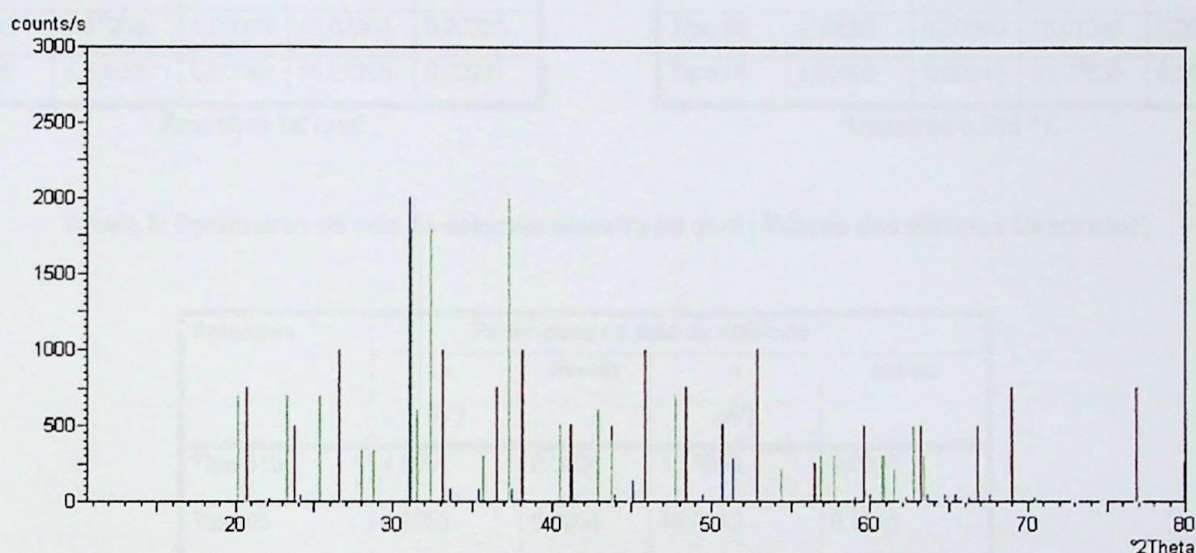


Figura 21: Padrão difratométricos da aragonita, quartzo e dolomita, as barras representam os padrões de reflexões de cada mineral (verde = quartzo; azul = dolomita e marrom = aragonita).

As amostras calcinadas a temperatura de 1000 ° C apresentaram a formação de cal (CaO) e periclásio (MgO) e de silicato de Mg e Ca. A presença de portlandita (Ca(OH)_2) deve-se a hidratação por absorção de umidade.

6.4. Parâmetros de Cella

Foi-se realizado para o calculo dos parâmetros de cela as amostras tal qual e a 500°C, sendo obtidos os seguintes resultados conforme as tabelas 7 e 8:

Tabela 7: Parâmetros de cela da dolomita (pelo Método de Rietveld)

Amostr s	Parâmetros de cela da dolomita			
	a [A°]	erro	c [A°]	erro
Tipo 01a	4,81074	0,00048	16,03018	0,00220
Tipo 01b	4,81007	0,00046	16,02736	0,00205
Tipo 02	4,80993	0,00053	16,02602	0,00239
Tipo 2/3	4,81092	0,00052	16,02360	0,00230
Tipo 04 a	4,80831	0,00058	16,01283	0,00271
Tipo 04 b	4,80688	0,00080	16,01643	0,00398
Tipo 05	4,81206	0,00069	16,03004	0,00325
Tipo 06	4,80732	0,00048	16,01255	0,00221

Amostras tal qual

Amostr s	Parâmetros de cela da dolomita			
	a [A°]	erro	c [A°]	erro
Tipo 01a	4,80554	0,00034	16,01720	0,00167
Tipo 01b	4,80750	0,00031	16,01883	0,00144
Tipo 02	4,806806	0,00035	16,01507	0,00164
Tipo 2/3	4,80648	0,00038	16,01411	0,00176
Tipo 04 a	4,80647	0,00034	16,01738	0,00165
Tipo 04 b	4,80602	0,00038	16,01052	0,00175
Tipo 05	4,80692	0,00040	16,01240	0,001865
Tipo 06	4,80905	0,00046	16,02638	0,00212

Amostras a 500 ° C

Tabela 8: Parâmetros de cela da dolomita amostra tal qual (Método dos Mínimos Quadrados)

Amostras	Parâmetros de cela da dolomita *			
	a [A°]	desvio	c [A°]	desvio
Tipo 01b	4,8091	0,0004	15,9969	0,0018
Tipo 05	4,8053	0,0004	16,0012	0,0015

Os resultados obtidos pelos dois métodos são comparados na tabela 9, usando a diferença relativa entre os mesmos, expressa pela fórmula:

$$\text{Diferença relativa} = \frac{\text{Valor de Rietveld} - \text{Valor dos Mínimos Quadrados}}{\text{Valor de Rietveld}} \times 100$$

Tabela 9: Diferença relativa entre os métodos de Rietveld e dos Mínimos Quadrados

Amostra	Diferença relativa (%)	
	a (A°)	c (A°)
Tipo 01b	0,02016	0,19005
Tipo 05	0,05110	0,1799

Os valores parâmetros de cela da dolomita utilizando os dois métodos apresentam-se bem próximos entre si. O método dos mínimos quadrados não foi utilizado em outras amostras devido à necessidade de um padrão interno confiável, de modo, que foi utilizado apenas para aferir os resultados obtidos pelo método de Rietveld.

Os valores obtidos indicam uma estrutura cristalina à da dolomita pura e de dolomita metamórficas, conforme indica a literatura (ver figura 22) .

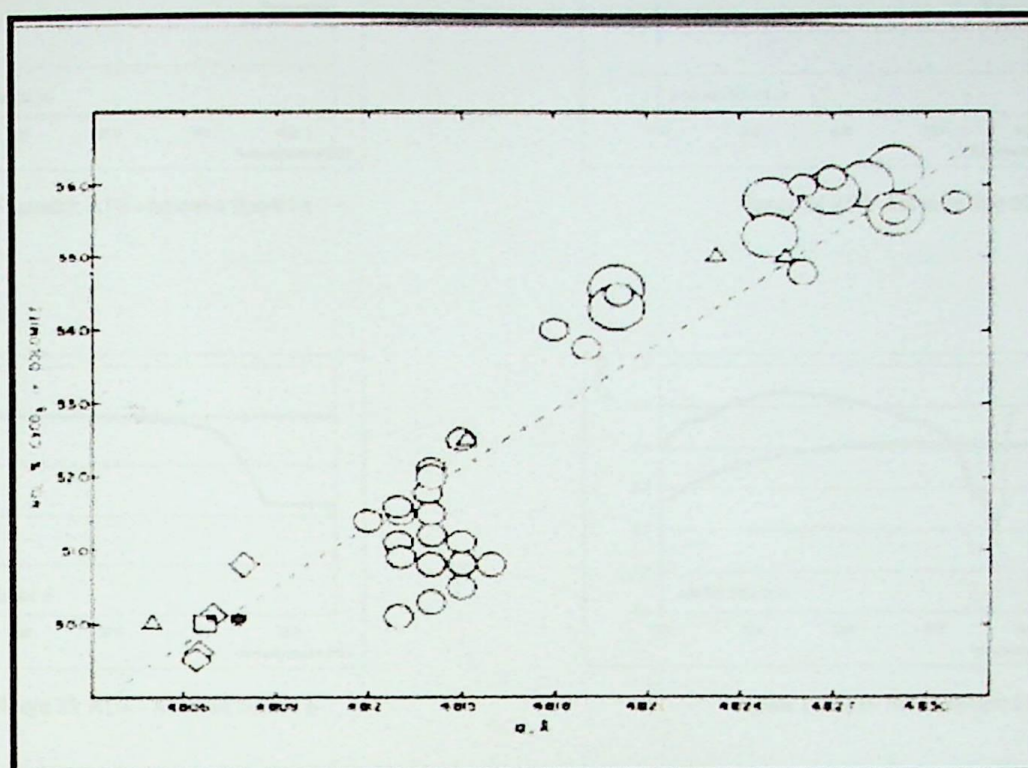


Figura 22: Variação no parâmetro a da célula unitária da dolomita em relação a porcentagem de CaCO_3 em vários tipos de dolomitas . Círculos representam exemplos de rochas sedimentares. Diamantes de espécies bem cristalizadas, metamórficas e de veios hidrotermais, losangos representam dolomitas sintéticas de alta temperatura , triângulos são "calcita magnesiana". (Reeder and Sheppard, 1983)

Com o aquecimento a 500°C ocorrem algumas mudanças nos parâmetros de célula unitária, sendo que existe tendência destes valores serem menores. A diferenças entre os valores estão na 3ª casa decimal para o parâmetro a e por vezes na segunda casa para o parâmetro c.

6.5. Análises térmicas

Os dados da obtidos nas análises térmicas estão apresentados nas figuras 23 a 38.

As análises térmicas gravimétricas apresentam-se com resultados semelhantes em todas as amostras, com o início de perda de massa entre 500 e 600°C e estabilização em aproximadamente 800°C . Fora deste intervalo não há perda de massa significativa o que descarta a presença de água. Outra característica observada é que as amostras mais ricas em SiO_2 (identificadas na microscopia e análise química) apresentam menor perda de peso (amostra tipo 1B, 4A e 4B).

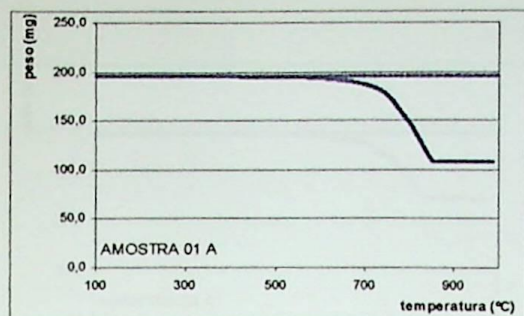


Figura 23: ATG - Amostra tipo 01 a



Figura 24: ATD- Amostra tipo 01a

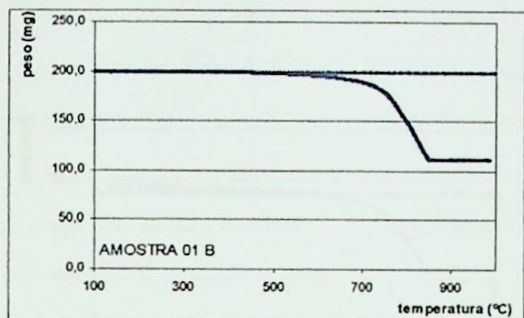


Figura 25: ATG - Amostra tipo 01 b

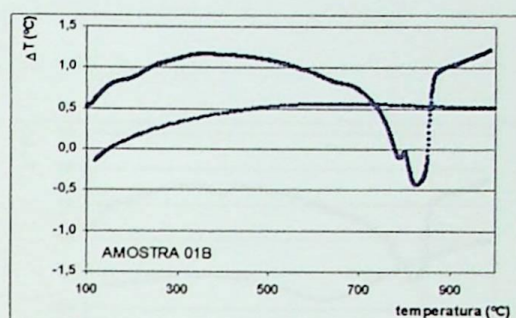


Figura 26: ATD- Amostra tipo 01 b

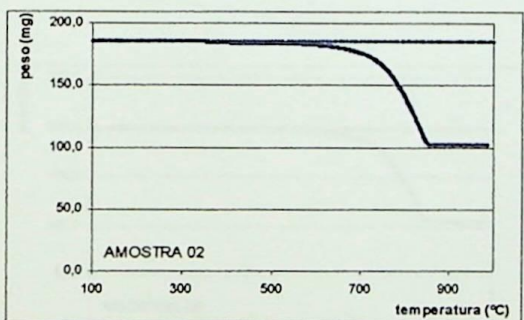


Figura 27: ATG - Amostra tipo 02

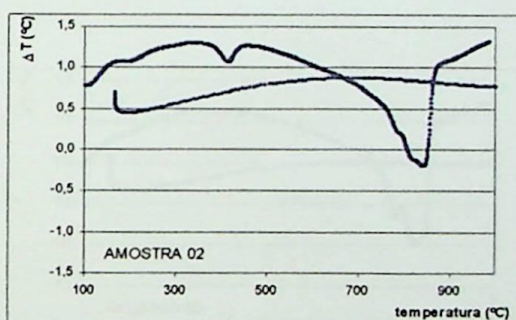


Figura 28: ATD- Amostra tipo 02

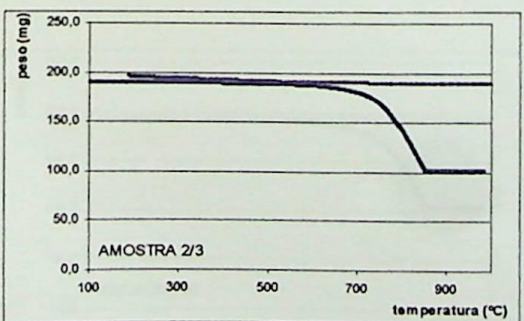


Figura 29: ATG - Amostra tipo 02/03

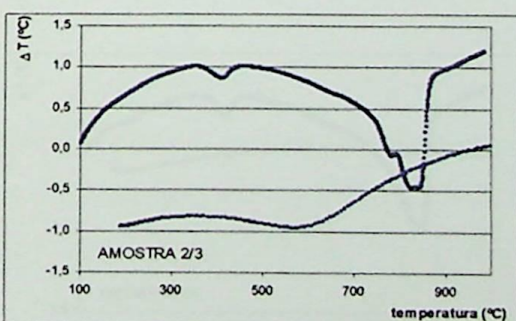


Figura 30: ATD- Amostra tipo 02/03

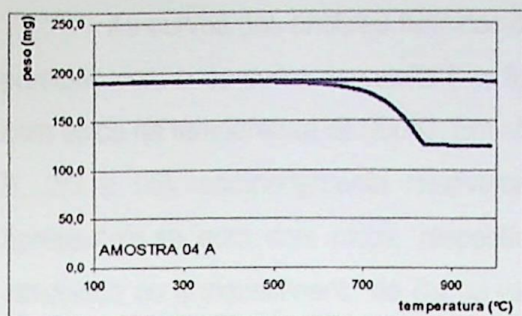


Figura 31: ATG – Amostra tipo 04 a

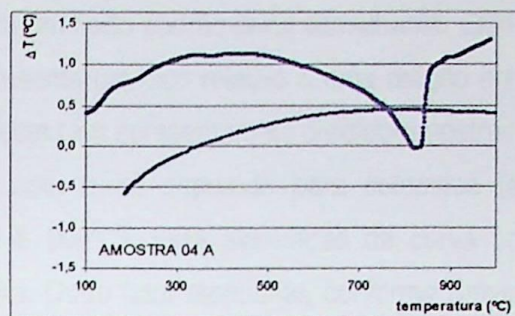


Figura 32: ATD- Amostra tipo 04 a

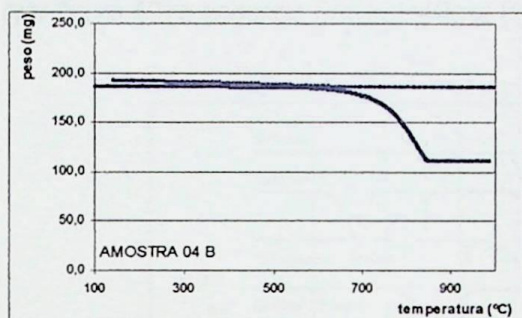


Figura 33: ATG – Amostra tipo 04 b

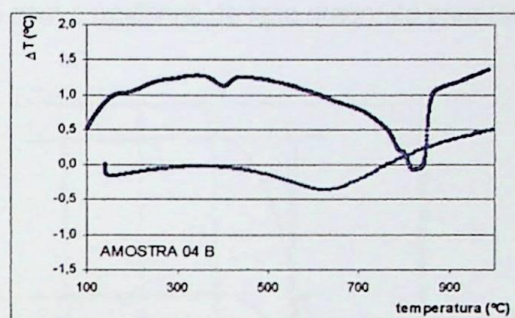


Figura 34: ATD- Amostra tipo 04

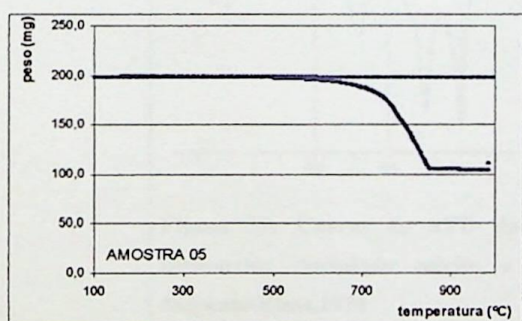


Figura 35: ATG – Amostra tipo 05

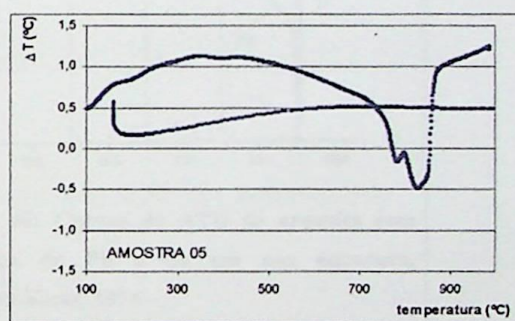


Figura 36: ATD- Amostra tipo 05

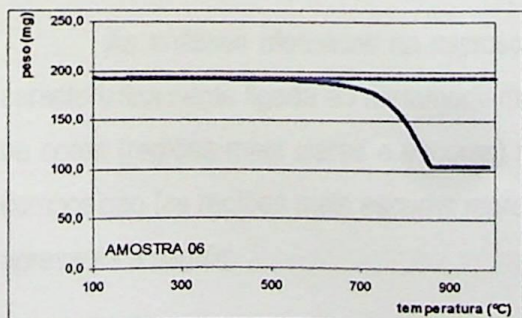


Figura 37: ATG – Amostra tipo 06

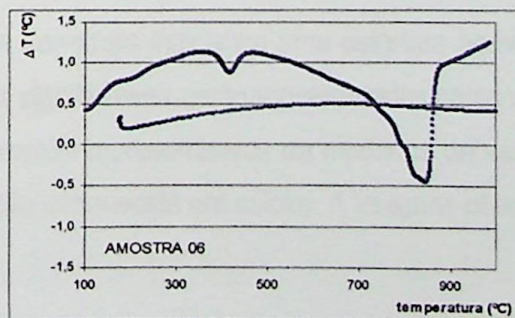


Figura 38: ATD- Amostra tipo 06

As curvas das análises térmicas diferenciais indicam um certo padrão geral semelhante. Este padrão é parecido com o da curva da calcita (ver figura 35), que apresenta um pico relativo a uma reação endotérmica com ápice na temperatura de 900°C. Em algumas amostras este pico apresentam-se dividido (amostras tipo 1A, 1B, 2/3 e 05), comportamento relativamente semelhante com o do esperado para dolomitas (a mesma apresentam-se com dois picos, respectivamente em 800 e 900°C). Esta atenuação da curva pode estar associada ao enriquecimento de Ca na estrutura da dolomita. Outro fator atenuante, conforme Smykatz-Kloss (1974) é que primeiro pico da dolomita (800° C) é atenuado na presença de Fe substituindo o Mg na estrutura cristalina da mesma. Em algumas amostras (amostras tipo 05, 02 e 04B) ocorre ainda um pequeno pico em 450°C, sendo que nesta amostras o padrão geral é o que mais se assemelha com o padrão da calcita.

Este pico de 450 ° C apresenta-se semelhante com picos encontrados nas curvas de ATD da aragonita (ver figura 40) e segundo Smykatz-Kloss (1974) relaciona-se com a mudança de fase aragonita para calcita.

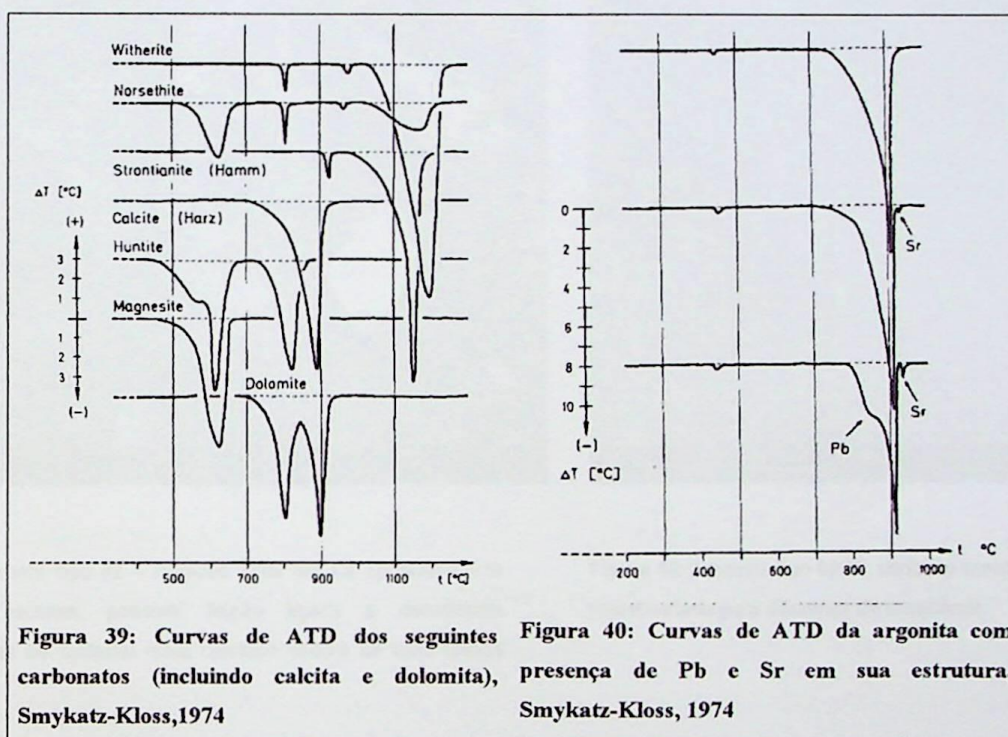


Figura 39: Curvas de ATD dos seguintes carbonatos (incluindo calcita e dolomita), Smykatz-Kloss, 1974

Figura 40: Curvas de ATD da argonita com presença de Pb e Sr em sua estrutura, Smykatz-Kloss, 1974

6.6. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises efetuadas na microscopia eletrônica de varredura indicaram uma estrutura homogênea e caracteristicamente ligada ao metamorfismo. As feições mais significativas estão representadas como variações de cores (regiões mais claras e escuras) nos cristais de dolomita representativas da mudança da variação da composição (as regiões mais escuras representam uma porção enriquecida em cálcio). A imagens obtidas estão apresenta a seguir:



Figura 41 Feições claras e escuras representativas de zonas mais ricas em Ca (regiões escuras)

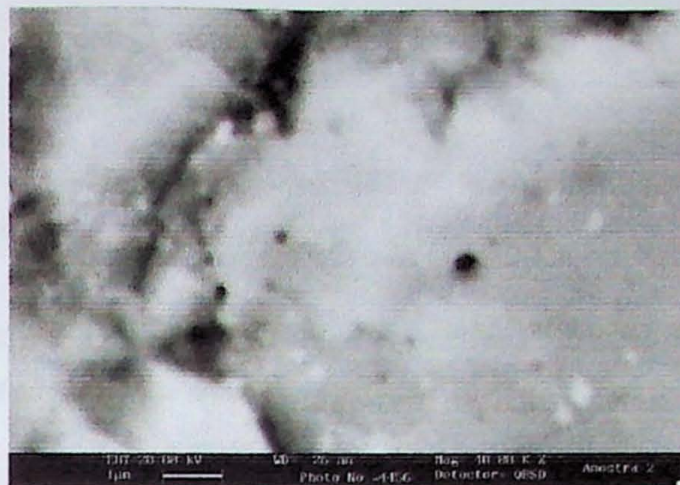


Figura 42 Amostra tipo 02 – porosidade e possível diferença de fase



Figura 43 Amostra tipo 02 – Regiões ricas em Ca apresentam-se com cores escuras, possível feição ligada a desmistura (representativas de material mais calcítico dentro de uma massa dolomítica)

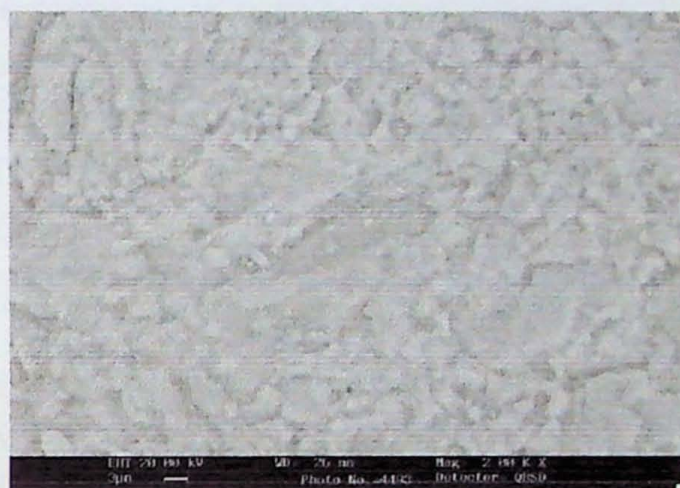


Figura 44: Amostra tipo 02/03, variação composicional representada pela diferença de tonalidade



Figura 45 Amostra tipo 05, cristal de carbonato homogêneo (predomínio de uma textura metamórfica).

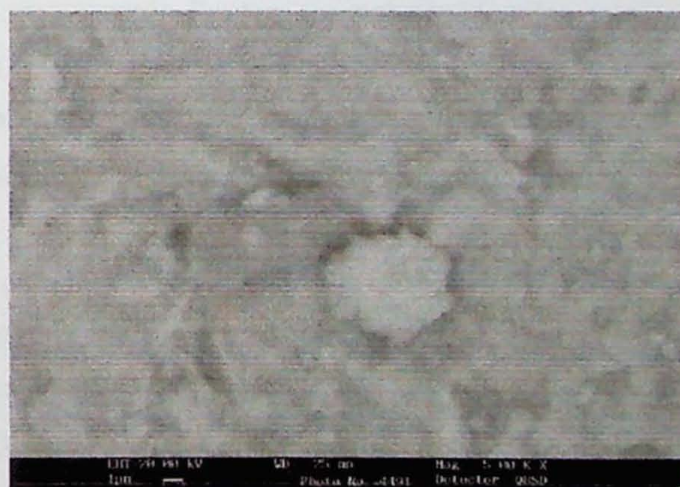


Figura 46: Amostra tipo 06, possível oólito preservado

6.7 Análise da crepitação

Procurando avaliar de uma forma empírica o comportamento térmico realizou-se o aquecimento controlado de fragmentos centimétricos (~ 3 cm de diâmetro) em mufla. O aquecimento foi realizado em duas etapas, uma até 500° C e outra a 1000° C (calcinação).

Nas duas etapas de aquecimento todos os fragmentos do minérios mantiveram-se com as formas intactas, o que indica que não houve crepitação nas condições experimentais utilizadas.

7. Interpretação e discussão dos resultados

As amostras estudadas referem-se a tipos litológicos de metadolomitos impuros, com aspecto macroscópico variados seja na cor (preto e bege), seja na presença de estruturas bandadas (acamamento retrabalhado). Destaca-se a presença de microfraturas, preenchidas ou não, sendo as mesmas descontínuas. Há a presença de fraturas maiores, estas contínuas nas amostras e em geral preenchidas por carbonatos.

As estruturas observáveis dos minérios estudados apresentam um caráter tipicamente metamórfico em todas as escalas de estudos deste trabalho. A textura é granoblástica na maioria das amostras sendo em algumas amostras são observadas feições de milonitização.

Os estudos de microscopia eletrônica por varredura indicaram nos cristais de dolomita um zoneamento descontínuo e caótico de zonas enriquecidas em cálcio.

A mineralogia das amostras estudadas é bastante semelhante, constituída principalmente por dolomita e quartzo em proporções variadas, sendo que há indicações de aragonita associada às fraturas. As amostras mais enriquecidas em quartzo são os tipos 01B, 04A, e 04B.

Os minérios apresentam importantes mudanças mineralógicas no processo de calcinação. Com o aquecimento na temperatura de 500° C há o aparecimento de calcita possivelmente relacionada com a presença original de aragonita. O fato que nas análises térmicas diferencias foi registrado um pequeno pico endotérmico em torno de 450° C, colabora para a indicação da presença da aragonita, pois este pico na literatura (Smykatz-Kloss, 1974) é relacionado com a passagem de aragonita para a calcita. Existem algumas complicações para relacionar os picos de 450°C com a presença de aragonita, desde que a mesma não é detectável nas análises por difração de raios-X em presença de quartzo e dolomita. Uma hipótese para a presença da aragonita, seria que a mesma está associada às fraturas sendo resultado de precipitação de soluções saturadas em magnésio (Lippmann, 1973).

O processo de calcinação a 1000° C forma os seguintes minerais periclásio (MgO), cal (CaO) e possíveis silicatos de magnésio e cálcio e mantém o quartzo (SiO₂).

Um aspecto importante na caracterização mineralógica a ser comentado é referente as técnicas utilizadas. Destaca-se a utilização da difração de raios-X com câmara de alta temperatura acoplada que apresentou-se inadequada para este tipo de material, devido a grande variação de massa associada às transformações minerais, gerando desvios analíticos difíceis de serem contornados.

Os parâmetros de celda indica uma dolomita com valores de a e c próximos a dolomita pura. Sendo que há uma pequena variação dos mesmos com o aquecimento a 500° C.

Quanto a composição química para os óxidos maiores constituintes nas diversas técnicas usadas os resultados apresentam-se valores bem diferentes.

Os dados obtidos na análise química por fluorescência de raios-x semi-quantitativa apontam um excesso de CaO, não coincidente com as proporções esperadas para uma dolomita comum. Este excesso de CaO poderia estar associada a própria estrutura da dolomita, sendo que na literatura (Lippmann,1973) há registros de dolomitas com até 60% em mol de CaCO_3 (relação CaCO_3 : MgCO_3 = 60: 40), enquanto o esperado seria de 50 mol % (relação CaCO_3 : MgCO_3 = 50:50). Mesmo respeitando esta relação há excesso de CaO . Com o refinamento dos trabalhos verificou-se ser este excesso de Ca um desvio do método analítico, fato que é confirmado pelos resultados das análises químicas por fluorescência de raios-x quantitativa e por absorção atômica.

De modo geral, a análise química por fluorescência de raios-x semi-quantitativa apresenta como resultados concretos a indicação das impurezas presentes nos litotipos estudados. São observadas em todas as amostras impurezas de Al_2O_3 e Fe_2O_3 (teores entre 1 a 0,5%) . Estas impurezas indicam elementos geralmente associados a carbonatos, tais como o Fe (que pode estar dentro da estrutura da dolomita), e também associados a silicatos (Si, Al, K).

As análises químicas quantitativas e por absorção atômica apresentam dados compatíveis e bem próximos entre si; indicam em todas as amostras uma proporção entre Ca e Mg compatível com a constituição das dolomitas. A sílica apresenta-se com alto valores nas amostra tipo 02, 04 A e 04 B (valores entre 8, 66 a 26,2%), sendo esta característica prejudicial a qualidade da cal.

Os ensaios realizados para a verificação do fenômeno da crepitação, constataram a não ocorrência do mesmo nas condições estáticas de calcinação em laboratório.

8. Conclusões

O presente trabalho apresentou-se com um estudo preliminar na caracterização de matéria prima para cal. De certo modo as conclusões mais concretas referem-se a metodologias mais apropriadas para caracterização de calcário neste caso específico.

Nos estudos petrográficos o uso de microscopia de luz transmitida mostrou-se uma fonte de dados importante, ainda com possibilidade adicional do uso de soluções químicas nas seções delgadas para a distinção dos minerais carbonatados.

Os estudos realizados utilizando-se microscopia eletrônica de varredura eletrônica foram pouco conclusivos, além de ser um método de custo elevado.

Na caracterização mineralógica a difração de raios- x apresentou-se com bons resultados, sendo importante frisar a importância das preparações da amostras, de modo a não interferir nos dados gerados. A câmara de alta temperatura apresentou uma baixa resposta a expectativa para a caracterização das fases mineralógicas formadas em temperaturas altas.. A utilização da difração de raios- x apresenta também potencial

para caracterização quantitativa das fases minerais conforme métodos como o de Rietveld forem aperfeiçoados para o estudo do caso.

As análises de ATD e ATG geraram resultados que podem ser melhor explorados, no entanto apresentou-se como uma ferramenta importante na caracterização tecnológica, indicativa das temperaturas em que ocorrem transformações mineralógicas.

As análises químicas mostraram a viabilidade do uso da fluorescência de raios- x para se obter respostas rápidas sobre a composição química do material estudado. Mesmo no caso da análise por semi-quantitativa, que apresentou grandes desvios na quantificação, a mesma obtém boa resposta na identificação das impurezas. A análise por absorção atômica apresentou-se ideal para a comparação dos dados de análise química, no entanto ressalta-se que trata-se de um método oneroso no tempo e que exige treinamento do operador para resultados confiáveis.

Quanto ao objetivo original do trabalho as características mineralógicas e petrográficas dos materiais estudados não parecem ser responsáveis pelos efeitos de crepitação por si só. Inclusive uma simulação simples de calcinação em mufla de laboratório não reproduziu o fenômeno de crepitação, que possivelmente seja um fenômeno decorrente do processo industrial.

Faltou, entretanto, a integração com a fábrica que é fundamental para o entendimento da crepitação, no que tange ao local do circuito e as temperaturas/condições de ocorrência, e que poderia reorientar estudos mineralógicos detalhados.

Espera-se que o presente trabalho tenha alcançado o objetivo de servir como base para trabalho posteriores.

9. Bibliografia

- ALMEIDA, F.F.M –1944. *Collenia itapevensis* sp. n – um fóssil pré-cambriano do Estado de São Paulo. Bol. Fac. Fil. Ciências e Letras, Univ. de São Paulo. XLV, Geologia n. 1, p.89-106
- ALMEIDA, F.F.M. – 1957. Novas ocorrências de fósseis no Pré-Cambriano brasileiro. Anais da Academia Brasileira Ciências, Rio de Janeiro. 29 : 63-72 .
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.; - 1976The Upper Precambrian of South America. Boletim IG, Instituto de Geociências, USP, v7, p.45-80
- BOGGS JR, S.- 1995. Principles of sedimentology and stratigraphy-, Editora Prentice-Hall, New Jersey, 2ª edição, 774p.
- CHIODI FILHO, c.1984. Contribuição à geologia das regiões sul paulista e leste paranaense- grupos Açungui e Setuva. XXXIII. Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, RJ, Anais, V.5, p.2394-2406-

- CAMPANHA, G.A. da C; BISTRICHI, C.A.; ALMEIDA, M.A. . – 1987. Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da faixa de dobramentos Apiaí. III Simp. Sul-brasileiro de Geologia, Atas, Curitiba, V.2, p 725-742
- CAMPANHA, G.A. & SADOWSKI, G.R.. – 1998. Cinturão Ribeira: tectônica e questões pendentes sobre a sua evolução. XL Congresso Brasileiro de Geologia. Belo Horizonte, MG, Anais, p.17.
- DAIRIX, s/data Manual Técnico: Análises Químicas por espectrometria de fluorescência de raios -x, São Paulo SP
- FOLK, R.L. 1959 – Practical petrographic classification of limestone. Bulletin. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 43: 1- 38
- GOMES, C.B.(coordenador) – 1984- Técnicas analíticas aplicada a geologia. São Paulo. EdgarBlücher. PRÓMINÉRIO
- GUIMARÃES, J.E.P. – 1998. A cal – Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil. São Paulo: Pini, 1997. Patrocínio da Associação Brasileira de Produtores de Cal (ISBN 85-7266-083-6). 285 p.
- HASUI, Y.; CARNEIRO, C.D.R; COIMBRA, A.M. – 1975. The Ribeira folded belt. Revista Brasileira de Geociências, v.5, p.257-266
- HASUI, Y.; CREMONINI, O.A; BORN, H. – 1984. O "granito Três Corregos" revisado e o Maciço Catas Altas. XXXIII. Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, RJ, Anais, V.7, p.3023-3031.
- LIPPMANN, F;- 1973. Sedimentary Carbonates Minerals. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York 228p
- PADILHA, A.F ; AMBROZIO Fº, F. – 1985- Técnicas de análise microestrutural. Editora Hemus São Paulo 190p
- REIS NETO, J.M – 1994. Faixa Itaiacoca: registro de uma colisão entre dois blocos continentais no Neoproterozóico. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências/USP, 235p.
- SALLUN FILHO, W. – 1999. Análise dos Estromatólitos do Grupo Itaiacoca (Proterozóico), ao Sul de Itapeva, SP. Tese de dissertação de mestrado, Instituto de Geociências/USP, São Paulo, 1999, 126p
- SANT'AGOSTINO, L.M. ; KHAN, H. – 1997- Metodologia para caracterização tecnológica de matérias primas minerais.. Boletim Técnico da Escola Politécnica nº69 – EPUSP São Paulo –28p

69991

- SMYKATZ-KLOSS, W; - 1974. Differential thermal analysis: Application and results in Mineralogy. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York. 185p
- SOUZA, A.P. – 1990. Mapa geológico na escala 1:50.000 e esboço da evolução tectônica e sedimentar do Grupo Itaiacoca, nas folhas Barra do Chapéu e Ouro Verde- SP/PR. Tese de dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências/USP.,200p
- SUGUIO, K.- 1980. Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica, São Paulo, Ed. Edgar Blucher, 500p
- THEODOROVICZ, A.;CÂMARA, M.M. ; MORAIS, S.M.; GODOY, H.K; TAKAHASHI, A.T.1986. Projeto Engenheiro Maia- Ribeirão Branco. Relatório Final. CPRM/PROMINÉRIO
- TREIN,E.; REIS NETO, J.M.; BIONDI, J.C.; MONASTIER,M.S.-1985 Revisão da formação Itaiacoca: identificação de uma seqüência metavulcano- sedimentar em Abapã (PR). V simpósio Regional de Geologia, SP, Atas, v.1, p.169-185.
- WILLIAMS, H.; TURNER, F.J.; GILBERT, C. M.; -1970. Petrografia: uma introdução ao Estudos das Rochas em seções delgadas. Ed. Polígono- São Paulo.445p
- WILLIS, J.P. –1986- Applications of X- Ray fluorescence spectrometry and the electron microprobe in the exploration, mining and processing of materials. Geochemistartry Department, University of Cape Town, p. 45-56,

ANEXO 1: Fichas para descrições petrográficas

Identificação: _____
 Descrição: _____

1. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

Cor da Rocha: _____
 Estrutura: _____
 Textura: _____
 Tamanho dos cristais: _____
 Tipo de fratura: _____
 Outros: _____

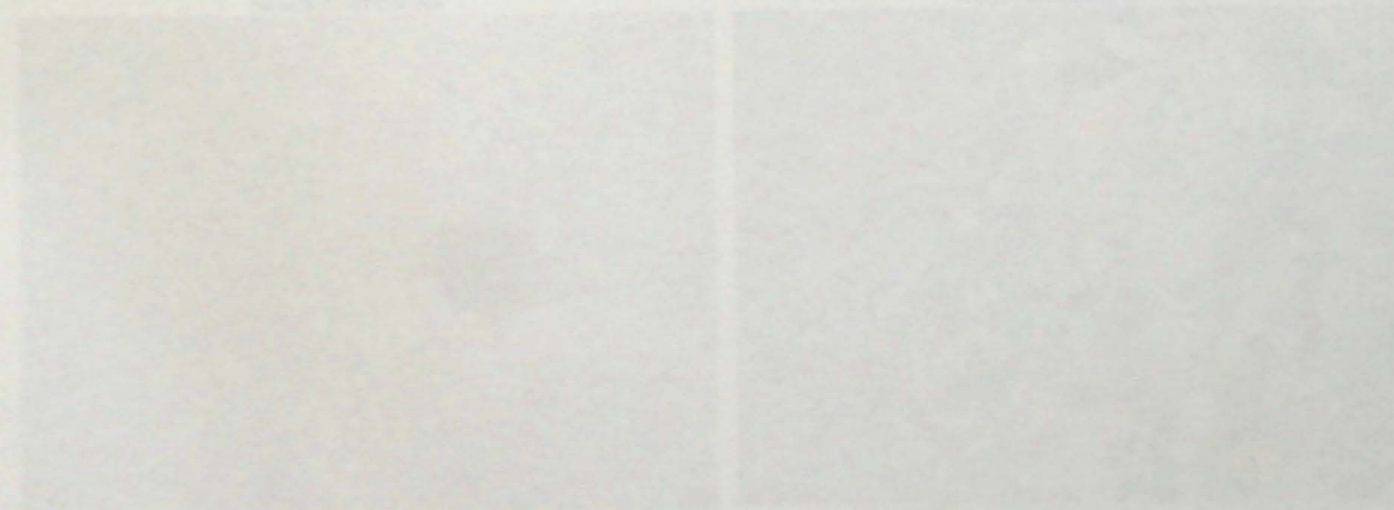
2. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

Descrição: _____

Composição Mineral: _____

Mineral	Quantidade	Descrição
Quartzo	10%	_____
Feldspato	60%	_____
Clorita	30%	_____

Outras observações: _____



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

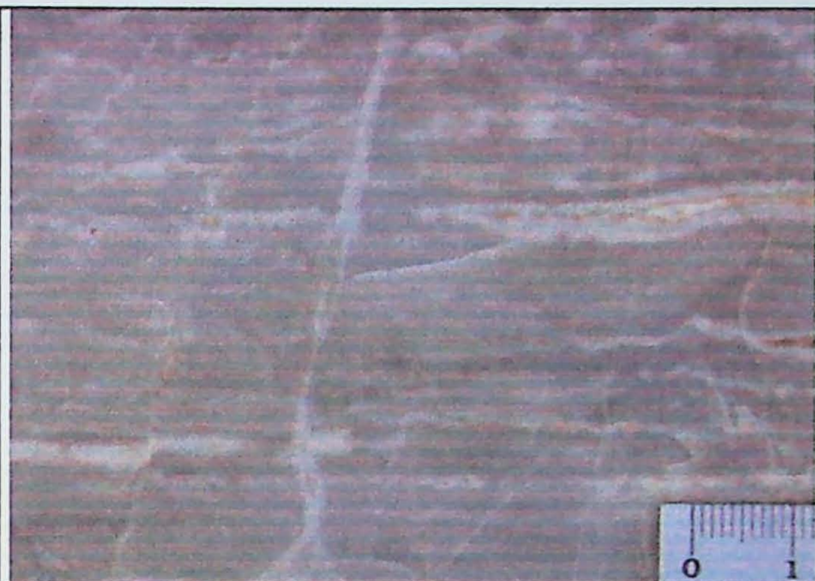
1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 01A

Classificação/ Caracterização expedita: metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

- Cor: Cinza e branca alternando-se
- Estrutura: Bem fraturada ,com as fraturas preenchidas por carbonatos, presença de deslocamento milimétrico das camadas, bandamento irregular (centimétrico a milimétrico).Densidade de fraturas: 6/ cm²
- Textura: “afanítica”
- Granulação (mm): fina (< 0,03mm)
- Composição Mineralógica (%Vol):
Quartzo < 1%
Carbonatos ~99%



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

Textura: Granoblástica (textura em mosaico) e inequegranular

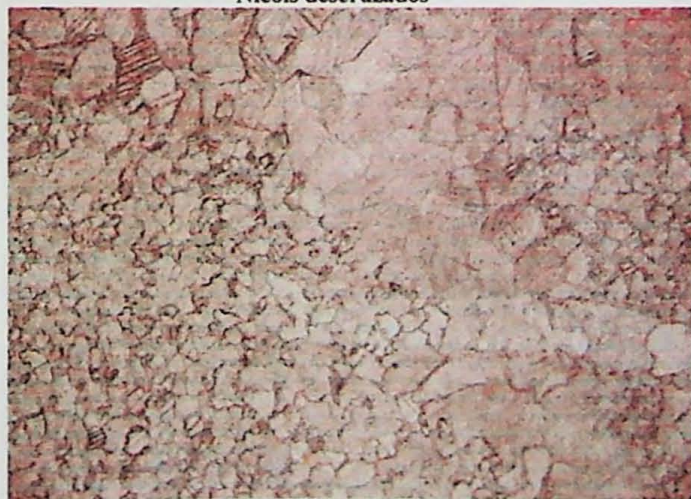
Granulação: Na matriz ,muito fina (< 0,02mm) e nas fraturas (0,2 a 0,1 mm)

Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	5	Cristais idiomórficos, contatos lobados, com extinção ondulante e associados a fraturas
Carbonatos	95	Duas associações, uma ligada a matriz e outra as fraturas. Os cristais associados as fraturas apresentam-se maiores, com geminação bem desenvolvida, contato retilíneos, idiomórficos. A matriz apresenta cristais idiomórficos com contatos lobados

Fotos microscópicas: aumento 10x, profundidade de campo ~ 1600µm

Nicóis des cruzados

Nicóis cruzados



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 1B

Classificação/ Caracterização expedita : Metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

•**Cor:** Preta com pequenas manchas brancas

•**Estrutura:** zona com leitos quartzosos, intensamente fraturado, sendo que as mesmas apresentam-se preenchida por carbonatos, presença também de microfratura. Possível processo de boudinagem e de dobras abertas. Densidade de fraturas: $1/\text{cm}^2$

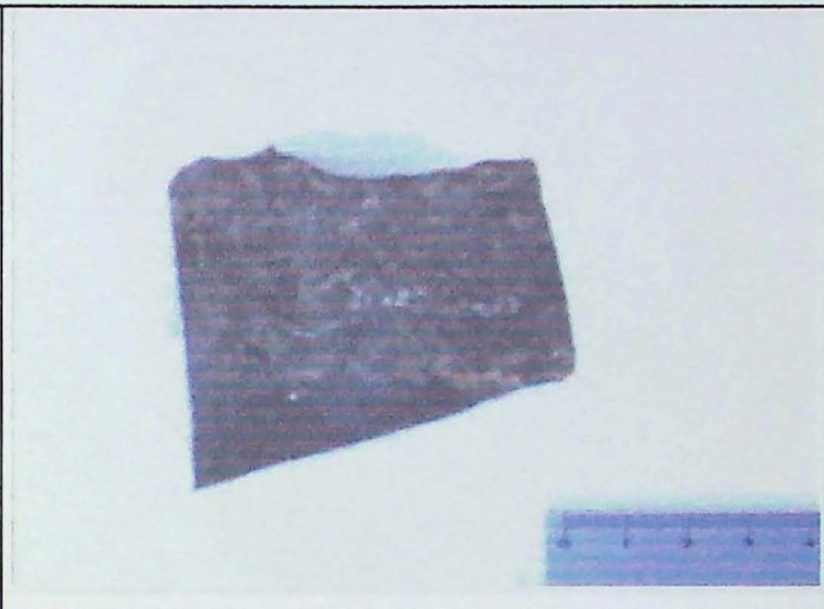
•**Textura:** Afanítica

•**Granulação (mm):** Muito fina (0,03mm)

•**Composição Mineralógica (%Vol):**

Quartzo (5%)

Carbonatos (95%)



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

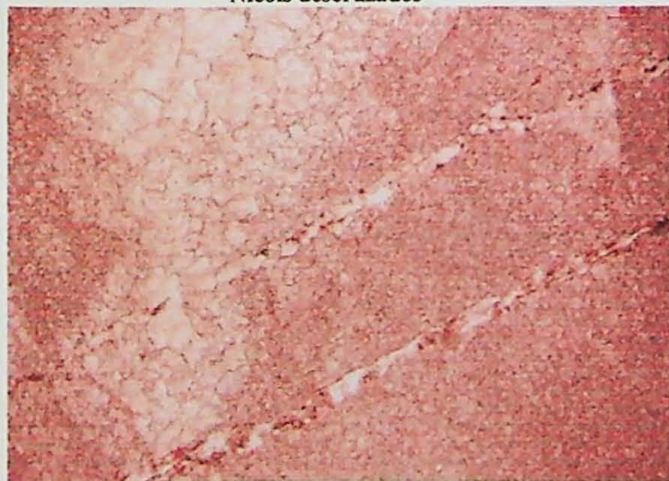
Textura: granoblástica com feições miloníticas

Granulação: muito fina (0,01mm)

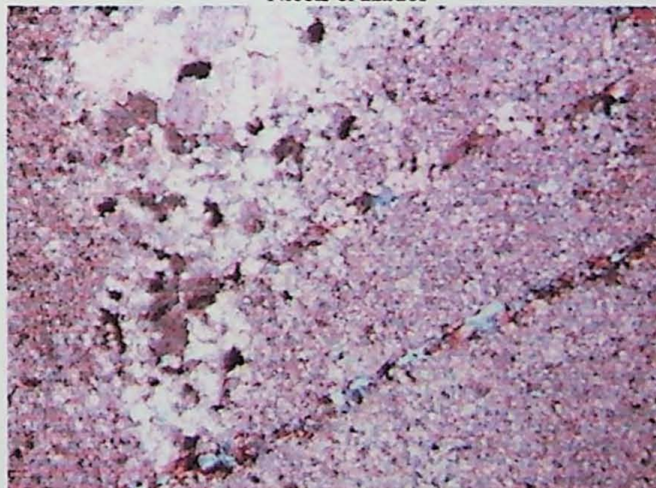
Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	5	Cristais estirados, com contatos suturados, hipidiomórficos, com extinção ondulante. Apresentam-se em leitos dobrados e boudinados. Também há uma associação em microfraturas que cortam os leitos dobrados.
Carbonatos	95	Associados a matriz e a porções recrystalizadas (com cristais geminados, contatos lobados a suturados, idiomórficos) dispersas na mesmas ou juntos aos leitos de quartzo e microfraturas
Opacos		Provavelmente óxidos

Fotos microscópicas: aumento 10 x, profundidade de campo de $1600\mu\text{m}$

Nícois descruzados



Nícois cruzados



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 02

Classificação/ Caracterização expedita: Metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

•Cor: Bege

•Estrutura: Maciça, com um leve bandamento apresenta-se mediantemente fraturada. As fraturas apresentam-se preenchida por carbonatos. Densidade de fraturas: 3/cm²

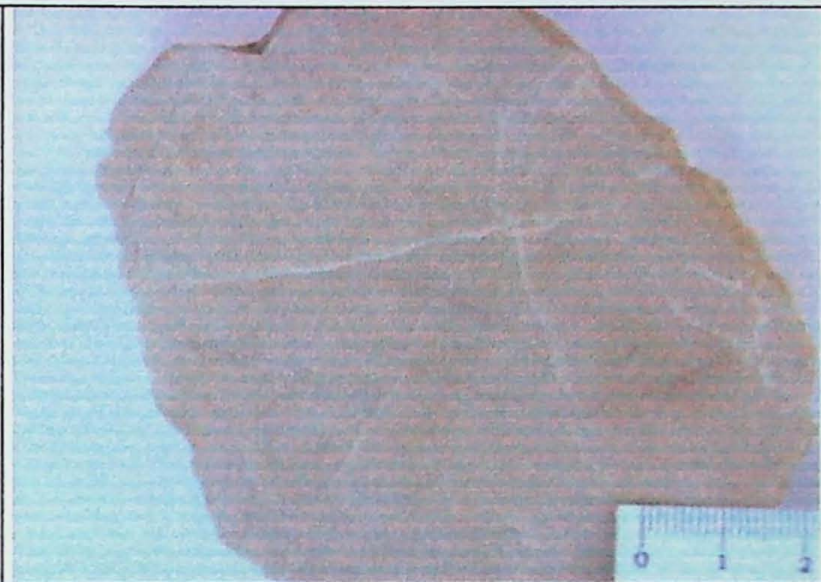
•Textura: "afanítica"

•Granulação (mm): < 0,030mm

•Composição Mineralógica (%Vol):

Carbonatos ~ 98%

Quartzo ~ 2%



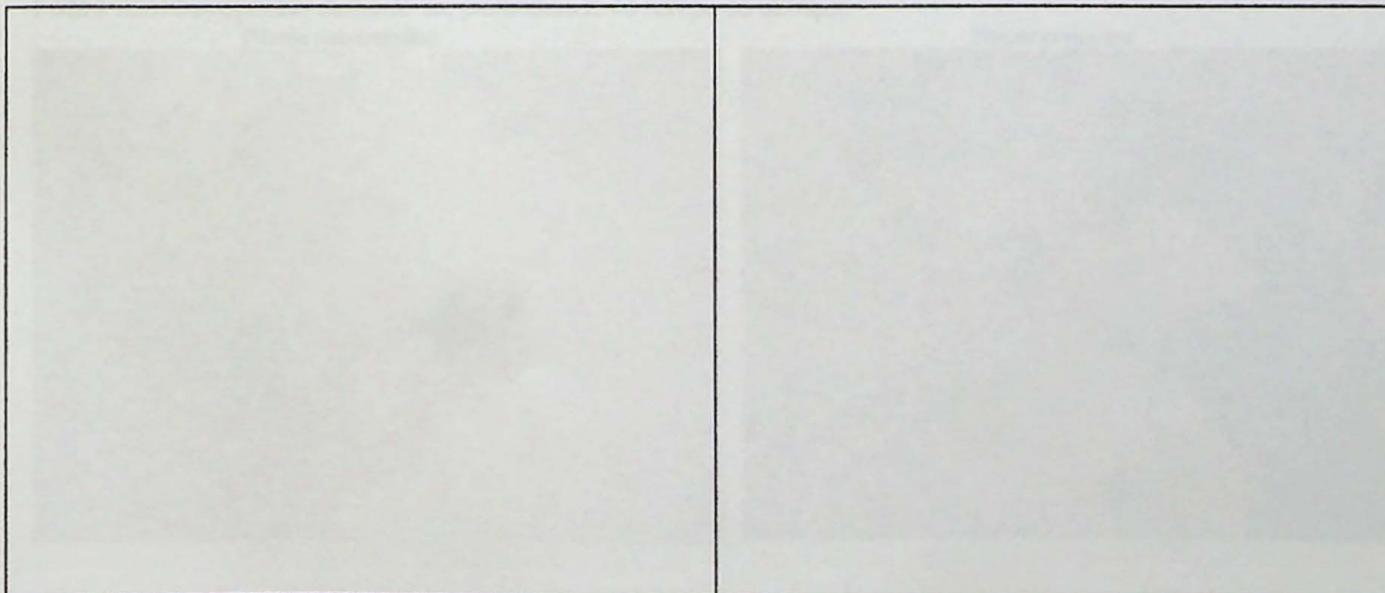
3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA :(não foi confeccionada lâmina)

Textura:

Granulação:)

Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)

Fotos microscópicas:



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 2/3

Classificação/ Caracterização expedita: metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

- Cor:** cinza e branca alternando-se
- Estrutura:** bandamento centimétrico e horizontalizado, mediantemente fraturado, sendo as fraturas preenchidas por carbonatos e quartzo e presença de pequenos leitos quartzosos. Densidade de fraturas: 3/cm²
- Textura:** "afanítica", com granoblástica incipiente
- Granulação (mm):** fina (<0,03mm)
- Composição Mineralógica (%Vol):**
Quartzo ~ 4%
Carbonatos ~ 96%



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

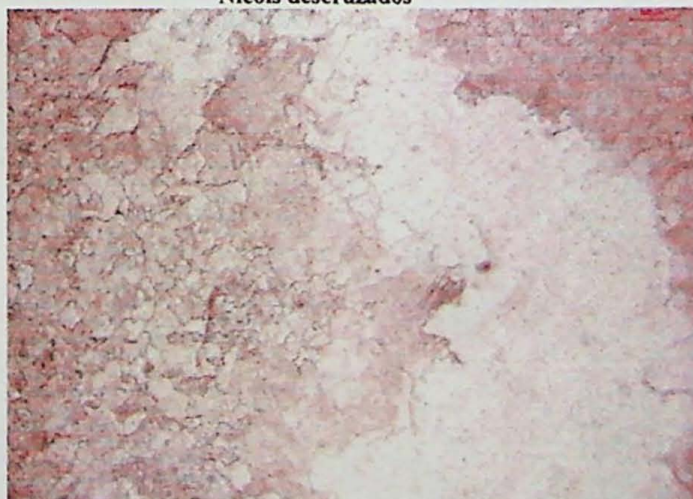
Textura: Granoblástica e inequegranular

Granulação: Fina a média (0,03 a 0,5mm)

Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	2	Cristais hipidiomórficos, contatos suturados, com extinção, recristalizados, associados a fraturas e com tamanho aproximado de 0,7 mm
Carbonatos	98	Apresenta-se em leitos diferenciados pela granulometria, contatos entre grão grãos lobados a suturados e presença de geminados.

Fotos microscópicas: aumento 5x, profundidade de campo de 3200µm

Nícois des cruzados



Nícois cruzados



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 4A

Classificação/ Caracterização expedita: metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

•Cor: Bege

•Estrutura: Bandamento bem desenvolvido, formado por intercalações de camadas milimétricas de carbonatos e quartzo, presença de dobras e boudinagem (nos leitos de quartzo). Densidade de fraturas: $1/\text{cm}^2$

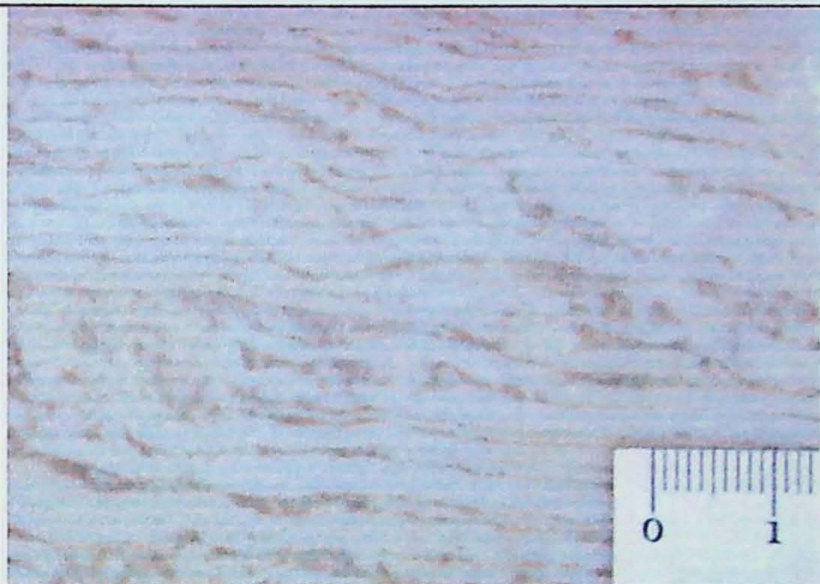
•Textura: Granoblástica incipiente

•Granulação (mm): fina ($\sim 0,03\text{mm}$)

•Composição Mineralógica (%Vol):

Quartzo $\sim 10\%$

Carbonatos $\sim 90\%$



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

Textura: granoblástica (textura em mosaico) e inequegranular

Granulação: matriz muito fina ($\sim 0,025\text{mm}$), mas com grãos maiores em torno de $0,05\text{mm}$

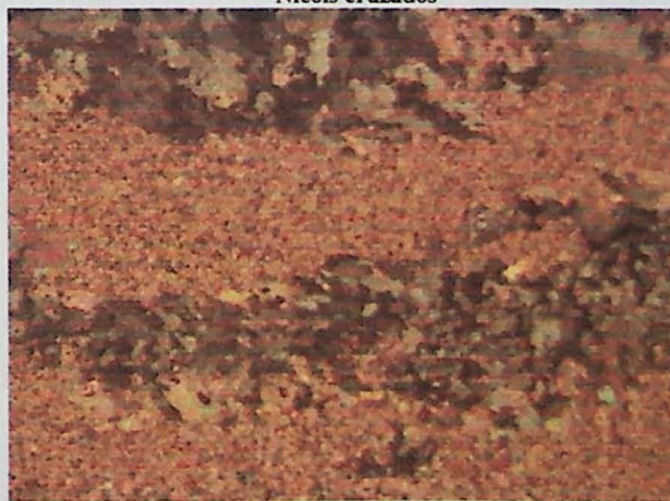
Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	5	Alguns cristais estirados, em geral, os cristais são hipidiomórficos, com contatos suturados.
Carbonatos	95	Compõem a matriz da rocha, alguns lugares apresentam cristais maiores e com geminação bem desenvolvida. Em geral, os cristais são idiomórficos e apresentam contatos lobados

Fotos microscópicas: aumento 5x, profundidade de campo de $3200\mu\text{m}$

Nicóis descruzados



Nicóis cruzados



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

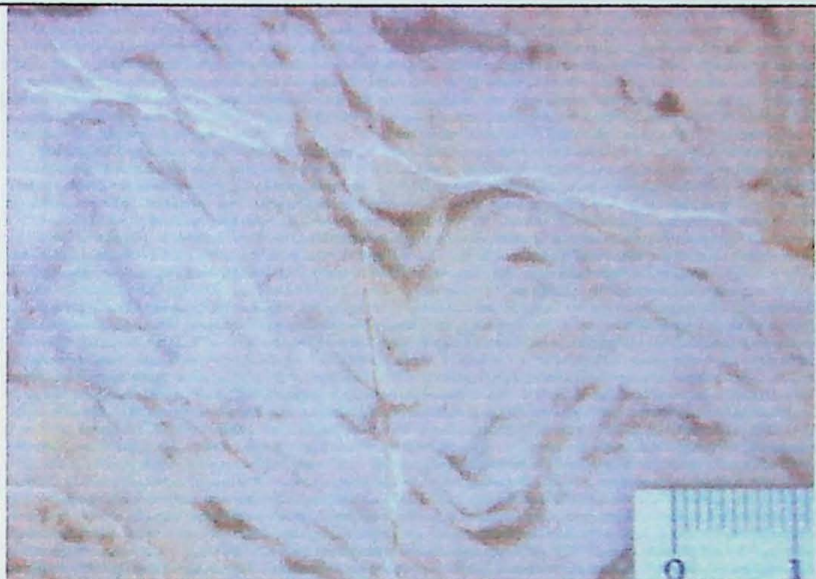
1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 4B

Classificação/ Caracterização expedita: Metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

- Cor:** Branca a bege
- Estrutura:** Leitos de quartzo milimétrico a submilimétrico com dobras suaves, mediantemente fraturado (fraturas abertas e com preenchimento de carbonatos) e presença de microondulações. Densidade de fraturas : $2/\text{cm}^2$
- Textura:** Granoblástica incipiente
- Granulação (mm):** muito fina ($<0,03\text{mm}$)
- Composição Mineralógica (%Vol):**
Quartzo ~8%
Carbonatos ~ 92%



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

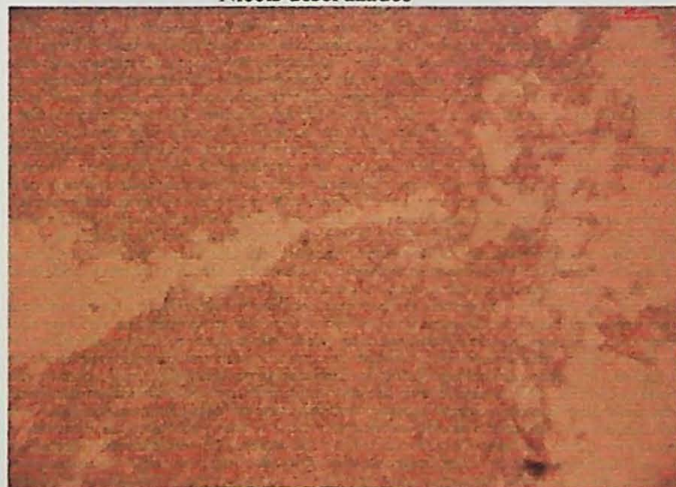
Textura: granoblástica

Granulação: fina ($\sim 0,1\text{mm}$)

Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais, zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	10	Cristais estirados-, hipidiomórficos e com extinção ondulante. Apresenta-se em leitos dobrados suavemente.
Carbonatos	90	Constitui a matriz, mas alguns cristais estão associados aos leitos de quartzo. Os cristais junto aos leitos de quartzo apresentam-se maiores do que a matriz, com contatos lobados, idiomórfico e com geminação. Há cristais maiores dispersos na matriz
Óxidos		Óxidos de cor vermelha associados a microfraturas descontínuas

Fotos microscópicas: aumento 5x, profundidade de campo de $3200\mu\text{m}$

Nicóis des cruzados



Nicóis cruzados



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

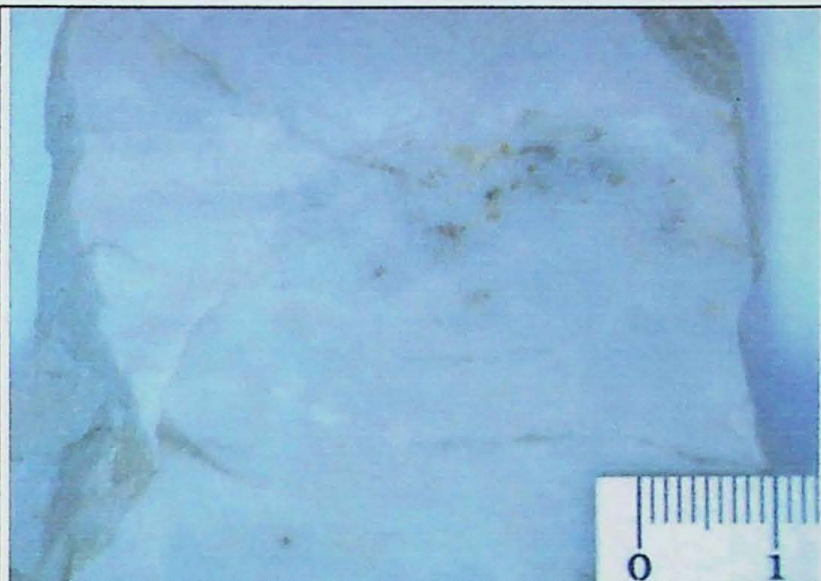
1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 5

Classificação/ Caracterização expedita: metacalcilutito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

- Cor:** branca (bem homogênea)
- Estrutura:** maciça, presença de fraturamento e pequenos leitos quartzosos
- Textura:** “afanítica”. Densidade de fraturas: 3 cm²
- Granulação (mm):** fina (<0,03mm)
- Composição Mineralógica (%Vol):**
Quartzo < 5%
Carbonatos > 95%



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

Textura: granoblástica (textura em mosaico) e inequegranular

Granulação: muito fina (0,02 mm)

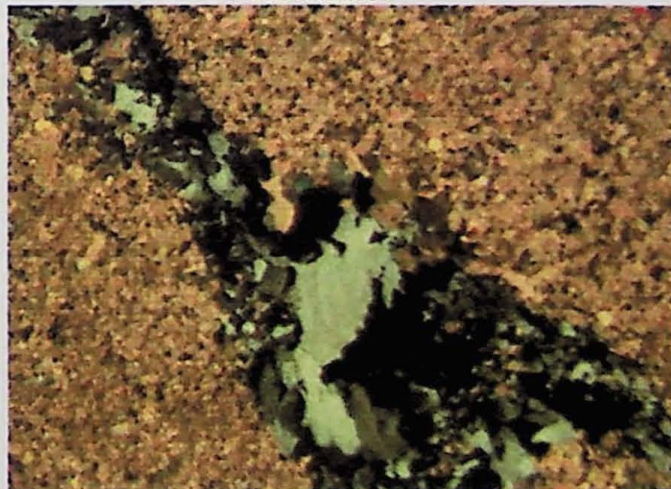
Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	3	Alguns lugares com cristais bem estirados, em geral, os cristais são hipidiomórficos (0,05mm), e apresenta contatos suturados
Carbonatos	97	Apresenta cristais maiores, com geminação bem desenvolvida e contatos retilíneos

Fotos microscópicas: aumento de 5x, profundidade de campo de 3200µm

Nicóis des cruzados



Nicóis cruzados



FICHA PARA DESCRIÇÕES PETROGRÁFICAS

(Macro-/ Microscópicas)

1- IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Número: Tipo 6

Classificação/ Caracterização expedita: Metacalcilito

2-DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

- Cor: Cinza (bem homogênea)
- Estrutura: maciça e fortemente fraturada e com microfraturas preenchidas por carbonatos. Densidade de fraturas: 6/cm²
- Textura: "afanítica"
- Granulação (mm): fina(<0,03mm)
- Composição Mineralógica (%Vol): Carbonatos > 99%



3. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

Textura: Granoblástica

Granulação: > 0,01mm na matriz, mas com alguns cristais maiores

Minerais	(%Vol.)	Comentários (rel. texturais., zoneamento/geminações, exsoluções, etc)
Quartzo	<1	Em feições descontínuas e com cristais emersos na matriz Estes cristais apresentam subidiomórficos, contatos lobados e com extinção ondulante. Alguns cristais estão associados a microfaturas
Carbonatos	99	Associados a matriz e junto aos cristais de quartzo . Os cristais junto ao quartzo apresentam-se maiores, com contatos lobados a suturados e idiomórficos. Também há presença de leitos com variação de tonalidade.

Fotos microscópicas: aumento de 5x, profundidade de campo de 3200µm

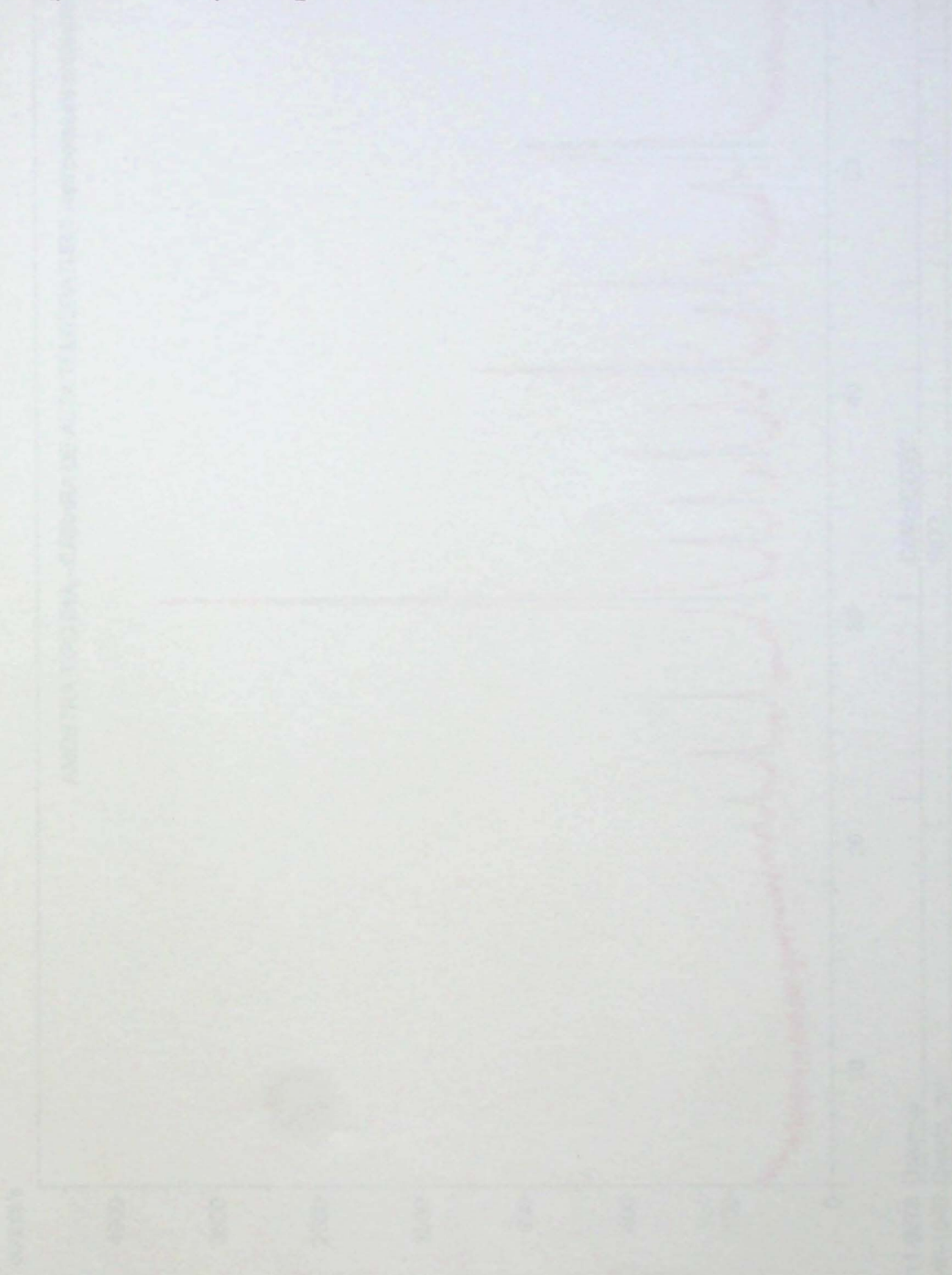
Nícois descruzados

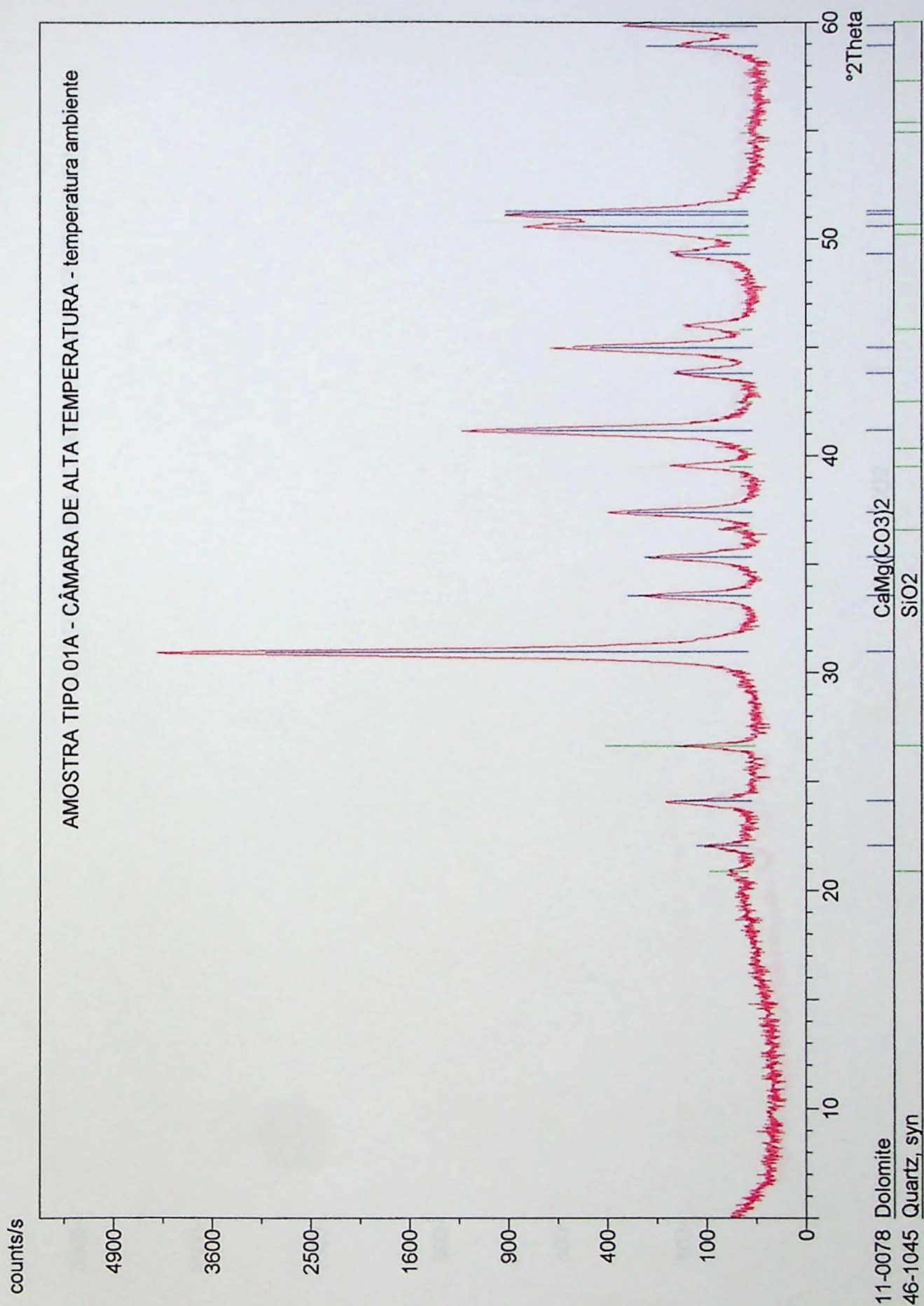


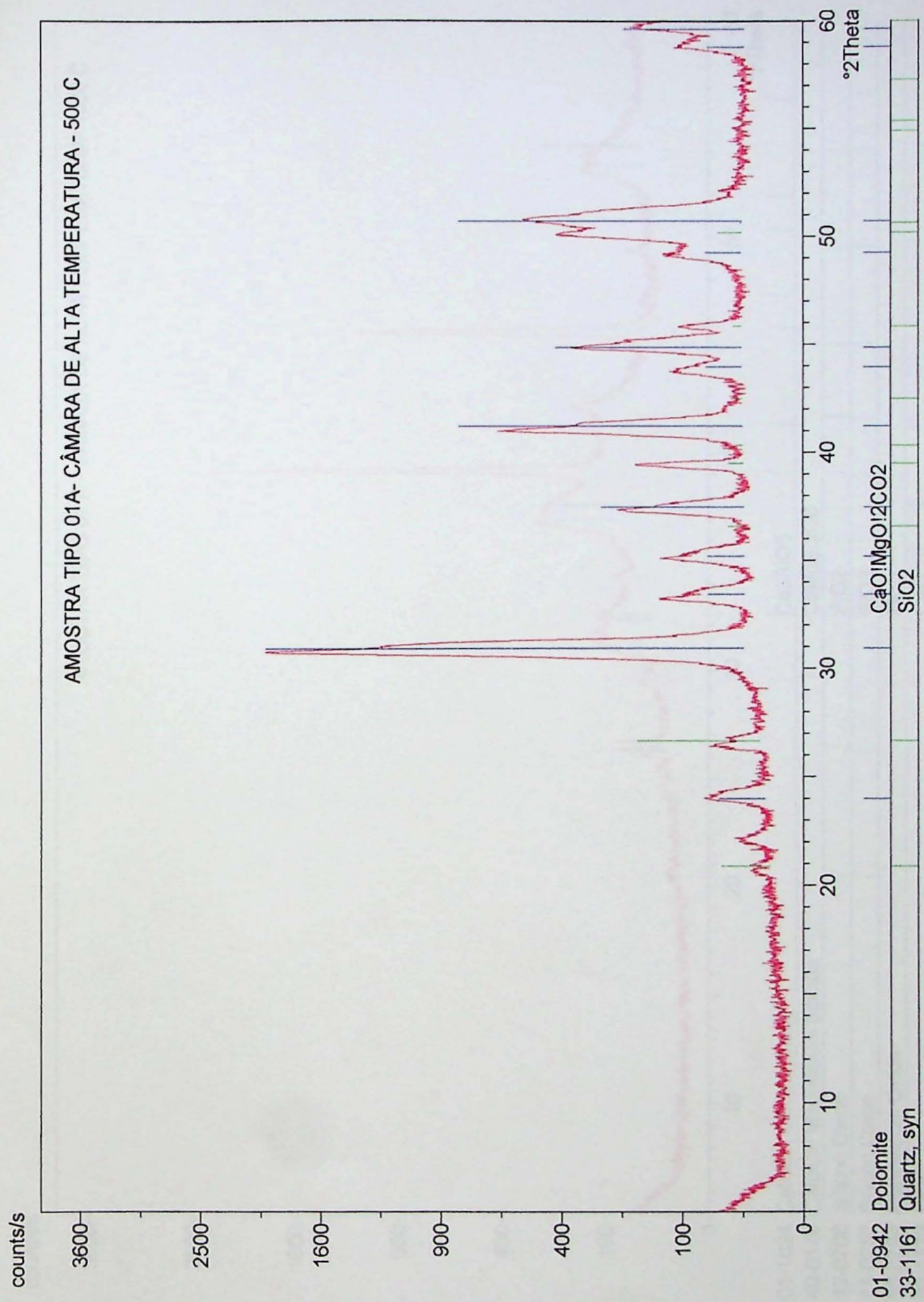
Nícois cruzados

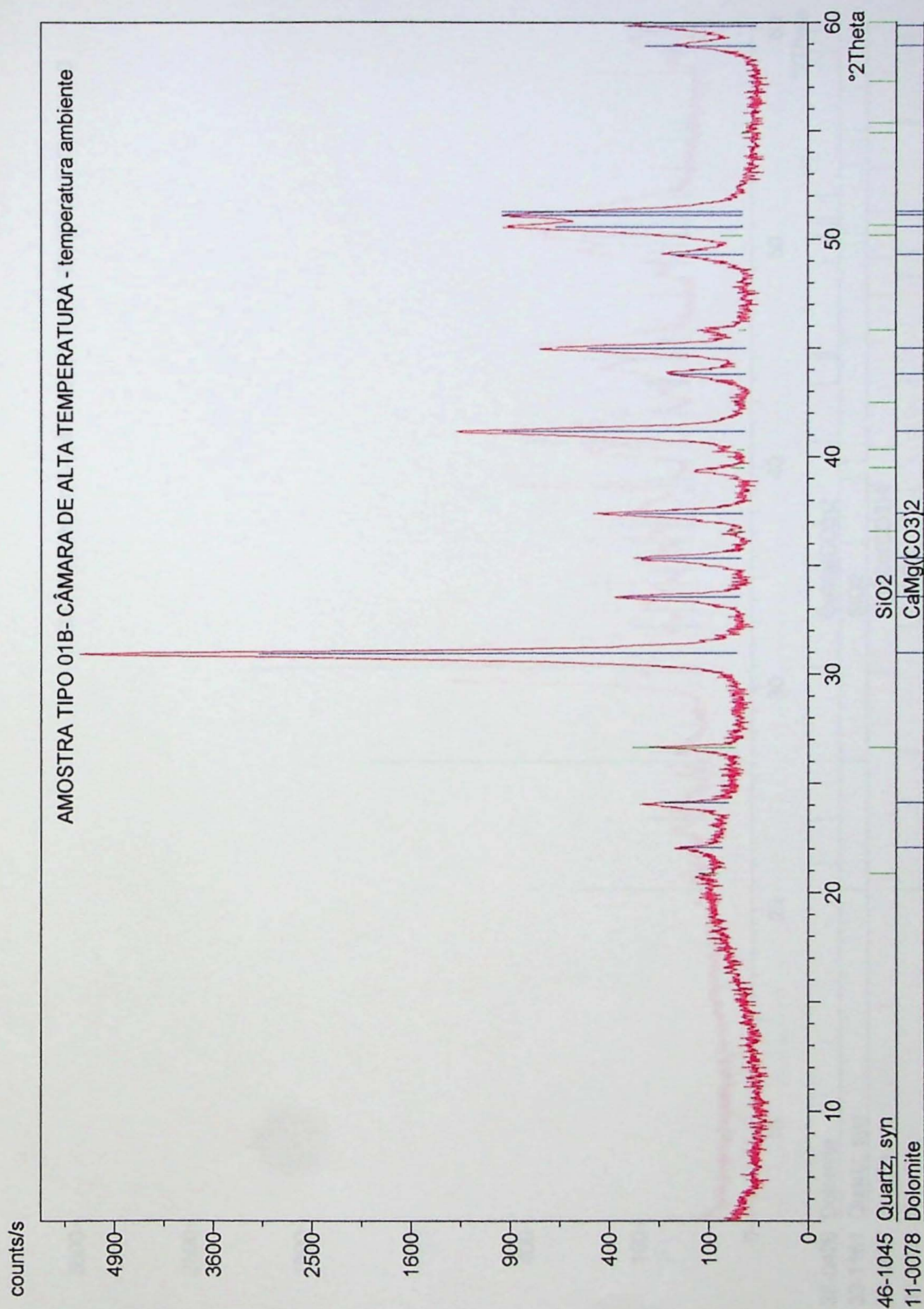


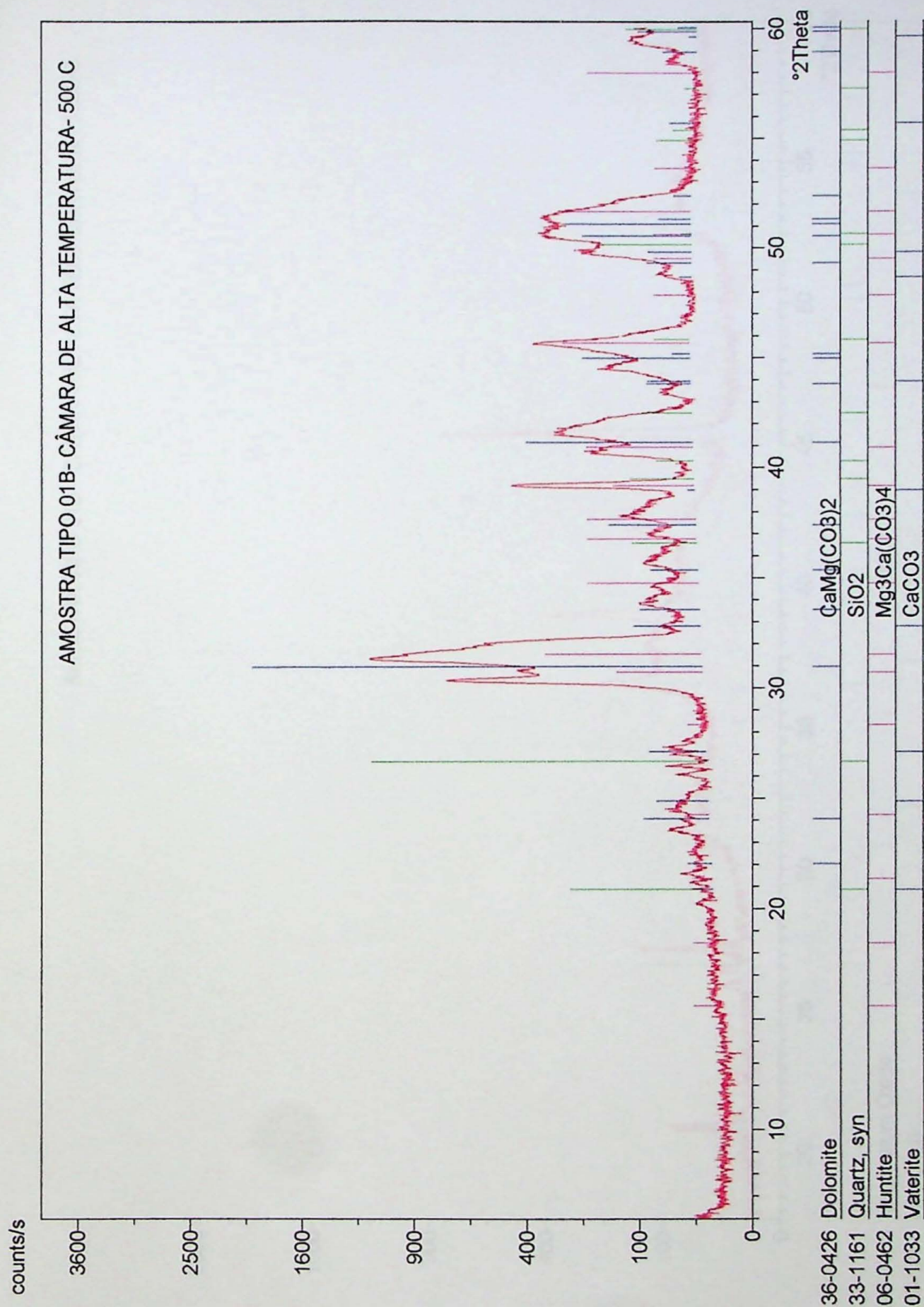
ANEXO 2: Difractogramas da câmara de alta temperatura (Temperatura ambiente, 500° C e 1000° C

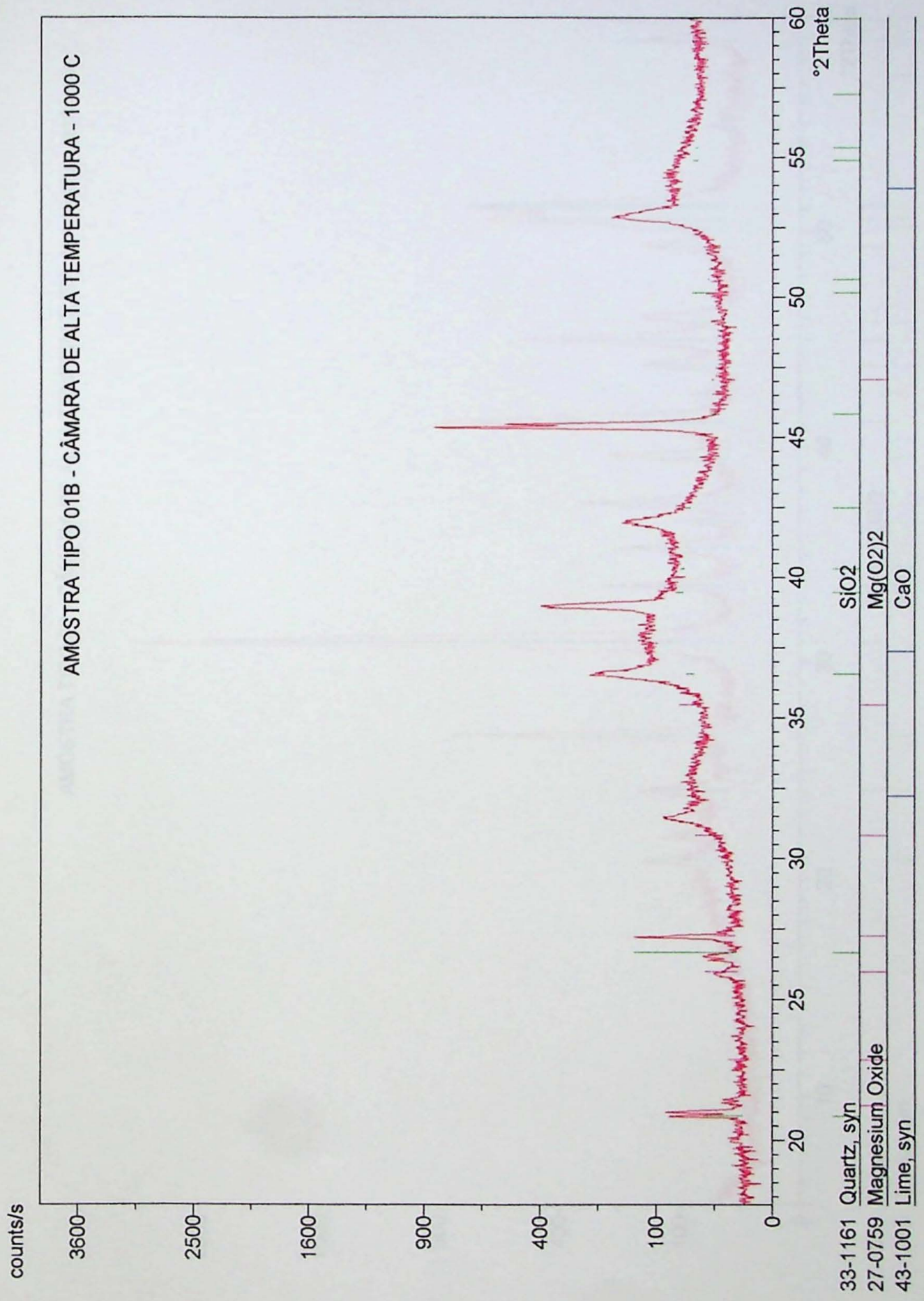


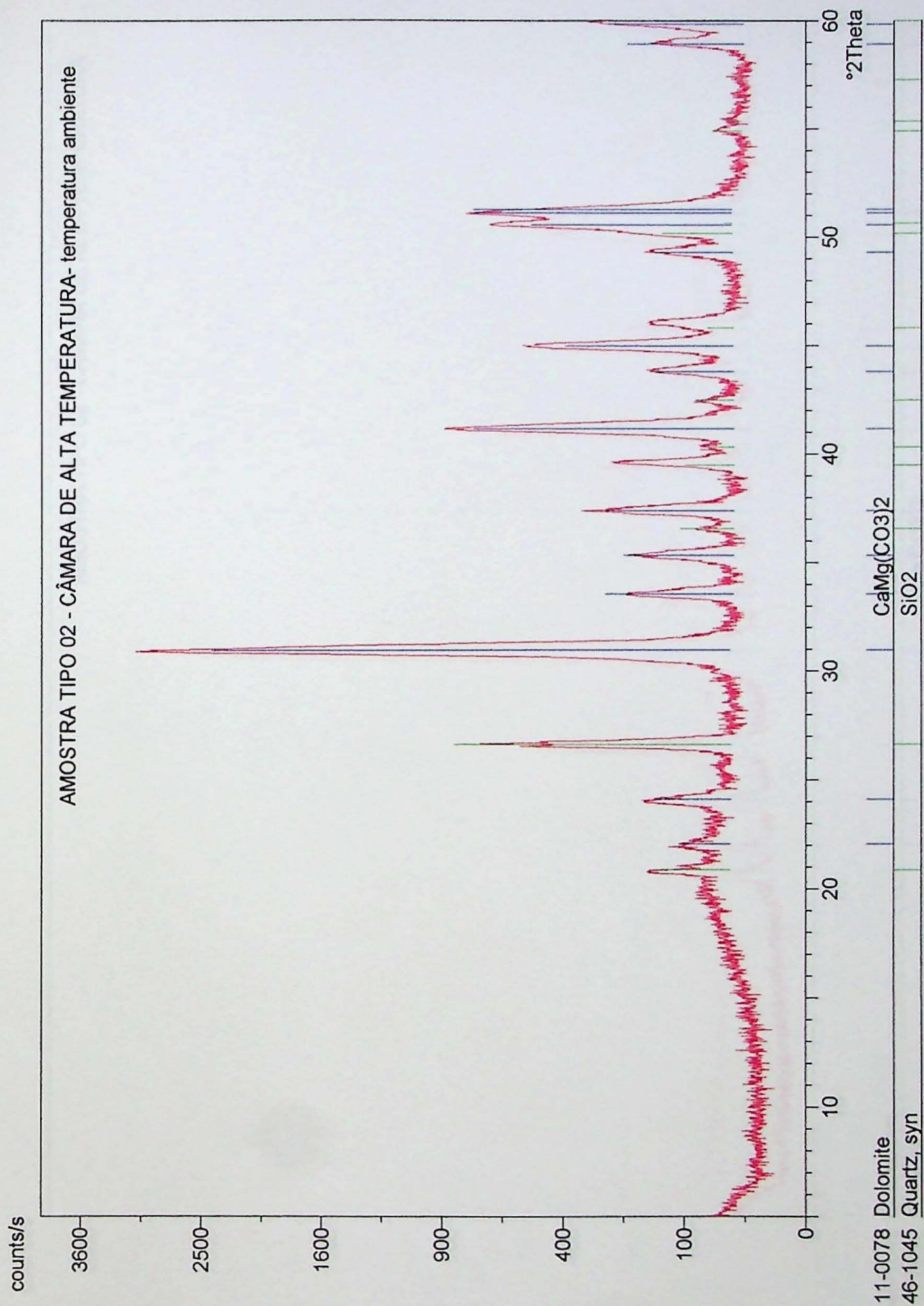


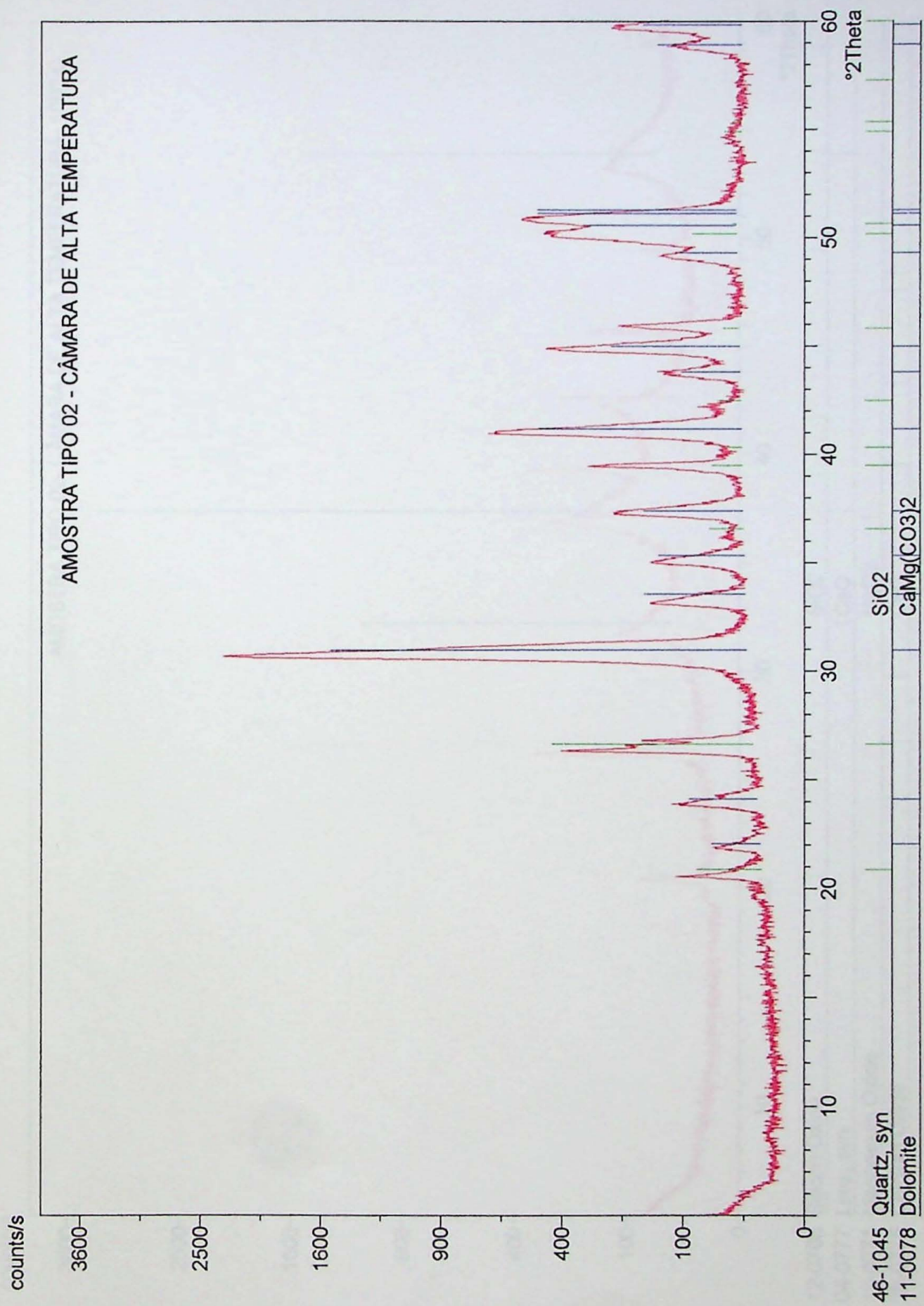


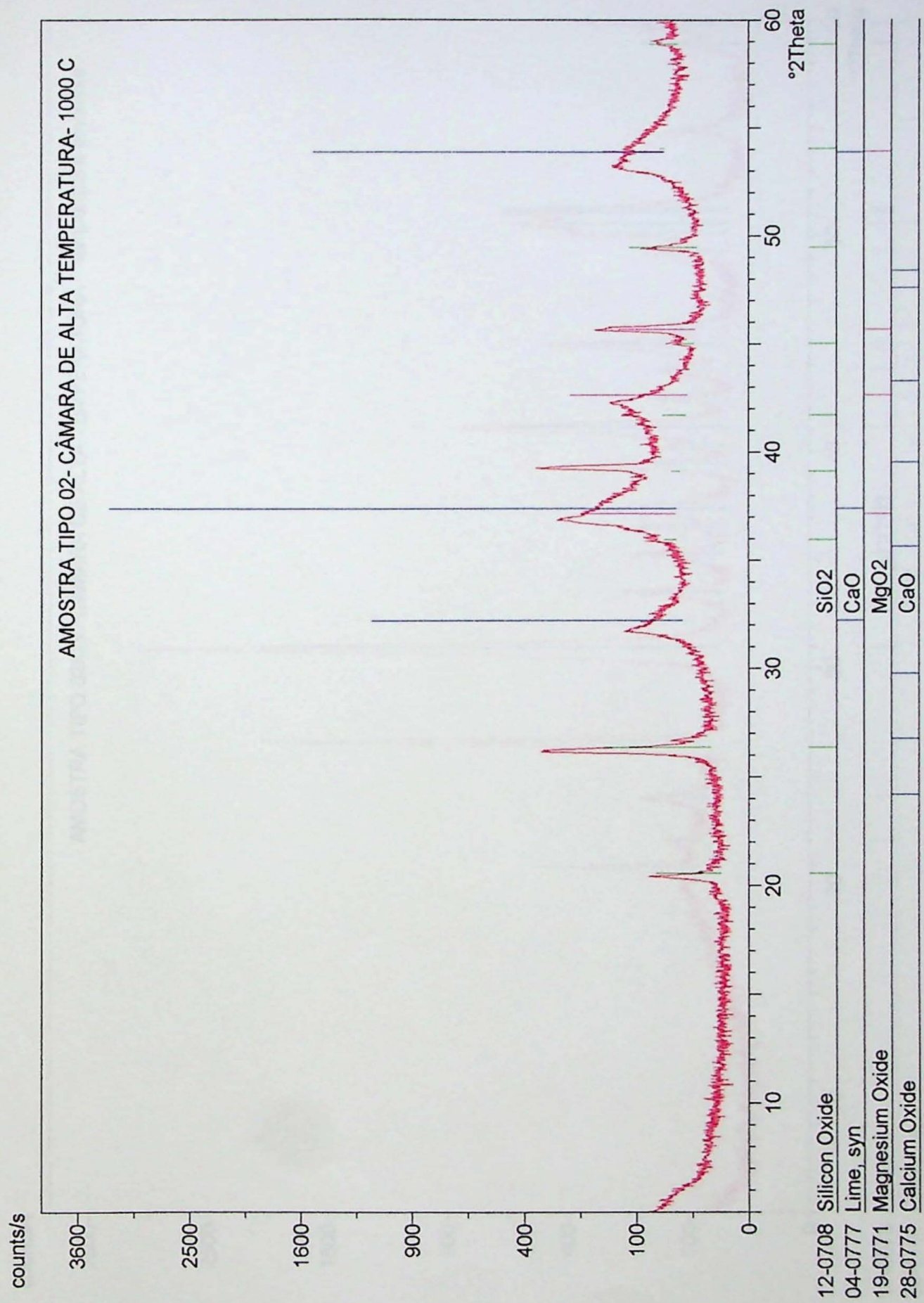


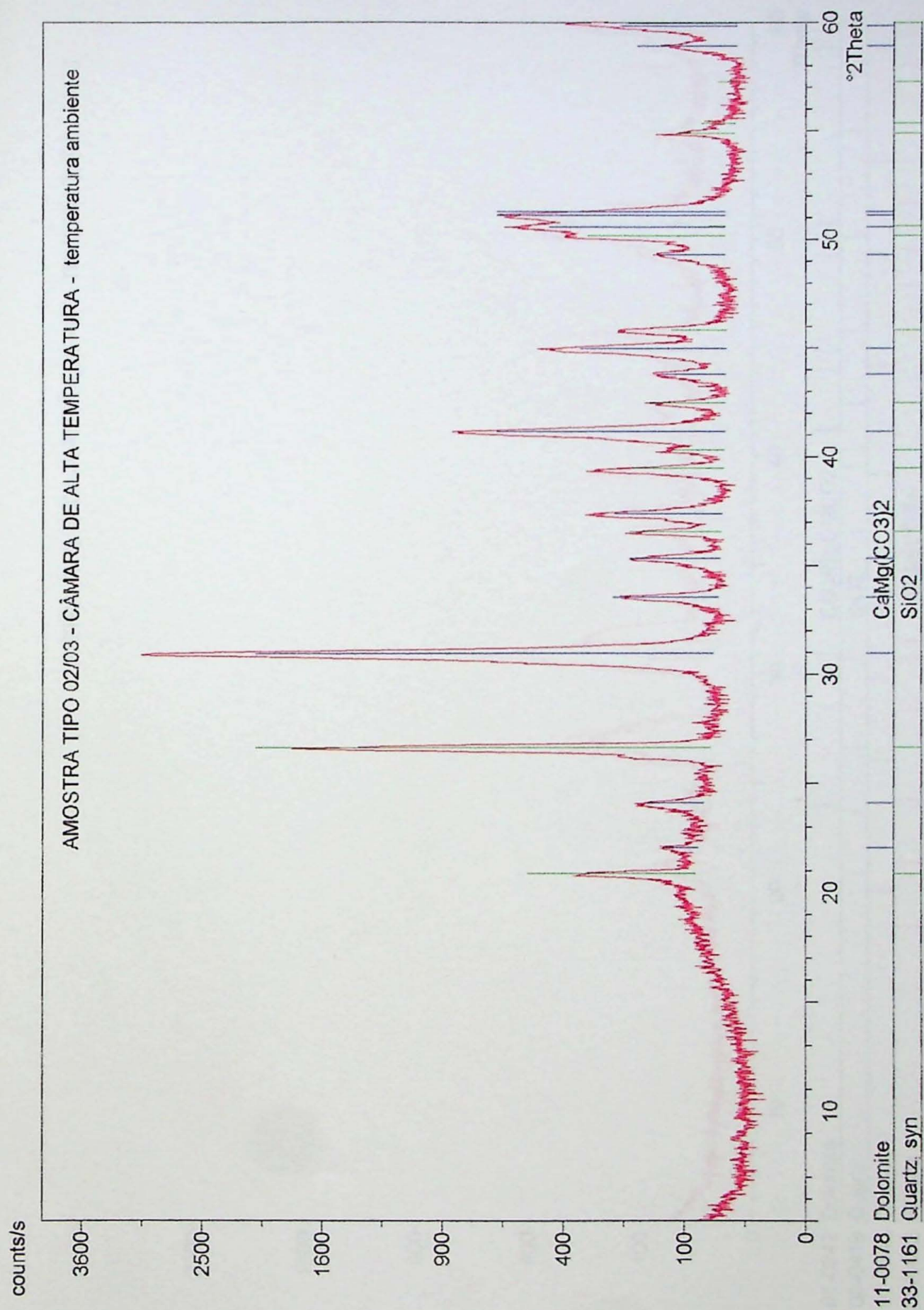






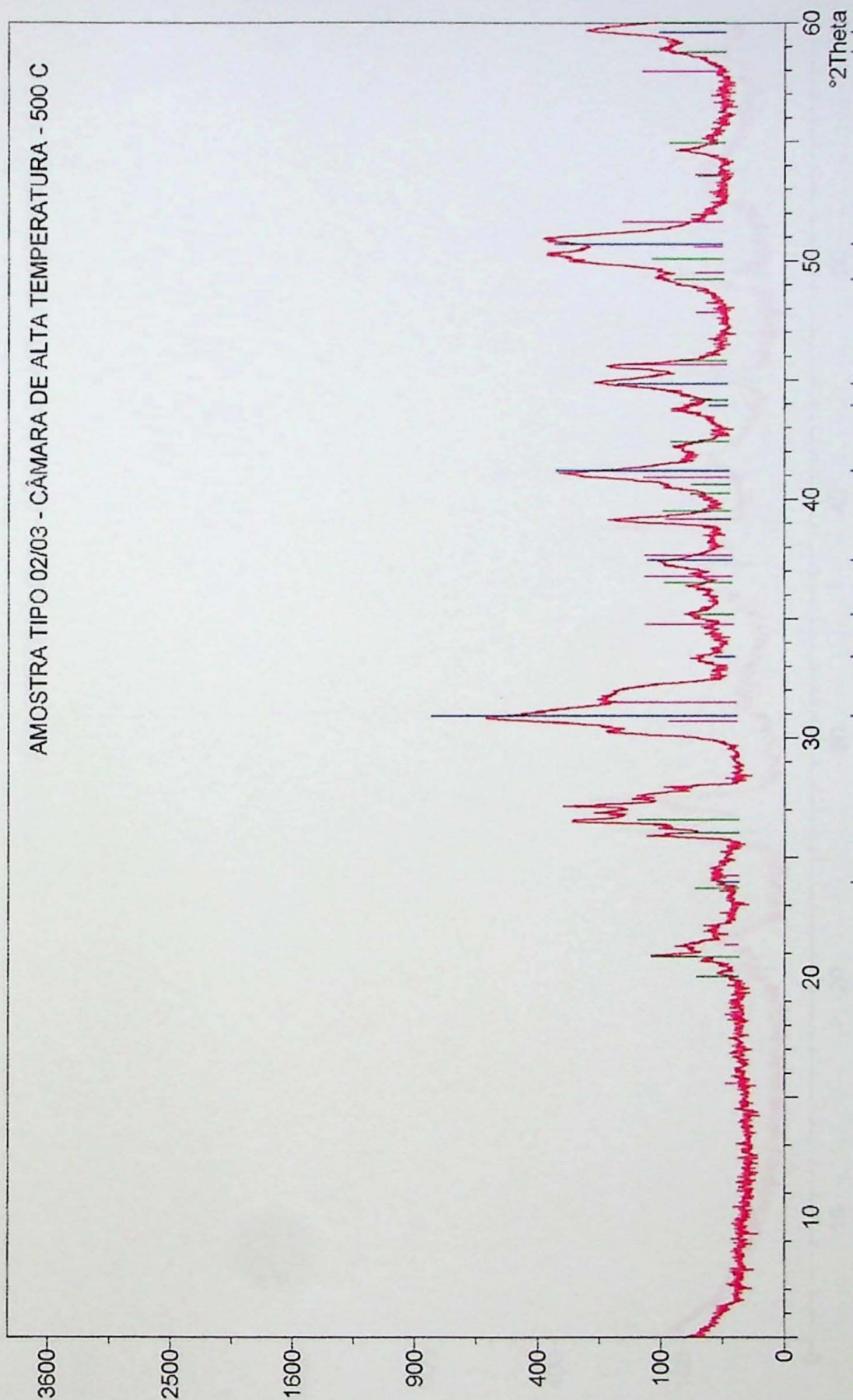






counts/s

AMOSTRA TIPO 02/03 - CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA - 500 C



01-0942 Dolomite

03-0419 Quartz

07-0346 Quartz

06-0462 Huntite

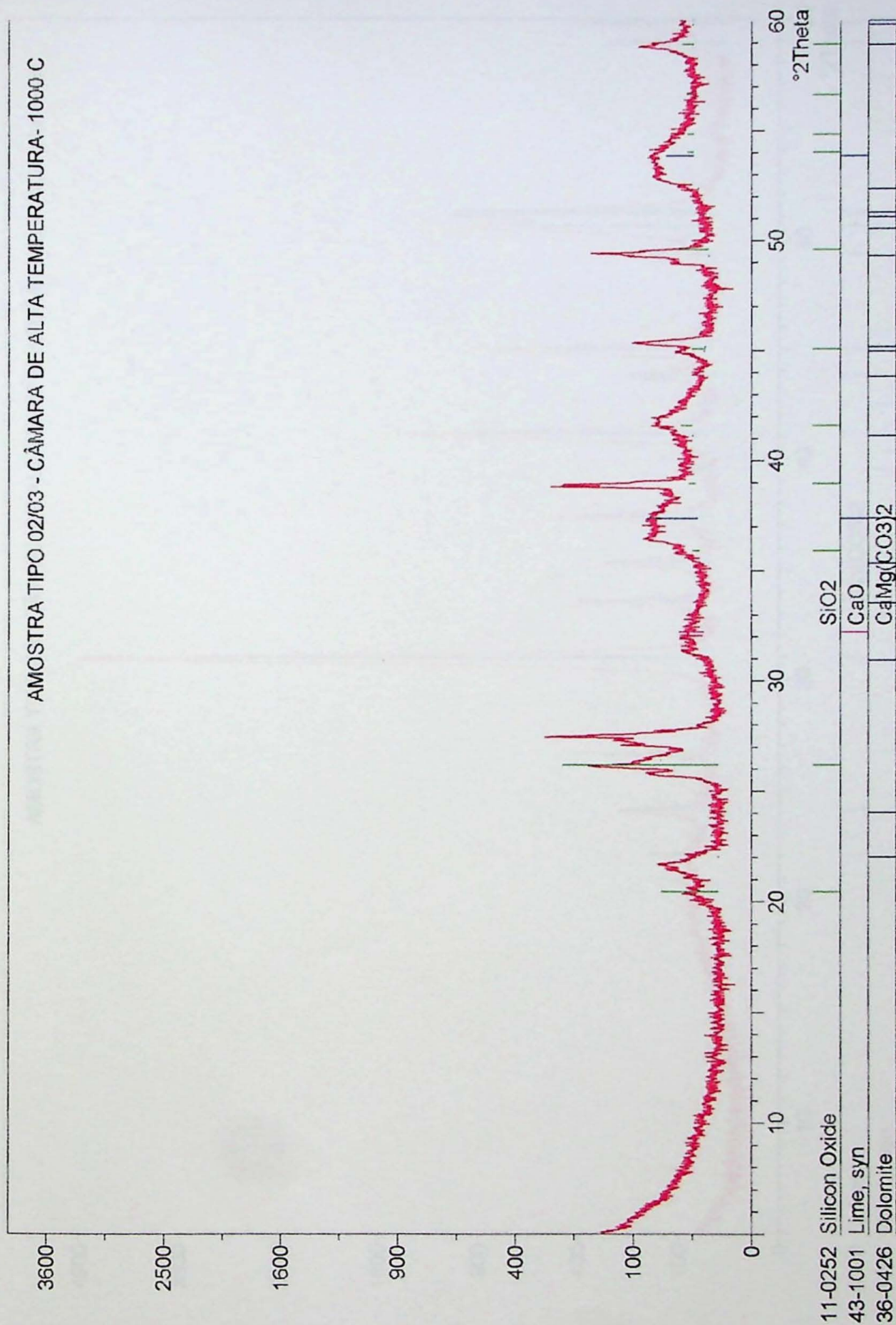
$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$

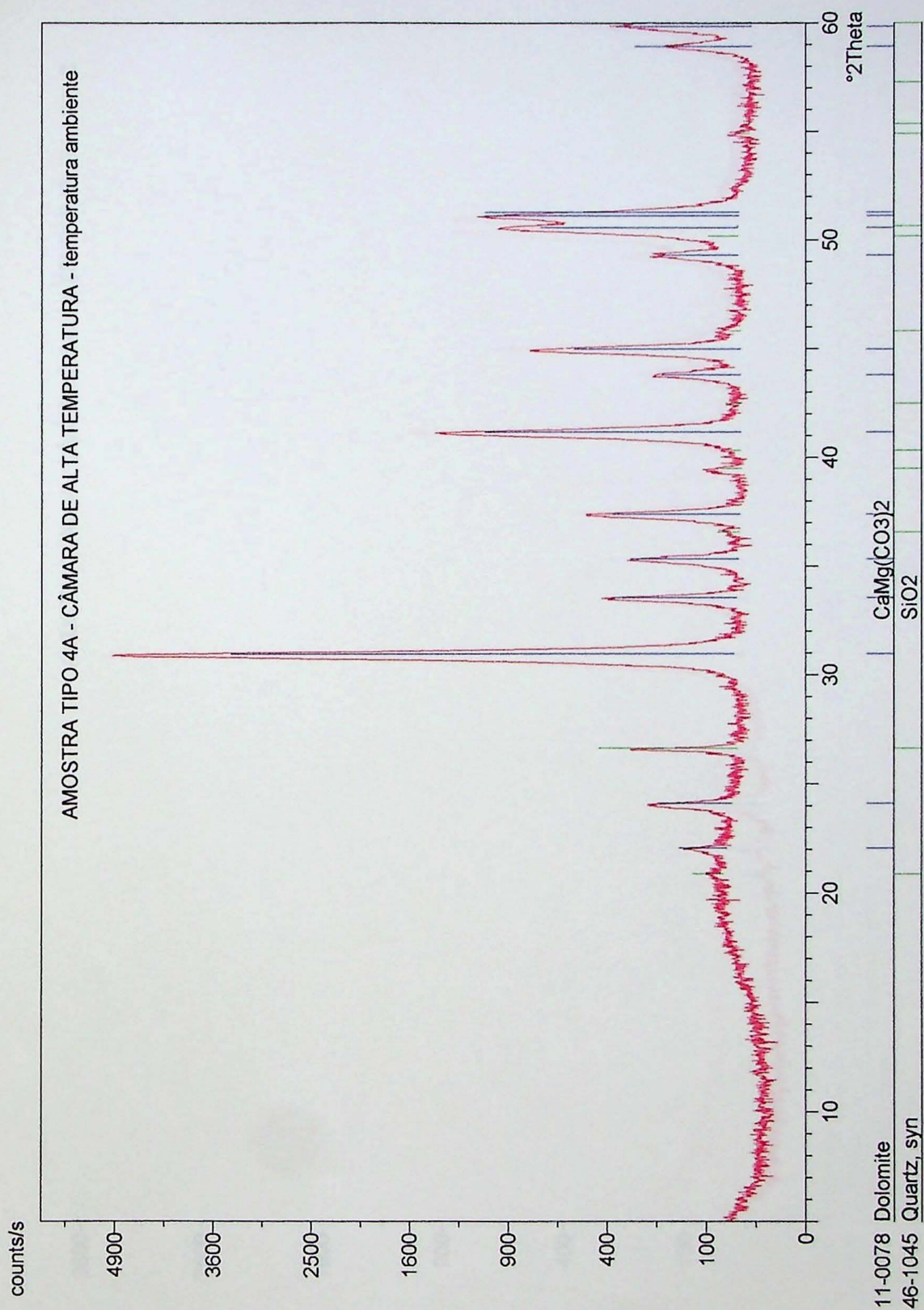
SiO_2

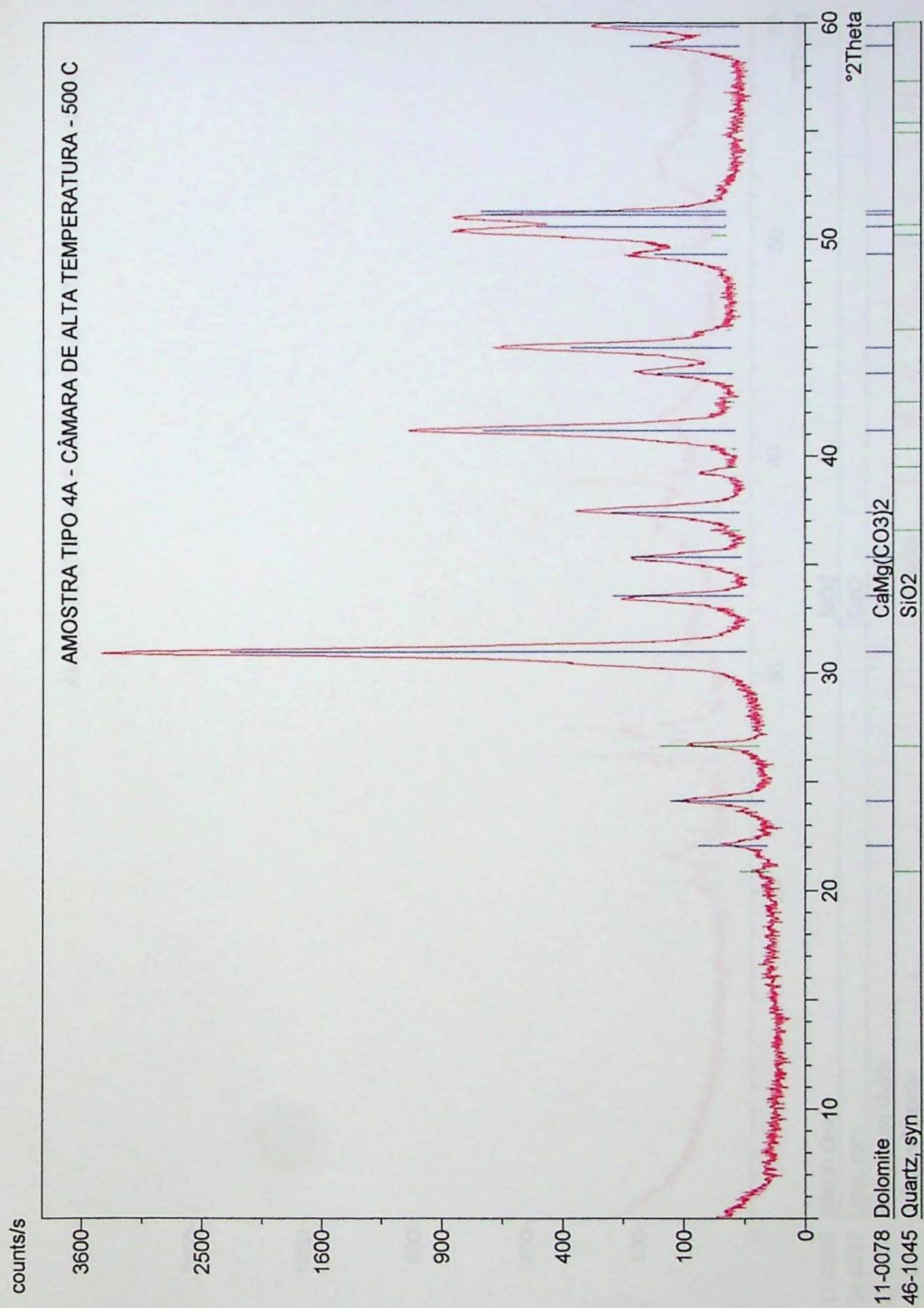
SiO_2

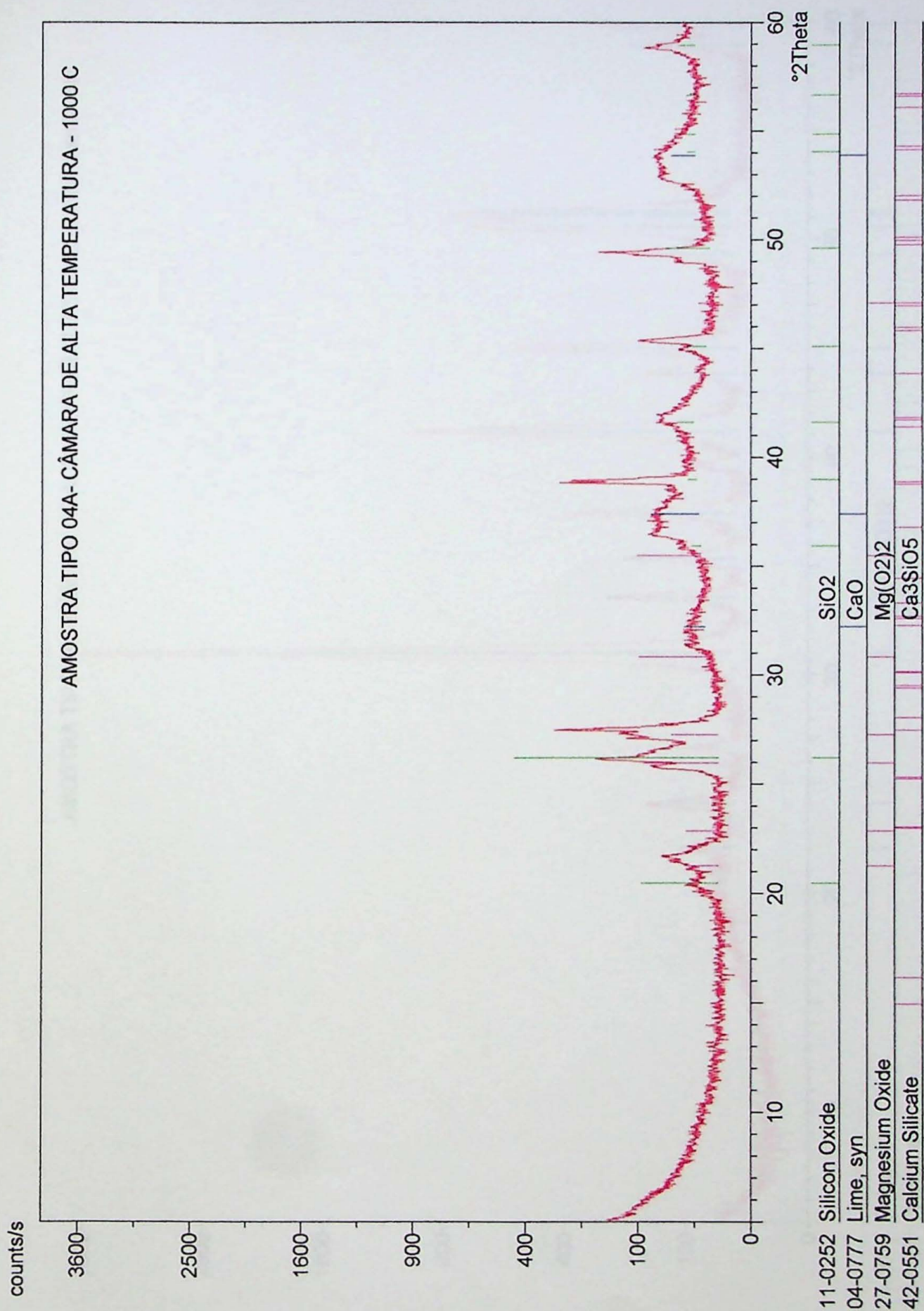
$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$

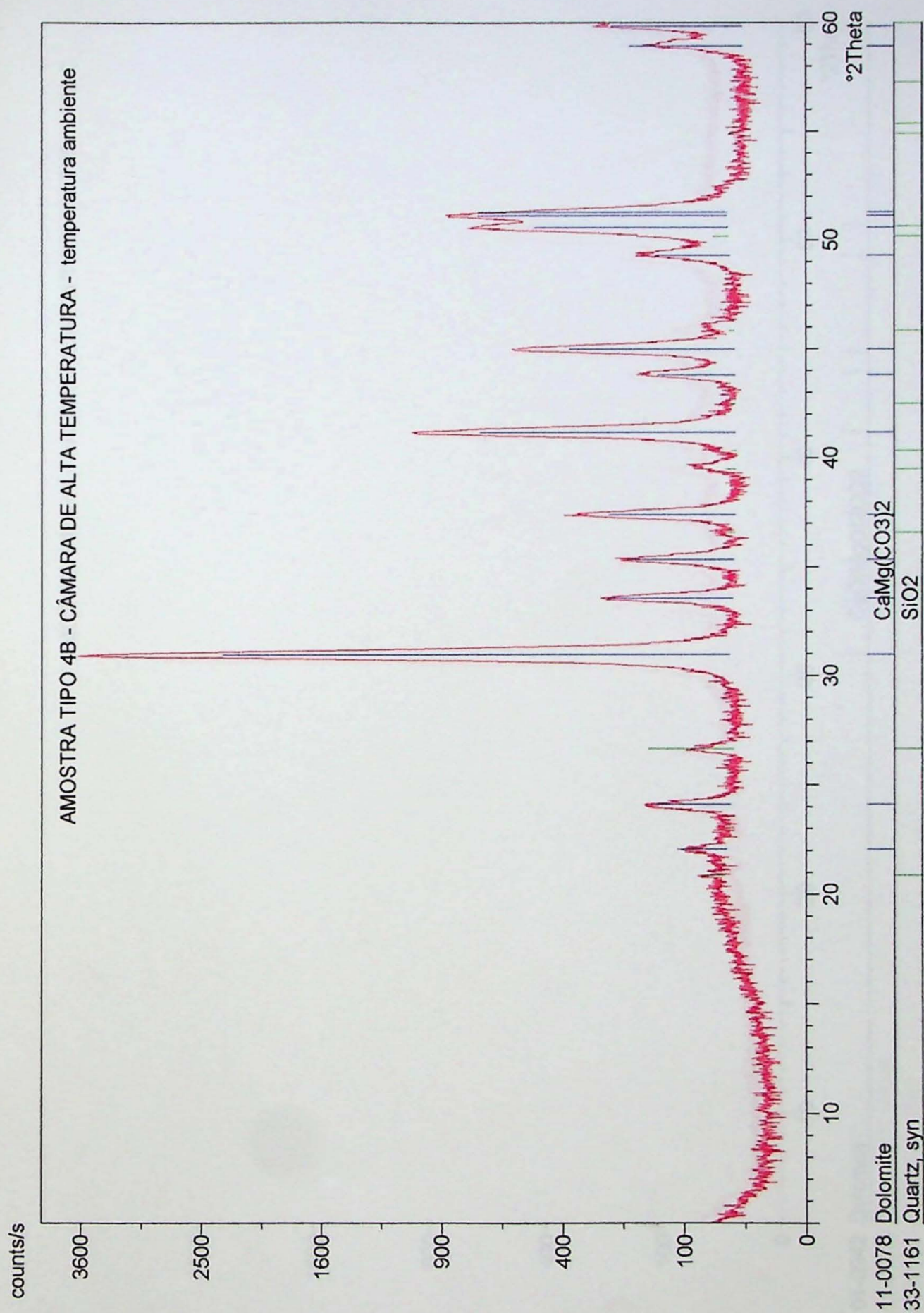
counts/s

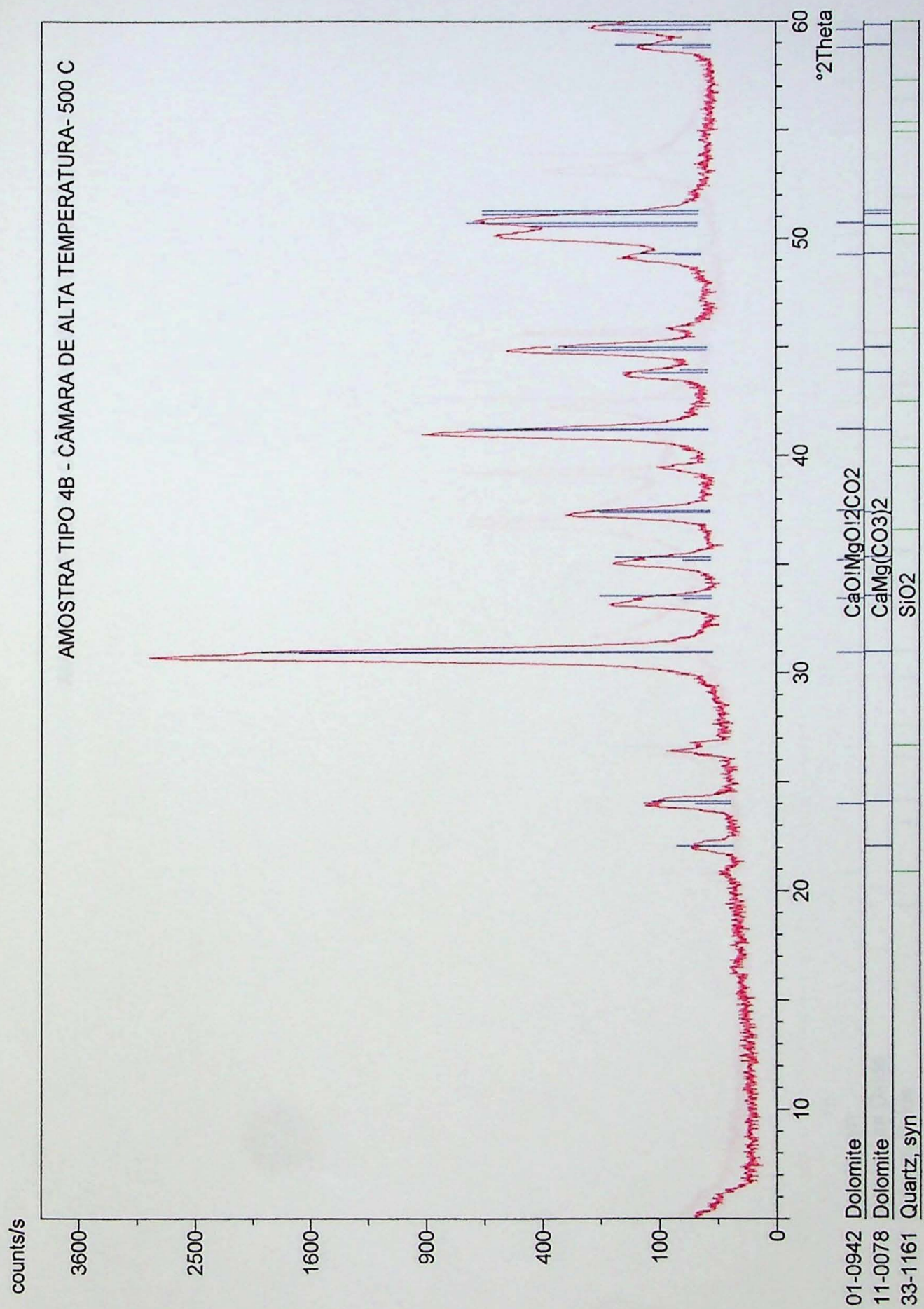


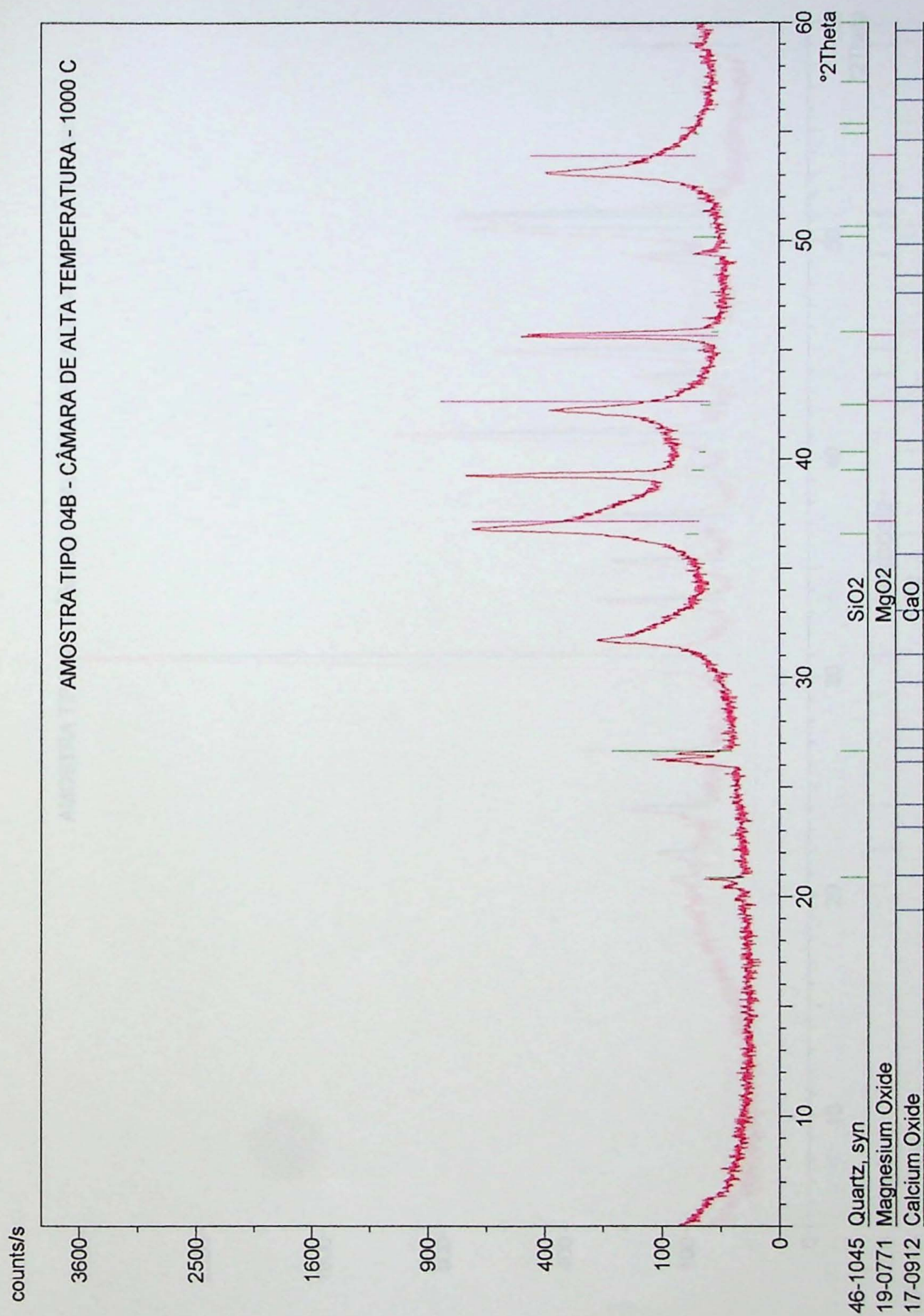


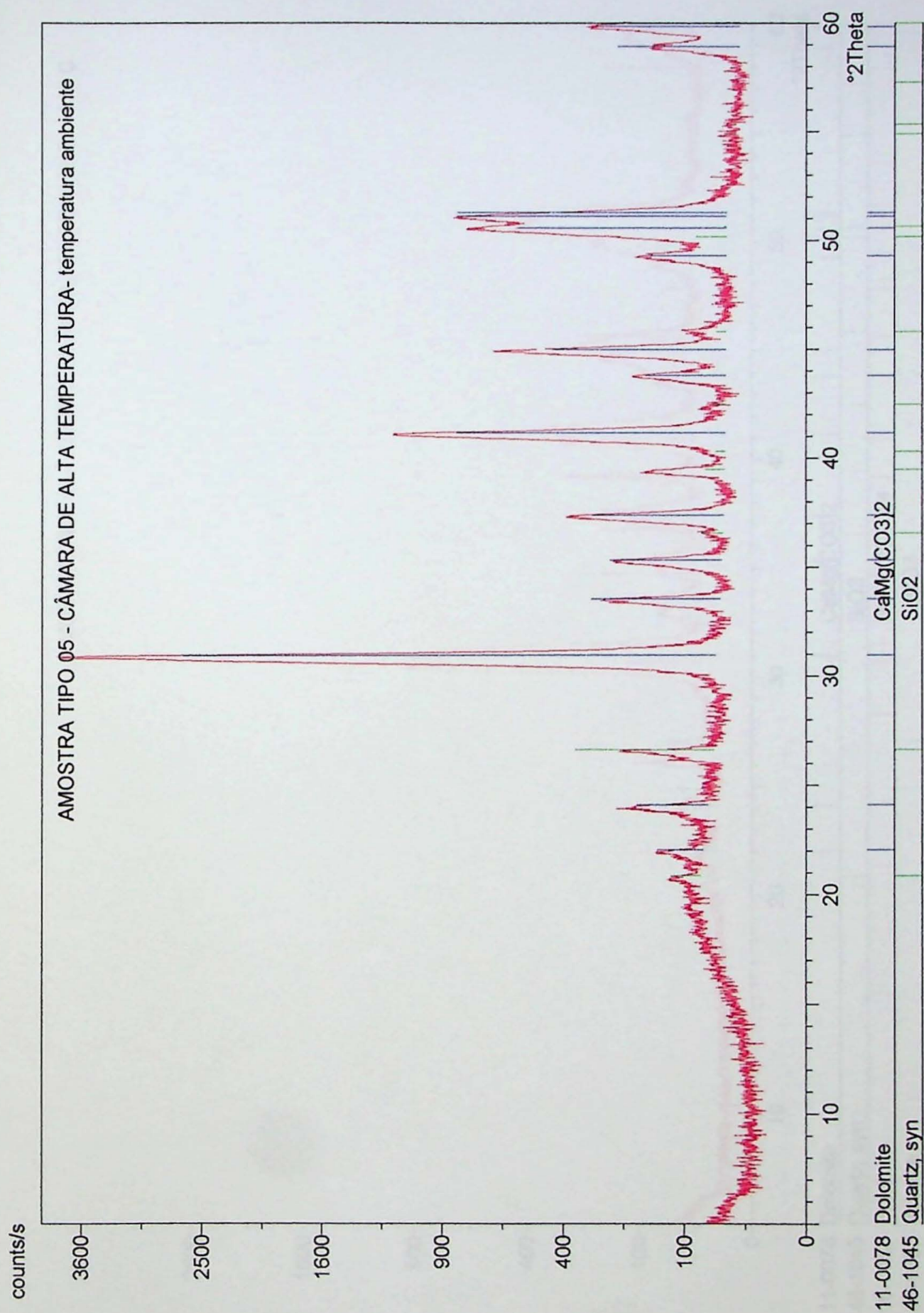


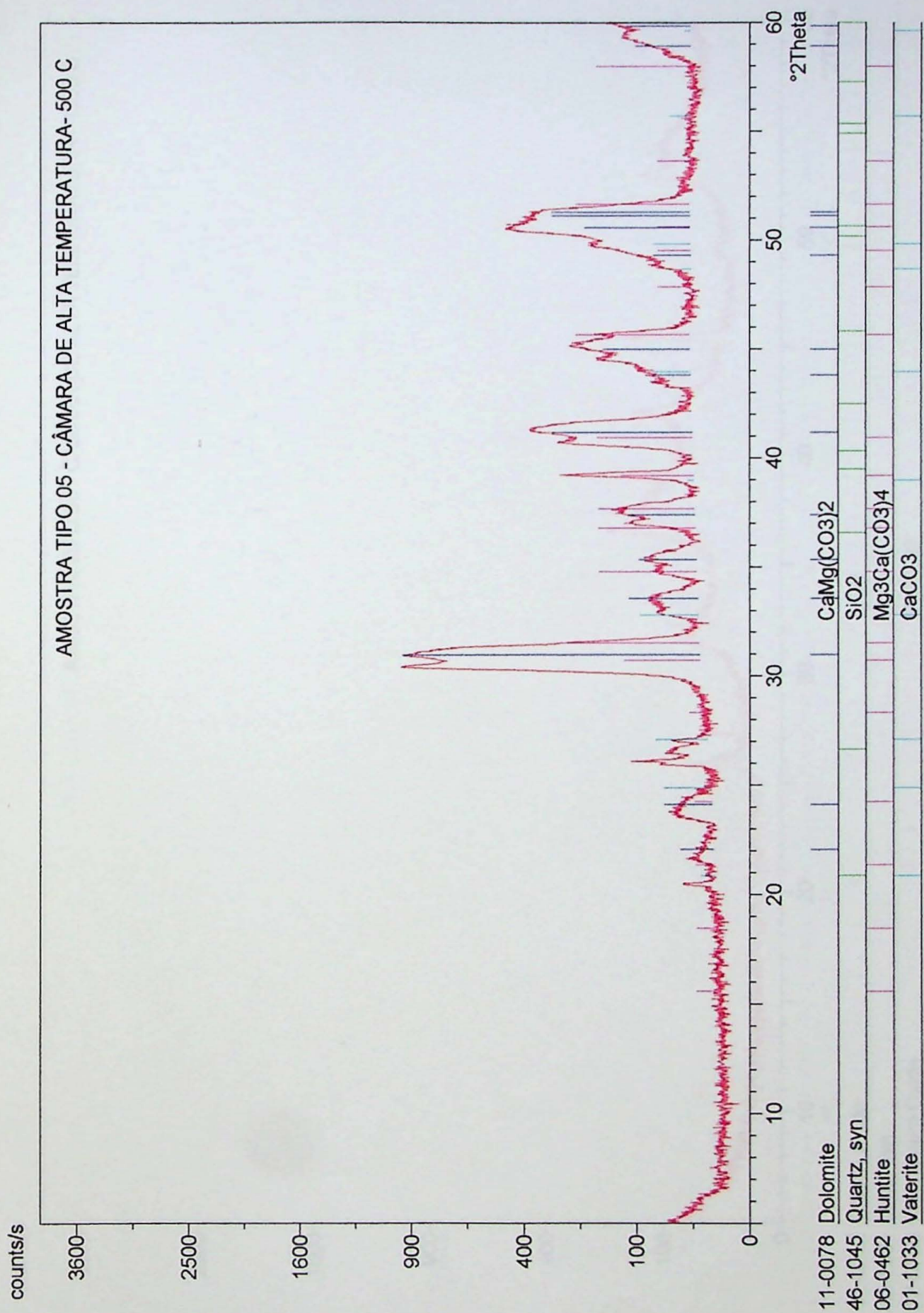


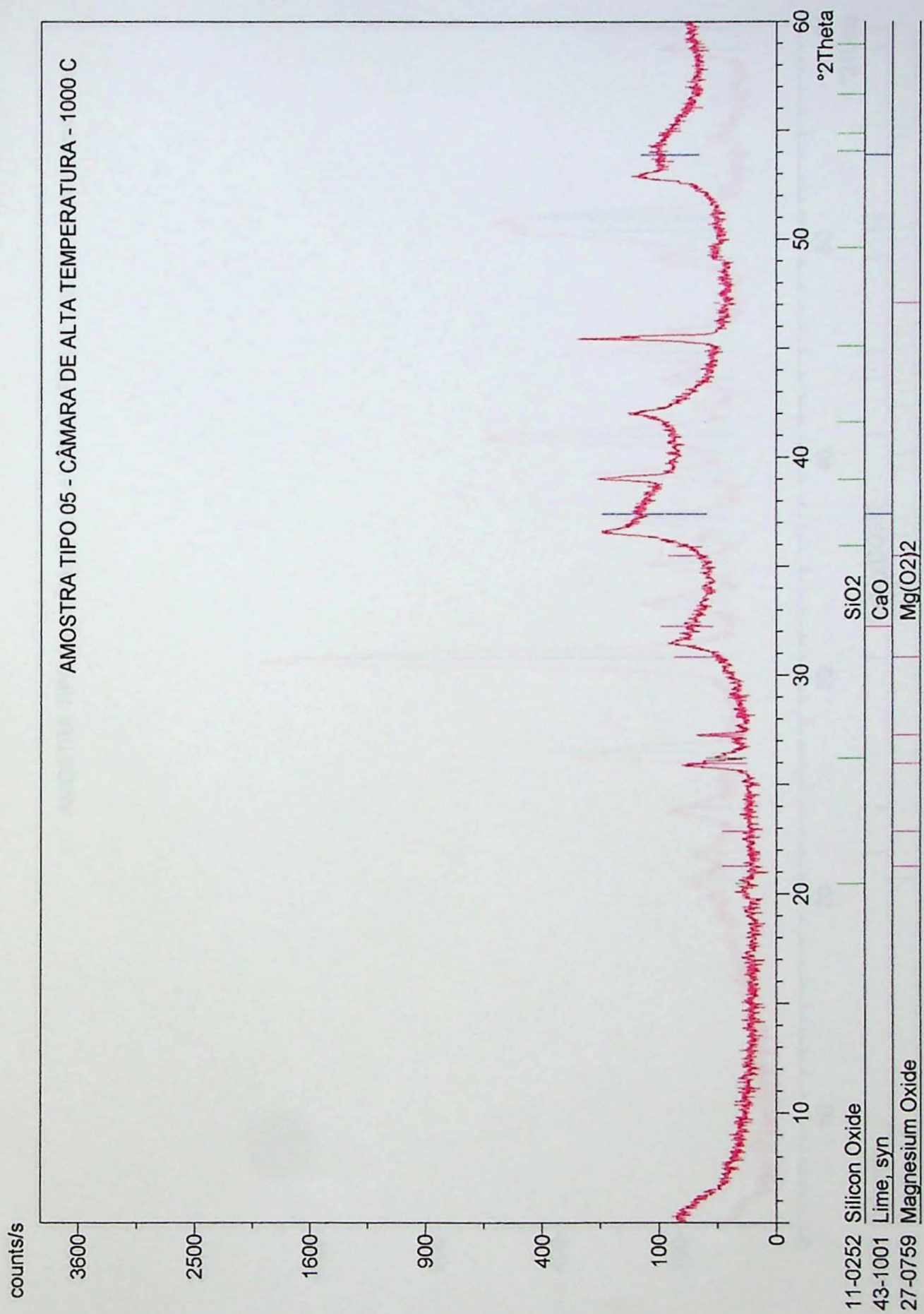


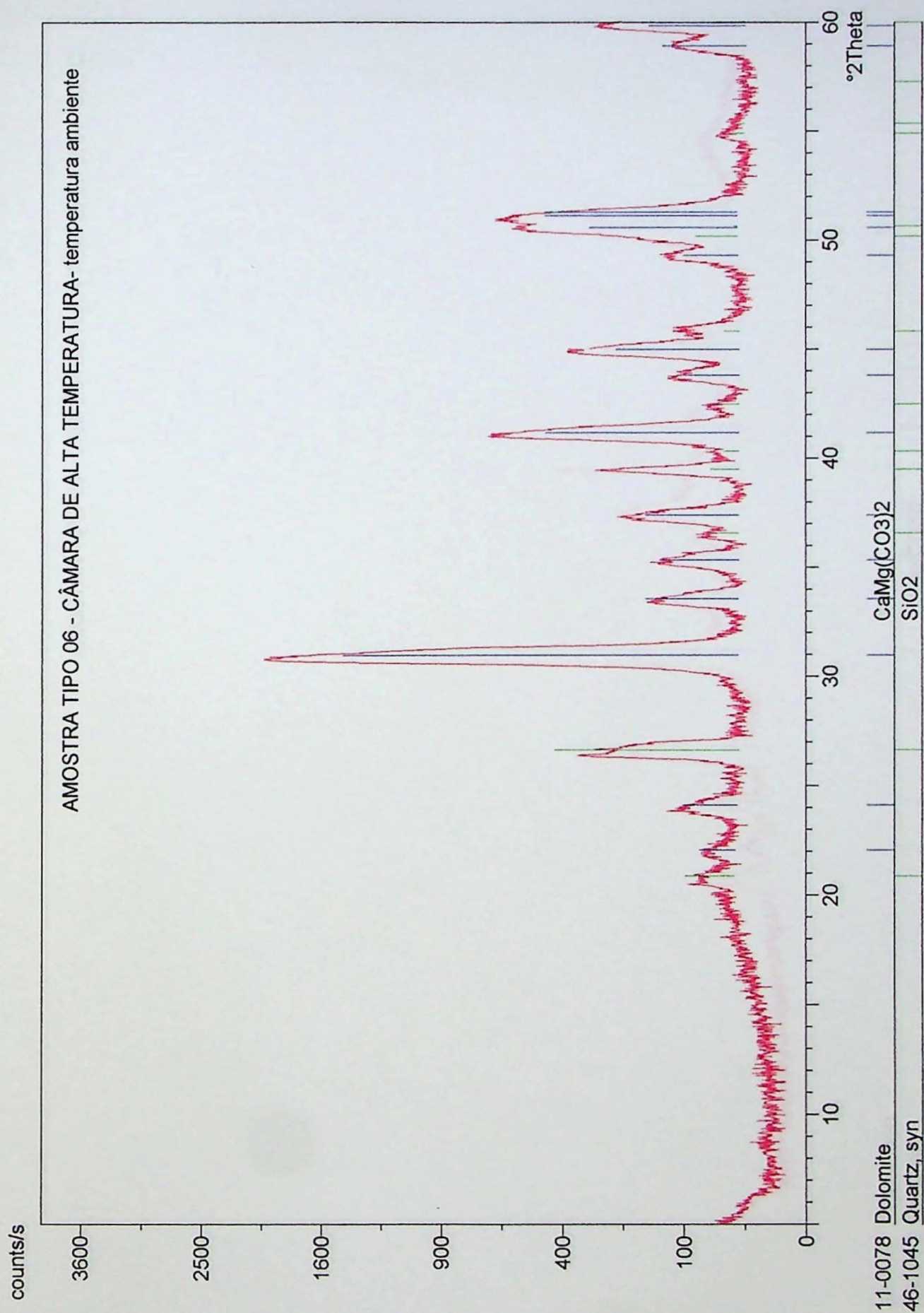


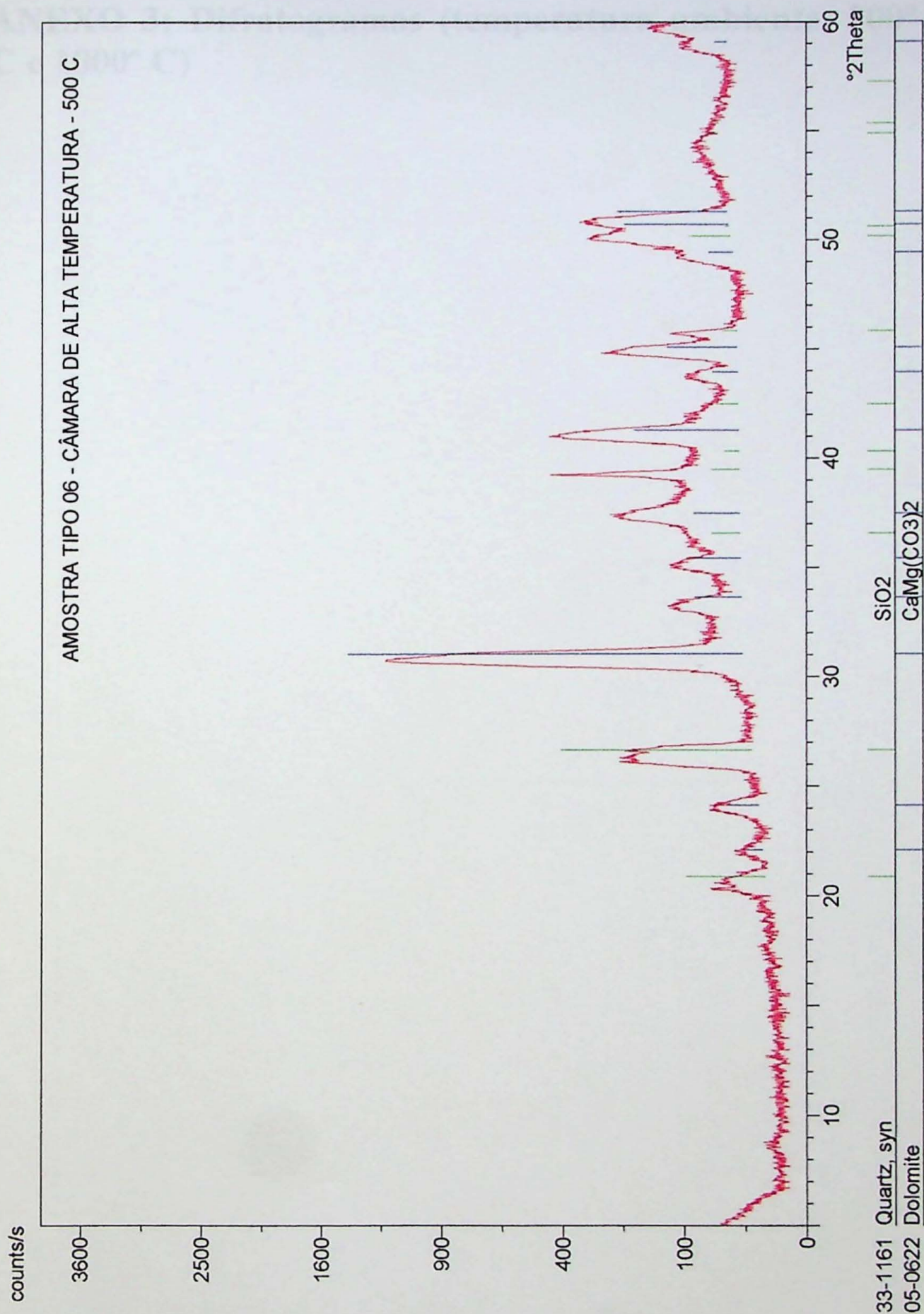












ANEXO 3: Difractogramas (temperatura ambiente, 500° C e 1000° C)

