

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização da matéria-prima (Grupo Itapucumí) e sua
queimabilidade para a produção de cimento Portland na
Industria Nacional del Cemento (Paraguai)**

Alberto Eulogio Arias Cáceres

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Boggiani

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização da matéria-prima (Grupo Itapucumí) e sua
queimabilidade para a produção de cimento Portland na Industria
Nacional del Cemento (Paraguai)**

ALBERTO EULOGIO ARIAS CÁCERES

Orientador: Prof. Dr. Paulo César Boggiani

Dissertação de Mestrado

Nº 793

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Paulo César Boggiani

Dr. Jorge Kazuo Yamamoto

Dr. Hélio Shimada

Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade

SÃO PAULO
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP
Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:
Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-
8/6658

Arias, Alberto

Caracterização da matéria-prima (Grupo Itapucumí)
e sua queimabilidade para a produção de cimento
Portland na Industria Nacional del Cemento
(Paraguai) / Alberto Arias; orientador Paulo César
Boggiani. -- São Paulo, 2018.

131 p. + Anexos

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-
Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) -
- Instituto de Geociências, Universidade de São
Paulo, 2018.

1. Rochas calcárias. 2. Clínquer Portland. 3.
Índice de Queimabilidade. 4. Farinhas. 5. Cimento
Portland. I. Boggiani, Paulo César, orient. II.
Título.

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulino e Alejandra, pelo amor e apoio incondicional, e a Deus por abençoar minha família.

AGRADECIMENTOS

A elaboração dessa dissertação de mestrado, foi possível graças à colaboração e ao apoio de diversas instituições e pessoas, às quais gostaria de expressar meus agradecimentos.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), por abrir as portas e permitir o acesso a suas instalações e ao corpo de docente e funcionários, que possibilitou meu desenvolvimento profissional e científico no Programa de Pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia.

À Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), por terem disponibilizado os laboratórios e os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho, com assistência de corpo técnico de alto nível, o que muito enriqueceu o presente trabalho.

Ao *Programa Nacional de Becas de Postgrados en el Exterior “Don Carlos Antonio López”* (BECAL), do governo paraguaio, se ao qual não teria tido a possibilidade de realizar o presente projeto de mestrado e que, com certeza, promoverá o desenvolvimento científico e tecnológico do Paraguai.

À *Industria Nacional del Cemento* (INC), instituição à qual encontro-me vinculado, por meio do presidente Eng. Jorge Méndez, por possibilitar a permissão para desenvolver o mestrado no Brasil.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), através do Projeto: “O sistema Terra, e a Evolução da vida durante o Neoproterozoico” - Proc. FAPESP 2016/06 1146, coordenado pelo Prof. Dr. Ricardo Trindade, que ajudou na assistência nos trabalhos de campo, preparação e análise das amostras em laboratórios.

Ao Prof. Dr. Paulo César Boggiani, orientador deste trabalho, que acreditou em mim, possibilitando a execução do projeto, pelas sugestões científicas e continua contribuição à minha formação profissional e que sempre me tratou como amigo, como também a sua família Ana Lúcia e Camila.

Ao MSc. Geol. Marcelo Pecchio, supervisor do laboratório de mineralogia da ABCP, pelo apoio total, amizade, e o valioso tempo destinado, o qual foi fundamental para o desenvolvimento dos testes na elaboração, análise, avaliação das farinhas, onde aprendi muito, e estou seguro que será essencial para meu desempenho nas atividades laborais no mundo cimenteiro. Os agradecimentos são extensivos também à equipe do laboratório de mineralogia, Patrícia e Janaina Candian, Silvio Pinheiro e Maurício M. L. Pires pela assistência profissional nos ensaios desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade, pela disponibilidade na orientação nos tratamentos de dados de difratometria de raios-X e método de Rietveld.

Ao Prof. Dr. Jorge Kazuo Yamamoto, pela amizade e ajuda na orientação na modelagem geológica da mina.

Ao Prof. Dr. André Negrão, pela confiança e apoio no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE).

Ao Prof. Dr. Lucas Warren, pela amizade e assistência com as amostras.

Aos meus amigos e companheiros de mestrado José Renato Silva de Oliveira e Leonardo Ceballos Jovem, pelo apoio e ajuda nos trabalhos de campo, a Laura Montenegro na preparação das amostras, como também aos demais amigos do Instituto de Geociências, que tive a oportunidade de conhecer durante o tempo que duro o meu estudo.

Aos técnicos do laboratório de seção de laminação Paulo Augusto e Renato, do Laboratório de Petrografia Sedimentar Jordana e Luciana, do Laboratório de Análise de Fluorescências de Raios-X José Paulo, da Seção de gráfica Henrique, e da Secretaria de Pós-graduação Alexandre e Katherine, como também aos demais funcionários do setor de segurança e limpeza do Instituto de Geociências.

A meus companheiros de trabalho da INC, que em certa medida, brindaram-me com seus apoios, mesmo à distância, Eng. Wilson Dioverti, Eng. Darío Acosta, Eng. Miguel Rolón, Eng. Miguel López, Lic. Claudia Vida, Eng. Gerardo Rosado, Lic. Adolfo Báez, Eng. Iván Villagra, Eng. Atilio Lugo, Eng. Domingo Benítez, e meu colega que partiu ao encontro com Deus durante minha ausência, o Lic. Felix C. Vázquez, que em paz descanse. Também ao companheiro Sr. Enrique Recalde, pela amizade e apoio nos trabalhos de campo, e ao pessoal do departamento de Minas Ramón Lucero e José Carlos Rodríguez e, técnicos do laboratório de raios-X.

A toda minha família, em especial aos meus pais Paulino e Alejandra, irmãos Mario e Gloria, e meu primo Fabio, por acompanhar e compreender o propósito dos meus sonhos e ideais, e pela ajuda incondicional.

A minha querida Alessandra, por estar a meu lado e compreender o que implica desenvolver um estudo de mestrado durante todo este tempo. Como também a seus pais Juan Esteban e Sandra.

A todos, meu muito obrigado.

*“Onde há um desejo, existe um caminho”
Albert Einstein (1922)*

RESUMO

Arias, A. 2018. Caracterização da matéria-prima (Grupo Itapucumí) e sua queimabilidade para a produção de cimento Portland na *Industria Nacional del Cemento* (Paraguai). Dissertação de Master of Science, Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, São Paulo, 131p.

O presente trabalho consiste na detalhada caracterização geológica da Mina de Vallemí no Paraguai, utilizada para fabricação de cimento Portland pela *Industria Nacional de Cemento* (INC), seguida da caracterização das matérias-primas, por petrografia e análises químicas e mineralógicas, e posteriores testes de queimabilidade de seis farinhas experimentais, elaboradas com misturas das matérias-primas disponíveis. As farinhas foram sinterizadas e avaliadas qualitativamente, por microscopia do clínquer, e quantificadas por difração de raios-X (DRX) e método de Rietveld. A geologia da mina consiste em metapelitos, por vezes em alternâncias rítmicas, com metacalcários (metarritmito) da Formação Vallemí, basal, sobrepostos por metacalcários puros, com intercalações de metadolomito, da Formação Camba Jhopo, ambas do Grupo Itapucumí (Ediacarano), dispostas em dobra isoclinal com flanco invertido (Faixa de Dobramentos Vallemí). Dada à diversidade litológica e complexidade tectônica, o estudo requereu mapeamento geológico detalhado (escala 1:2000), com coleta de amostras e análise química concomitante, no laboratório de qualidade da indústria, e atualização da topografia e modelagem 3D. Foram individualizados nove litotipos: 1) Litotipo Misto (*Itá jopara*); 2) Litotipo Ritmito Verde (*Itá hovyü*); 3) Litotipo Ritmito Vermelho (*Itá pytã*); 4) Litotipo Calcário Cinza (*Itá hungy*); 5) Litotipo Calcrete (*Itá manduvi sa'yju*); 6) Litotipo Dolomito (*Itá pytãngy*); 7) Litotipo Arenito Vermelho (*Itá atã pytã*); 8) Litotipo Lamprofiro (*Itá hũ*); 9) Litotipo Vulcânica Básica (*Itá kui sa'yju*), sendo os cinco primeiros apropriados para fabricação de cimento. O Litotipo Dolomito é apropriado se usado em misturas e os demais são materiais estéreis. Foram realizadas seis diferentes misturas de litotipos, além da normalmente empregada na indústria, utilizada como referência, com avaliação do índice de queimabilidade (IQ) nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). As farinhas D1, D3 e D4 foram classificados como fácil de queimar, e as demais, D2, D5b e D6b, com queimabilidade normal. Pode-se dizer que todas apresentam índices de queimabilidade compatíveis com os padrões exigidos para a produção de cimento Portland, destacando que a melhor mistura foi obtida com a farinha D4 (composta por Litotipo Ritmito Vermelho 83,07%, Litotipo Ritmito Verde 14,45% e mineral de ferro 1,48%), e a de menor desempenho a D5b (composta por Litotipo Calcrete 50,17%, Litotipo Misto 48,32% e mineral de ferro 1,52%), o que foi possível também corroborar na quantificação das fases do clínquer.

Palavras-chave: Rochas calcárias; Clínquer Portland, Farinhas, Cru, Índice de Queimabilidade; Cimento Portland;

ABSTRACT

Arias, A. 2018. *Characterization of the raw material (Itapucumí Group) and its burnability for the production of Portland cement in the Industria Nacional del Cemento (Paraguay). Thesis de Master of Science, Postgraduate Program in Mineral Resources and Hydrogeology. Institute of Geosciences - University of São Paulo, São Paulo, 131p.*

The present work deals with a detailed geological characterization of the Vallemí Mine in Paraguay, explored to manufacture of Portland cement by the National Cement Industry (INC), followed by the characterization of the raw materials, by petrography, chemical and mineralogical analyzes, and subsequent burnability tests of six experimental raw mixtures, prepared with mixtures of available raw materials. The flours were sintered and evaluated qualitatively by clinker microscopy and quantified by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld method. The geology of the mine includes metapelites, sometimes in rhythmic alternations, with metalimestone of the Vallemí Formation, basal, overlapped by pure metalimestone, with intercalation of metadolomite, of the Camba Jhopo Formation, both of the Itapucumí Group (Ediacaran), arranged in fold isoclinal with inverted flank (Vallemí Folding Belt). Due to the lithological diversity and tectonic complexity, the study required detailed geological mapping (scale 1: 2000), with sample collection and concomitant chemical analysis, in the industrial quality laboratory, and updating the topography and 3D modeling. Nine lithotypes were individualized: 1) Litotipo Misto (Itá jopara); 2) Litotipo Ritmito Verde (Itá hovyũ); 3) Litotipo Ritmito Vermelho (Itá pytã); 4) Litotipo Calcário Cinza (Itá hungy); 5) Litotipo Calcrete (Itá manduvi sa'yju); 6) Litotipo Dolomito (Itá pytãngy); 7) Litotipo Arenito Vermelho (Itá atã pytã); 8) Litotipo Lamprofiro (Itá hũ); 9) Litotipo Vulcânica Básica (Itá kui sa'yju), the first five suitable for manufacturing cement. Litotipo Dolomito is applicable if used in mixtures. The others lithotype are sterile materials. Six different mixtures of lithotypes were carried out, besides the one normally used in industry, used as reference, with evaluation of the burnability index (IQ) in the laboratories of the Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). Flours D1, D3 and D4 were classified as easy to burn, and the others, D2, D5b and D6b, with normal burning. It is possible to say that all of them have a comparable burnability index compatible with the standards required for Portland cement production, the best mixture was obtained with the raw mixture D4 (composed by Litotipo Ritmito Vermelho 83,07%, Litotipo Ritmito Verde 14,45% and iron ore 1,48%) and the D5b (composed by Litotipo Calcrete 50,17%, Litotipo Misto 48,32% and iron ore 1,52%) appear as the worst, which were corroborated in the quantification of clinker phases.

Keywords: Carbonate rock; Portland Clinker; Raw mixture; Burnability Index; Portland Cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Localização da área de estudo.....	3
Figura 2.1 - Mapa geológico Grupo Itapucumí.....	8
Figura 2.2 - Coluna litoestratigráfica integrada do Grupo Itapucumí subdividido nos domínios tectono-estratigráficos de faixa dobrada e cobertura Cratônica.....	9
Figura 3.1 - Esquema de fabricação de cimento Portland.....	15
Figura 3.2 - Reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer Portland.....	21
Figura 4.1 - Fluxograma do levantamento topográfico e aerofotogramétrico na mina INC.....	26
Figura 4.2 – Pontos base e de controles topográficos, sinalizados dentro da mina INC.....	27
Figura 4.3 - Pontos de levantamento geológico e amostragem dentro da mina INC.....	29
Figura 4.4 - Classificação de rochas siliciclásticas.....	31
Figura 4.5 - Classificação de rochas carbonáticas.....	32
Figura 4.6 - Fluxograma para a obtenção da composição química dos litotipos.....	33
Figura 4.7 - Fluxograma do processo para a dosagem e homogeneização das farinhas.....	35
Figura 5.1 - Coluna estratigráfica Grupo Itapucumí na Mina INC (Cotas 140 – 110).....	48
Figura 5.2 - Modelo geológico 3D da mina INC, localização espacial dos litotipos.....	49
Figura 5.3 - Mapa do Litotipo Misto na mina da INC.....	51
Figura 5.4 – Frente de lavra mina INC, dobramento do Litotipo Misto no morro Curuzú,.....	52
Figura 5.5 – Fechamento da dobra das camadas do Litotipo Misto, na cota 170 do morro Curuzú....	52
Figura 5.6 – Frente de lavra mina INC no morro Vallemí (setor sul). Exposição do Litotipo.....	53
Figura 5.7 - Coluna estratigráfica do Litotipo Misto.....	54
Figura 5.8 – Seção delgada da amostra VMI-16-31 Aa, de calcário intercalado a meta pelito verde, se encontra na base do Litotipo Misto.....	55
Figura 5.9 – Seção delgada da amostra VMI-16-35 Aa, meta <i>packstone</i> oolítico, posicionada na parte intermediária do Litotipo Misto.....	55
Figura 5.10 – Seção delgada da amostra VMI-16-37 Aa, meta <i>mudstone</i> cinza, se encontra no topo do Litotipo Misto.....	56
Figura 5.11 - Classificação do Litotipo Misto segundo Bissel e Chilingar (1967).....	58
Figura 5.12 –Intercalações rítmicas de metapelitos e metacalcários, no Litotipo Ritmito Verde.....	59
Figura 5.13 - Marcas de onda truncantes indicando o sentido do topo da camada, em metapelitos marrom (Meta ritmito pelitos/ <i>wackestone</i> com peloides).....	60
Figura 5.14 - Marcas de onda truncantes indicando o sentido do topo da camada, em metapelitos verde (meta ritmito pelitos/ <i>packstone</i> peloidal).....	60
Figura 5.15 – Frente de lavra no morro Vallemí, onde se observa o Litotipo Ritmito Verde.....	62
Figura 5.16 - Mapa do Litotipo Ritmito Verde na mina da INC.....	63
Figura 5.17 - Coluna estratigráfica Litotipo Ritmito Verde.....	64
Figura 5.18 – Seção delgada da amostra VMI-16-38 Bb1, Meta <i>Wackestone</i> com oólitos e intraclastos. Litotipo Ritmito Verde (base).....	65
Figura 5.19 – Seção delgada da amostra VMI-16-38 Cb2, Metapelito marrom, Litotipo Ritmito Verde (base).....	65
Figura 5.20 – Seção delgada da amostra VMI-16-39 Ba, meta <i>packstone</i> oolítico e intraclástico, Litotipo Ritmito Verde.....	66
Figura 5.21 – Seção delgada da amostra VMI-16-39 Da, meta pelito verde, Litotipo Ritmito Verde...	66
Figura 5.22 – Seção delgada da amostra VMI-16-41 Aa, meta <i>mudstone</i> preto, Litotipo Ritmito Verde.....	67
Figura 5.23 – Seção delgada da amostra VMI-16-42 Ba, meta <i>packstone</i> oolítico e intraclástico, Litotipo Ritmito Verde.....	67
Figura 5.24 - Classificação do Litotipo Ritmito Verde segundo Bissel e Chilingar (1967).....	69
Figura 5.25 - Camada de metapelito vermelho e verde, e meta <i>grainstone</i> oolítico, apresentando acamamento quase vertical, com uma leve inclinação em direção leste.....	71
Figura 5.26 - Exposição do Litotipo Ritmito Vermelho no morro Vallemí.....	72
Figura 5.27 - Mapa do Litotipo Ritmito Vermelho.....	73
Figura 5.28 - Coluna estratigráfica Litotipo Ritmito Vermelho.....	74
Figura 5.29 – Seção delgada da amostra VMI-16-43 Aa, meta <i>grainstone</i> oolítico, Litotipo Ritmito Vermelho (base).....	75
Figura 5.30 – Seção delgada da amostra VMI-16-44 Ba, metapelito (Argilito/Siltito), Litotipo Ritmito Vermelho.....	75
Figura 5.31 - Classificação do Litotipo Ritmito Vermelho segundo Bissel e Chilingar (1967).....	77
Figura 5.32 - Exposições dos Litotipos Calcário Cinza e Litotipo Dolomito na mina INC.....	78

Figura 5.33 - Mapa do Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito.....	79
Figura 5.34 – Seção delgada da amostra VMI-16-45 Aa, meta <i>grainstone</i> oolítico, Litotipo Calcário Cinza (base).....	82
Figura 5.35 – Seção delgada da amostra VMI-16-45 Ba, meta <i>grainstone</i> oolítico e intraclástico, Litotipo Calcário Cinza).....	82
Figura 5.36 - Meta <i>grainstone</i> que apresenta macroscopicamente clastos de calcários.....	83
Figura 5.37 - Zona dolomitizada no morro Curuzú.....	83
Figura 5.38 - Zona dolomitizada amostradas no morro Vallemí, cota 110-120, mina INC.....	84
Figura 5.39 – Seção delgada da amostra VMI-16-49 Da, que corresponde a um dolomito com textura não planar, anhedral.....	85
Figura 5.40 – Seção delgada da amostra VMI-16-49 Ja, que corresponde a um dolomito com textura planar, euhedral.....	85
Figura 5.41 - Exposições do Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito intercalado (morro Vallemí).....	86
Figura 5.42 – Seção delgada da amostra VMI-16-51 Ba, meta <i>grainstone</i> oolítico.....	86
Figura 5.43 – Seção delgada da amostra VMI-16-53 Aa, meta <i>grainstone</i> oolítico.....	87
Figura 5.44 – Seção delgada da amostra VMI-16-54 Aa, meta <i>Mudstone</i>	87
Figura 5.45 - Classificação do Litotipo Calcário Cinza segundo Bissel e Chilingar (1967).....	89
Figura 5.46 - Classificação do Litotipo Dolomito segundo Bissel e Chilingar (1967).....	89
Figura 5.47 – Vista aérea do Litotipo Calcrete, zona de extração atual.....	91
Figura 5.48 - Frente de lavra do Litotipo Calcrete.....	91
Figura 5.49 - Mapa do Litotipo Calcrete.....	92
Figura 5.50 - Litotipo Calcrete onde se observa clastos com tamanhos de seixos e blocos.....	93
Figura 5.51 - Litotipo Calcrete. Clastos de tamanhos A- Blocos; B- Seixos.....	93
Figura 5.52 - Classificação do Litotipo Calcrete segundo Bissel e Chilingar (1967).....	94
Figura 6.1 - Porcentagem retida na peneira #170 dos litotipos moídos.....	97
Figura 6.2 - Fator de Saturação (FSC) dos litotipos.....	99
Figura 6.3 - Combinações entre matérias-primas com alto e baixo FSC, para a preparação das farinhas experimentais.....	100
Figura 6.4 - Dosagens das farinhas experimentais.....	102
Figura 6.5 –Peneiramento das farinhas, porcentagem retida nas peneiras.....	105
Figura 6.6 - Teores de CaO livre nas diferentes temperaturas.....	106
Figura 6.7 - Índice de queimabilidade (IQ) das farinhas.....	107
Figura 6.8 - Módulos dos clínqueres experimentais (FSC, MS e MA).....	108
Figura 6.9 – Fotomicrografia do clínquer D1, no qual se observam cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondados distribuídos em zonas irregulares, fase intersticial (F) com grau de cristalização vítrea, cal livre (C) dispersas ou em zonas. Poros (P) dispersos.....	110
Figura 6.10 - Fotomicrografia do clínquer D2, onde se mostram cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondados/início de digitação, cal livre (C) dispersassem em pequena zona. Poros (P) e fase intersticial (F).....	110
Figura 6.11 - Fotomicrografia do clínquer D3, mostra cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondados em zonas, cal livre (C) em zonas. Poros (P) e fase intersticial (F).....	111
Figura 6.12 - Fotomicrografia do clínquer D5b, na qual se observa cristais de alita (A) idiomórfico/sub-idiomórfico, cristais de belita (B) com início de digitação, fase intersticial (F), cal livre (C), poros (P).....	111
Figura 6.13 - Fotomicrografia do clínquer D6b, mostra cristais de alita (A) idiomórfico/sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondado, fase intersticial (F), cal livre (C) e poros (P).....	112
Figura 6.14 - Fotomicrografia do clínquer INC, na qual se observa cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondado/início de digitação com distribuição zona irregular, fase intersticial (F), cal livre (C), e poros (P).....	112
Figura 6.15 - Diagrama de Rietveld do clínquer D4, difratograma experimental.....	113
Figura 6.16 – Teores de compostos dos clínqueres experimentais, obtida por difração de raios-X (DRX) através do método de Rietveld (% em peso).....	115
Figura 7.1 - Índice de Queimabilidade (IQ) vs. Fator de Saturação de Cal (FSC).....	118
Figura 7.2 – Estimativa do Índice de Queimabilidade (IQ) em função do FSC.....	119
Figura 7.3 - Fotomicrografia do clínquer D4, mostra cristais de alita (A) idiomórfico, cal livre (C), poros (P) e fase intersticial (F).....	120
Figura 7.4 - Silicatos cálcicos no clínqueres experimentais.....	122
Figura 7.5 - Relação alita/belita (C ₃ S/C ₂ S) dos clínqueres experimentais.....	122
Figura 7.6 - Distribuição da fase intersticial no clínqueres experimentais.....	123
Figura 7.7 - Relação de C ₃ A/C ₄ AF no clínqueres experimentais.....	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais reações que ocorrem no forno durante o processo de sinterização do clínquer.	16
Tabela 3.3 - Mineralogia do clínquer Portland	20
Tabela 4.1 - Coordenadas dos pontos de controles topográficos.	26
Tabela 4.2 - Classificação qualitativa das matérias-primas da INC.	30
Tabela 4.3 - Classificação de calcários e dolomitos com base razão Ca/Mg.	30
Tabela 4.4 – Parâmetros de dosagem das farinhas experimentais projetadas.	36
Tabela 4.5 – Classificação da queimabilidade da farinha.	40
Tabela 4.6 - Reagentes utilizados na identificação de fases e feições ao microscópio ótico.	43
Tabela 4.7 - Condições instrumentais de coleta dos difratogramas.	43
Tabela 4.8 - Compostos utilizados no refinamento.	44
Tabela 5.1 - Composição química do Litotipo Misto.	57
Tabela 5.2 - Caracterização mineralógica do Litotipo Misto por difratometria de raios-X (DRX).	58
Tabela 5.3 - Composição química do Litotipo Ritmito Verde.	68
Tabela 5.4 - Caracterização mineralógica do Litotipo Ritmito Verde por difratometria de raios-X (DRX).	70
Tabela 5.5 - Composição química do Litotipo Ritmito Vermelho.	76
Tabela 5.6 - Caracterização mineralógica do Litotipo Ritmito Vermelho por difratometria de raios-X (DRX).	77
Tabela 5.7 - Coluna estratigráfica Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito.	81
Tabela 5.8 - Composição química do Litotipo Calcário Cinza.	88
Tabela 5.9 - Caracterização mineralógica do Litotipo Calcário Cinza por difratometria de raios-X (DRX).	90
Tabela 5.10 - Composição química do Litotipo Calcrete.	94
Tabela 5.11 - Caracterização mineralógica do Litotipo Calcrete por difratometria de raios-X (DRX).	95
Tabela 6.1 - Composição química teórica dos litotipos.	96
Tabela 6.2 - Determinação de finura dos litotipos.	97
Tabela 6.3 – Resultado da análise química quantitativa dos litotipos da mina INC.	98
Tabela 6.4 - Resultado da análise química semi-quantitativa dos litotipos.	98
Tabela 6.5 - Composição química do Mineral de Ferro.	100
Tabela 6.6 - Denominação das farinhas experimentais e as combinações dos litotipos.	100
Tabela 6.7 - Proporção de dosagens para a conformação das farinhas experimentais.	101
Tabela 6.8 – Composição das farinhas projetadas.	101
Tabela 6.9 - Análise química e módulos das farinhas.	103
Tabela 6.10 - Comparação entre as farinhas projetadas e as analisadas.	104
Tabela 6.11 – Resultados de peneiramentos das farinhas (malhas #120, #170 e #200).	104
Tabela 6.12 - Índice de queimabilidade (IQ) e classificação das farinhas experimentais e industrial.	106
Tabela 6.13 - Composição química dos clínqueres experimentais.	107
Tabela 6.14 - Descrição qualitativa das características morfológicas das fases principais dos clínqueres experimentais.	109
Tabela 6.15 - Quantificação de compostos do clínquer obtida por difração de raios-X através do método de Rietveld (% em peso).	114
Tabela 7.1 - Fator de Saturação de Cal (FSC) vs Índice de Queimabilidade (IQ) estimados.	120
Tabela 7.2 - Proporção de silicatos cálcicos nos clínqueres experimentais.	121
Tabela 7.3 - Fase intersticial no clínqueres experimentais.	123

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Localização da área de estudo.	2
1.2	Objetivos	2
2	Evolução dos conhecimentos - Grupo Itapucumí	4
2.1	Grupo Itapucumí	4
2.2	Geologia Regional.....	6
2.3	Litoestratigrafia.....	9
2.3.1	Formação Vallemí.....	10
2.3.2	Formação Camba Jhopo	10
2.3.3	Formação Tagatiyá Guazú	11
2.3.4	Formação Cerro Curuzú	13
3	Adptidão à clinquerização da farinha	14
3.1	Fabricação de cimento Portland.....	14
3.2	Fatores que influem na aptidão à clinquerização de uma farinha	16
3.2.1	Fator de Saturação de Cal (FSC)	17
3.2.2	Módulo de Sílica (MS)	18
3.2.3	Módulo de Alumínio (MA)	19
3.3	Composto principais do clínquer Portland.....	19
3.4	Quantificação das fases do clínquer Portland	21
3.4.1	Cálculo Potencial de Bogue.....	22
3.4.2	Microscopia Óptica	23
3.4.3	Análise quantitativa por difração de raios-X e método de Rietveld.....	23
4	Materiais e Métodos	25
4.1	Revisão Bibliográfica.....	25
4.2	Levantamento topográfico e aerofotogramétrico	25
4.3	Levantamento geológico	28
4.4	Caracterização Geoquímica	30
4.5	Caracterização Petrográfica	31
4.6	Preparação das amostras dos litotipos	32
4.7	Análise química e mineralógica dos litotipos.....	34
4.8	Estudo de dosagem e homogeneização das farinhas experimentais	35
4.9	Análise química das farinhas experimentais e industrial	37
4.9.1	Determinação da perda ao fogo (PF) das farinhas.....	37
4.9.2	Preparação das pastilhas fundidas das farinhas	38
4.9.3	Análise química semi-quantitativa das farinhas.....	38

4.10	Determinação do Índice de Queimabilidade	39
4.10.1	Preparação dos <i>pellets</i> das farinhas	40
4.10.2	Calcinação dos <i>pellets</i>	41
4.10.3	Clínqueres experimentais para microscopia ótica	41
4.10.4	Moagem dos clínqueres experimentais	41
4.10.5	Determinação do teor de cal livre residual	42
4.11	Microscopia óptica do clínquer.....	42
4.12	Difratometria de raios-X (DRX) e Método de Rietveld	43
5	Caracterização geológica das matérias-primas	46
5.1	Litotipo Misto (<i>Itá Jopara</i>).....	50
5.2	Litotipo Ritmito Verde (<i>Itá hovyū</i>)	59
5.3	Litotipo Ritmito Vermelho (<i>Itá pytã</i>)	70
5.4	Litotipo Calcário Cinza (<i>Itá hungy</i>) e Litotipo Dolomito (<i>Itá pytãngy</i>).....	78
5.5	Litotipo Calcrete (<i>Itá manduvi sa'yju</i>)	90
6	Aptidão à clinquerização	96
6.1	Amostras	96
6.2	Dosificação e homogeneização das farinhas experimentais.....	99
6.3	Análise química das farinhas	102
6.4	Determinação da granulometria das farinhas.....	104
6.5	Determinação do índice de queimabilidade (IQ) das farinhas.....	105
6.6	Análise química dos clínqueres experimentais	107
6.7	Microscopia óptica dos clínqueres experimentais	108
6.8	Quantificação das fases principais dos clínqueres pelo método de difração de raios-X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld	113
7	Discussão.....	116
8	Conclusões	126
9	Referências Bibliográficas.....	128

Anexo

Anexo 1 – Resultados químicos das amostras coletadas em campo. Fluorescências de raios-X, laboratório da INC.

Anexo 2 – Agrupamento dos litotipos, cálculo da média ponderada, composição química.

Anexo 3 – Resultados de análise química dos litotipos Arenito Vermelho, Lamprófiro e Vulcânica Básica.

Anexo 4 – Listado de lâminas delgadas.

Anexo 5 – Mapa de Litotipos da Mina INC. Escala 1:2000.

Anexo 6 – Modelo geológico 3D da Mina INC, com dados de dosagens e Índice de Queimabilidade (IQ) das farinhas experimentais.

Anexo 7 – Diagrama de Rietveld dos clínqueres, difratograma experimental.

1 INTRODUÇÃO

A presente dissertação de mestrado tem por objetivo o estudo de metacalcários e metapelitos do Grupo Itapucumí (Ediacarano), estas rochas são empregadas como matérias-primas para a fabricação de cimento Portland na *Industria Nacional del Cemento* (INC), localizada na região de Porto Vallemí, norte da região Oriental do Paraguai (Figura 1.1).

Apesar das atividades de lavra e fabricação de cimento serem antigas na área de estudo, iniciadas por volta de 1949, nunca havia sido realizada caracterização mais detalhada das matérias-primas no âmbito da petrografia sedimentar e análises mineralógica e química de outros elementos, além dos requeridos para fabricação de cimento, como também avaliações de queimabilidade das farinhas.

A fim de suprir essa carência, foi realizado detalhado mapeamento da mina da INC, com subdivisão dos principais litotipos a serem empregados. Amostras foram coletadas para análises petrográficas, mineralógica e químicas, seguidas da avaliação das possibilidades de utilização dos litotipos identificados como matéria-prima para fabricação de clínquer Portland e identificação, por meio de sua queimabilidade, quais seriam as melhores misturas em comparação com a farinha industrial atualmente empregada.

Para identificação dos litotipos, procurou-se empregar nomes que possam ser utilizados pelos funcionários da mina e da fábrica, por esse motivo, optou-se pelo emprego de nomes em Guarani, língua oficial no Paraguai, mais usada entre os locais. Procurou-se também uma melhor classificação química para os calcários, além da petrográfica (DUNHAM, 1962), motivo pelo qual optou-se pelo uso da de Bissel e Chilingar (1967), juntamente com a de Asland (1985), sendo essa segunda a empregada nos estudos originais da mina de Vallemí.

O requerimento anual de matéria-prima na INC é de 1.075.800 t para a produção atual de 660.000 t de clínquer por ano, sendo que praticamente se aproveita todo material disponível na jazida, sem geração de material estéril.

A partir desse estudo, com individualização e caracterização dos litotipos empregados e testes de queimabilidades, a continuidade dos trabalhos de lavra será melhor direcionada e planejada na mina em questão, o que levará à otimização da matérias-primas e melhoria da qualidade final do cimento produzido.

1.1 Localização da área de estudo.

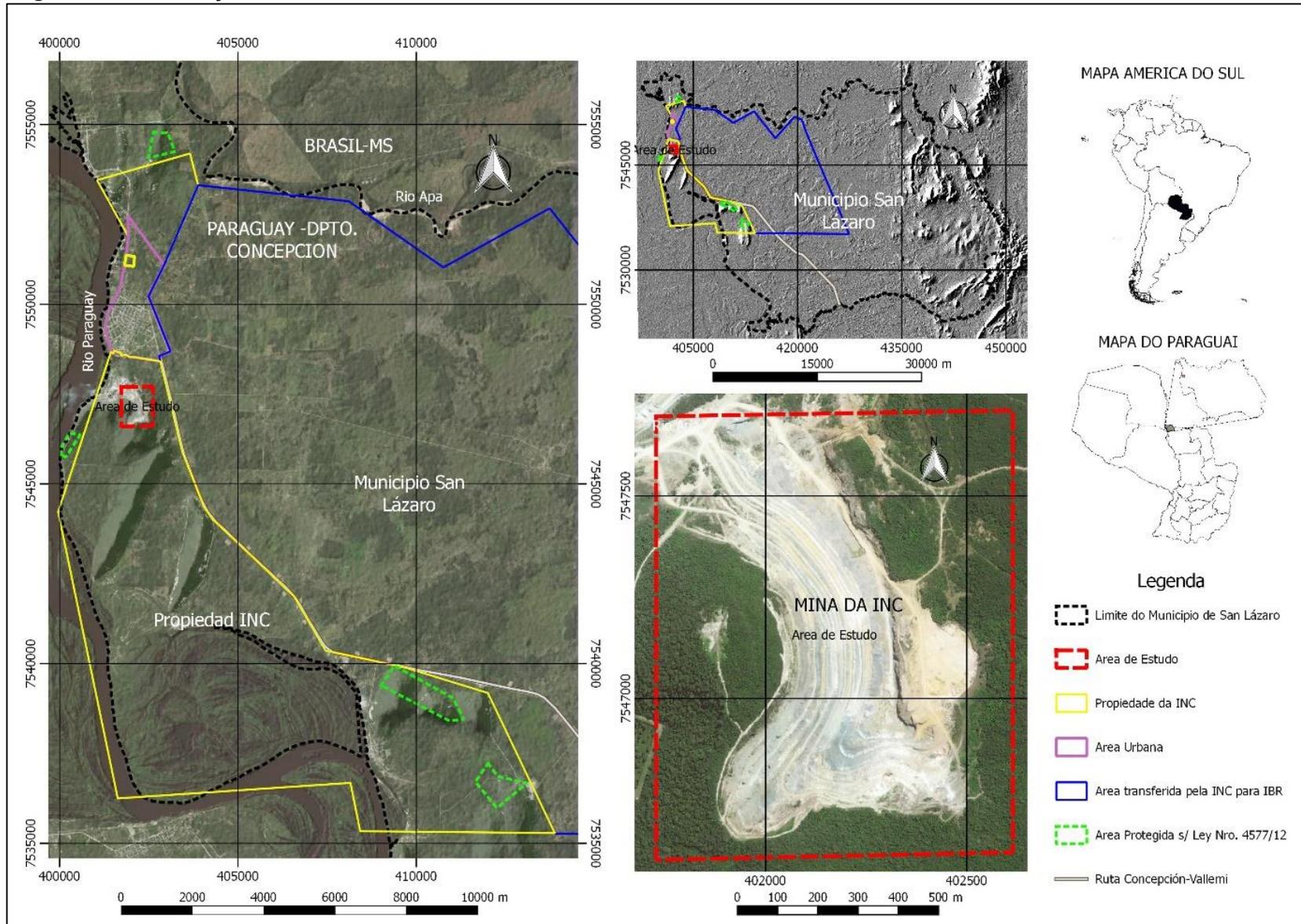
A área de estudo localiza-se no município de San Lázaro, ao sul da cidade de Vallemí, no Departamento de Concepción, Paraguai, especificamente na mina da *Industria Nacional del Cemento* (INC), situada na encosta leste do morro Cerro Curuzú e ao norte do morro Vallemí (Figura 1.1), a 700 metros da planta produtora de clínquer.

1.2 Objetivos

Com base em levantamento de campo de detalhe, com coleta de amostras na mina da *Industria Nacional del Cemento* (INC), e posterior trabalho em laboratório, foi desenvolvido o estudo das matérias-primas empregadas para a fabricação de cimento Portland em Porto Vallemí (Paraguai), com os seguintes objetivos:

- a) caracterização dos principais litotipos a serem utilizados como matérias-primas na fabricação de cimento Portland, através de petrografia, análises químicas e mineralógicas;
- b) mapeamento geológico e delimitação dos litotipos;
- c) avaliação das possibilidades de utilização dos litotipos identificados como matéria-prima para fabricação de clínquer Portland;
- d) identificação por meio da avaliação de sua queimabilidade de quais seriam as melhores misturas em comparação com a farinha industrial atualmente empregada.

Figura 1.1 - Localização da área de estudo.



Fonte: Própria.

2 EVOLUÇÃO DOS CONHECIMENTOS - GRUPO ITAPUCUMÍ

2.1 Grupo Itapucumí

As rochas da região de Itapucumí foram descritas pela primeira vez na década de 1940, através do primeiro reconhecimento geológico regional da porção oriental do Paraguai, realizado por Boettner (1947).

A proposição formal, do nome Itapucumí, foi feita por Harrington (1950), e descrição mais pormenorizada por Eckel (1959), com interpretações paleoambientais, através do trabalho clássico *Geology and Mineral Resources of Paraguay – A Reconnaissance*.

Putzer (1962), em seu trabalho intitulado *Geologie Von Paraguay*, apresenta detalhes da complexa geologia estrutural da área, também com interpretações paleoambientais, e correlações com o Grupo Corumbá, posteriormente aventadas também por Almeida (1965). Este autor questiona a idade ordoviciana atribuída por Harrington (1950) e propõe idade pré-cambriana ou pré-cambriana superior.

Devido à extensão, espessura consideráveis e características estratigráficas regionais, os autores envolvidos nos estudos conduzidos pelo Projeto da Bacia de Prata (OEA 1975) propuseram, pela primeira vez, a subdivisão formal e à categoria de grupo isso for posteriormente formalizado por Wiens (1986), que propôs os nomes das formações Vallemí, para as unidades terrígenas na base, e Camba Jhopo de afinidades carbonáticas, no topo.

Na década de 1980, as camadas calcárias do Grupo Itapucumí foram estudadas principalmente visando ao potencial exploratório para a indústria cimenteira do Paraguai, cujos resultados, inclusive com sondagens, encontram-se apenas na forma de relatórios internos (ASLAND, 1985; SPINZI, 1987).

Orué (1996), em levantamento realizado nas proximidades da cidade de Vallemí, confirma a subdivisão litoestratigráfica do Grupo Itapucumí nas formações Vallemí e Camba Jhopo anteriormente definidas (OEA 1975; WIENS, 1986).

Boggiani (1998), em sua tese de doutoramento, apresenta levantamentos de seções estratigráficas nas exposições do Grupo Itapucumí na mina de calcário em Vallemí, com interpretações paleoambientais e investigações de isótopos de C, O e Sr, em complementação a estudos de Kawashira (1996). Em seu trabalho nota a

presença de dobras isoclinais com vergência contrária à da Faixa Paraguai Sul no Brasil, com a proposição, posterior, de uma provável nova faixa de dobramento para a área (CAMPANHA et al., 2010), além de comprovar, com base em estruturas sedimentares, a posição invertida do flanco da dobra exposto na mina.

Boggiani & Gaucher (2004) mencionaram a presença do fóssil-guia do gênero *Cloudina* em calcissiltitos pertencentes a exposições calcárias nas proximidades da Estância Bello Horizonte (norte da Colônia San Alfredo). Esta nova descoberta possibilitou atribuir com segurança idade Ediacarana (GRANT, 1990; GROTZINGER et al., 1995; AMTHOR et al., 2003) para parte da unidade em questão, e confirmar a proposta de idade neoproterozoica anteriormente sugerida por Boggiani (1998). Devido à localização equidistante entre os afloramentos do Grupo Itapucumí e os grupos Corumbá e Arroyo Del Soldado, Gaucher, et al. (2003) e Boggiani e Gaucher (2004) propuseram que a sedimentação destas unidades teria ocorrido de maneira sincrônica em uma extensa plataforma carbonática desenvolvida na margem leste do Crátons da Amazônia e do Bloco do Rio de La Plata.

Oliveira (2004) apresenta dados quimioestratigráficos e geocronológicos de amostras provenientes da mina principal de Vallemí, nas quais obteve idades pela isócrona Rb/Sr em torno de 520 Ma, interpretadas como relativas à homogeneização isotópica durante a diagênese e sugere, ao menos em parte, alguma contemporaneidade com o Grupo Corumbá.

Na mina principal em Vallemí, o estilo estrutural caracteriza-se pelo desenvolvimento de clivagem ardosiana plano-axial de direção aproximada norte e sul em dobras abertas a isoclinais, por vezes com flanco inverso e associadas a empurrões com vergência para leste com desenvolvimento de metamorfismo de baixo grau, na zona da clorita.

Os dados estruturais levantados reforçam a hipótese da existência de uma nova faixa móvel na margem oeste do Bloco Rio Apa, com vergência oposta à da Faixa Paraguai Meridional, relacionada ao final do evento Brasileiro/Pan-Africano, com deformação e metamorfismo no Cambriano Inferior. A deformação pode ser atribuída à colisão tardia entre o craton Amazônico e o restante do Gondwana Ocidental, ou à borda de placa ativa associada à Faixa Pampeana.

Warren (2011), em sua tese de doutoramento, dividiu o Grupo Itapucumí em duas províncias tectono-estratigráficas. A porção oeste corresponde à faixa de dobramentos Vallemí, caracterizada por sucessões apresentando dobras com flanco

invertido com vergência para leste e dobras abertas isoclinais, interceptadas por falhas de empurrão de baixo ângulo e metamorfismo variando de incipiente a fácies xisto verde baixo (zona da clorita). Para o leste, a província de cobertura cratônica, que é a maior porção exposta, apresenta deformação incipiente caracterizada por mergulhos suaves e ausência de metamorfismo.

Duas novas unidades litoestratigráficas foram propostas por Warren (2011), baseadas no critério de mapeabilidade (1:25.000), distinção de características litológicas, fossilíferas e de espessuras. A primeira é a Formação Cerro Curuzú, ocorre unicamente na província tectono-estratigráfica da faixa dobrada Vallemí, em contato discordante sobre as rochas da Formação Camba Jhopo. A segunda é a Formação Tagatiyá Guazú, ocorre na província de cobertura cratônica, apresentam-se pouco ou nada deformadas, e tem correlação lateral com a Formação Camba Jhopo.

Os nomes utilizados nas unidades estratigráfica são provenientes das localidades e de origem da Língua Guarani. Desta forma, *Itapucumí* significa rocha alongada pequena, sendo que *itá* significa rocha, *pucú* alongada e *mí* o diminutivo. Vallemí tem o significado de vale entre morros pequenos, *Camba Jhopo* franja de cabelo moreno e *Curuzú* o significado de cruz, visto que é o morro onde foi posicionado um cruzeiro em seu topo.

Trabalhos posteriores (WARREN et al., 2011; WARREN et al., 2012; WARREN, et al., 2017), demonstraram novas interpretações paleontológicas que reforçam a importância paleontológica do Grupo Itapucumi.

2.2 Geologia Regional

O Grupo Itapucumí ocorre a oeste do prolongamento sul da Faixa Paraguai e encontra-se sobreposto por discordância às rochas do Complexo Rio Apa, Grupo San Luís e Suíte Centurión. A leste é recoberto em contato erosivo discordante por rochas carboníferas da Formação Coronel Oviedo, correlata às formações Aquidauana e Itararé da Bacia do Paraná em território brasileiro.

As ocorrências nas margens do Rio Paraguai e a leste recoberto o Bloco Rio Apa são separadas por depósitos quaternários inconsolidados que recobrem a unidade em contato erosivo e discordante.

A sucessão localizada a oeste do Bloco Rio Apa e disposta como uma faixa de afloramentos norte-sul, acompanhando a margem esquerda do Rio Paraguai,

apresenta padrão de deformação relativamente intenso. Esta faixa é caracterizada pelo desenvolvimento de metamorfismo fácies xisto verde de baixo grau (zona da clorita) associado à clivagem ardosiana plano-axial de direção aproximada norte-sul desenvolvida em dobras abertas a isoclinais, por vezes com flanco invertido.

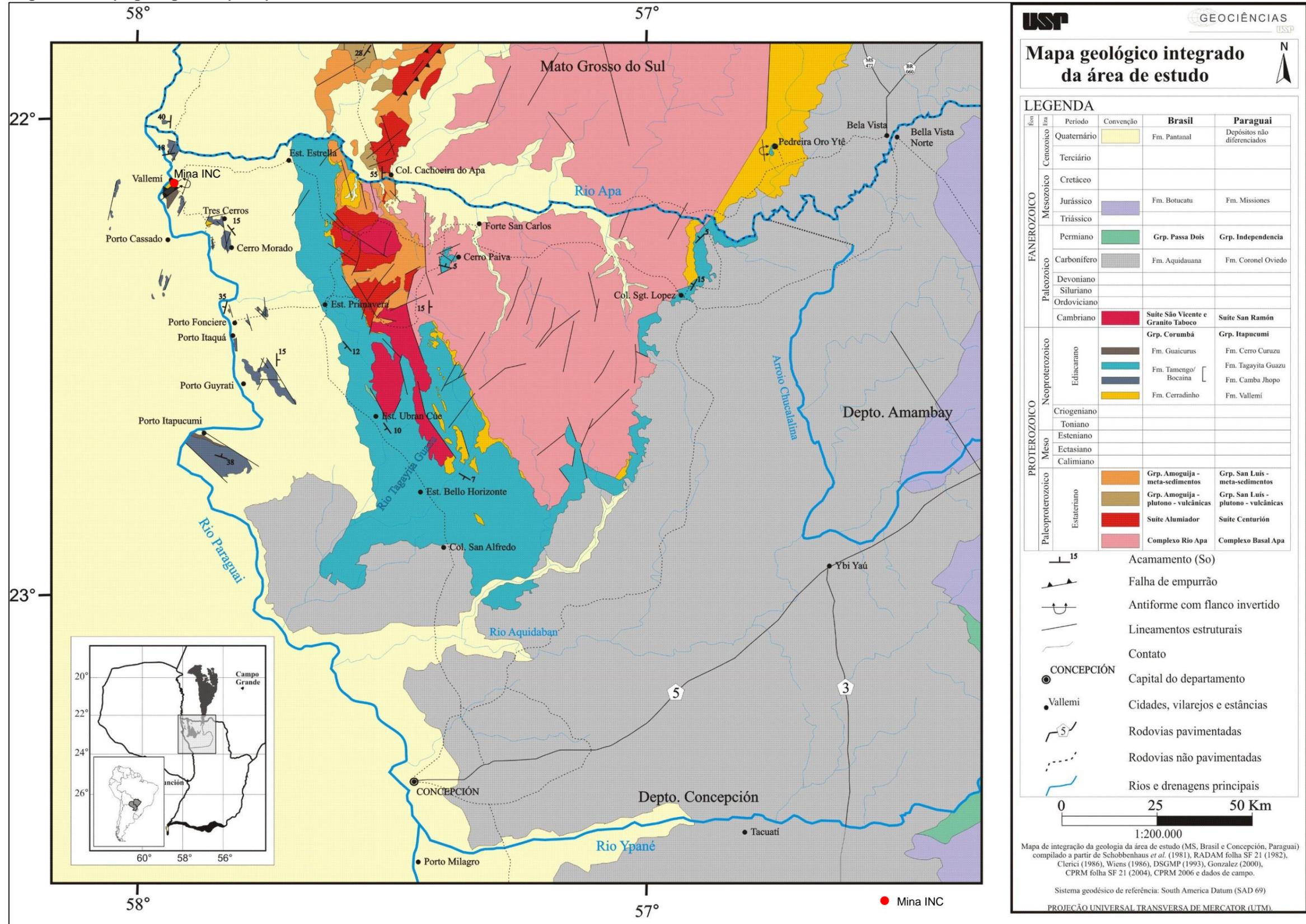
A análise destas estruturas indica que os dobramentos são associados a empurrões com vergência para NE e E provocados por esforços compressivos com direção próxima a E-W (Campanha et al., 2010). O padrão de deformação descrito é principalmente observado na mina de Vallemí (INC, PY) e na localidade de Porto Itapucumí sendo que, nas demais ocorrências a leste destas localidades (Colônia San Alfredo, Colônia Sargento López, entre outras) as camadas encontram-se pouco deformadas, apresentando mergulho máximo de 15° para SW e ausência de metamorfismo e clivagem.

Campanha et al. (2010) concluíram que o padrão de deformação e vergência da faixa dobrada na porção oeste do Grupo Itapucumí são antagônicos aos da Faixa Paraguai Sul, sendo que o metamorfismo na zona da clorita observado na unidade paraguaia também apresenta polaridade inversa, decrescendo para leste.

Considerando o padrão estrutural observado na faixa dobrada do Grupo Itapucumí, podem ser aventadas diferentes hipóteses para a origem da deformação destas sucessões, tais como a possibilidade de uma nova faixa móvel a oeste do Bloco Rio Apa, reaproveitamento de zonas de fraqueza com vergências opostas durante um mesmo evento compressivo, ou feições provocadas devido retrocavalgamento por presença de anteparos em um contexto de dobramento do tipo *thrust and fold* (CAMPANHA et al. 2010, WARREN 2011).

É possível distinguir dois grandes domínios tectono-estratigráficos (CAMPANHA et al., 2010; WARREN, 2011), para oeste a faixa de dobramentos denominada Faixa Móvel Vallemí e para o leste a Coberturas Cratônicas. É importante ressaltar que estas últimas ocorrências correspondem a cerca de 85% em área mapeada do Grupo Itapucumí. Esta província tectono-estratigráfica compreende as sucessões pouco deformadas do Grupo Itapucumí que ocorrem discordantemente sobre o Bloco Rio Apa, unidade do embasamento de idade paleoproterozoica, constituída basicamente por ortognaisses intrudidos por corpos graníticos indeformados (CORDANI et al., 2005).

Figura 2.1 - Mapa geológico Grupo Itapucumi.



Fonte: Adaptado de WARREN (2011).

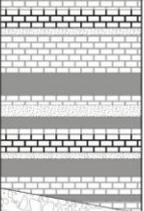
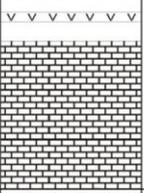
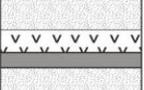
2.3 Litoestratigrafia

A atual divisão estratigráfica do Grupo Itapucumí (WIENS, 1986) vem sendo utilizada na maioria dos trabalhos realizados no centro-norte do Paraguai Oriental (ORUÉ, 1996; BOGGIANI, 1998; PALMIERI, 2000; BOGGIANI e GAUCHER, 2004; OLIVEIRA, 2004; WARREN, 2011)

A aquisição de novos dados sedimentológicos e seções colunares levantadas na pedreira de Vallemí e em elevações topográficas nas margens do rio Paraguai possibilitou refinar a proposta inicial de Wiens (1986), reconhecendo variações litoestratigráficas principalmente no topo da unidade.

Segundo Warren (2011), os estudos sedimentológicos e estratigráficos conduzidos na porção leste destas ocorrências (cercanias da colônia de San Alfredo, estância Bello Horizonte e Cerro Paiva) evidenciaram variações marcantes nas espessuras, conteúdo paleontológico, composição litológica e faciológica das exposições carbonáticas, motivo pela qual foram propostas as Formação Tagatiyá Guazú, unidade correlata à Formação Camba Jhopo (Figura 2.2).

Figura 2.2 - Coluna litoestratigráfica integrada do Grupo Itapucumí subdividido nos domínios tectôno-estratigráficos de faixa dobrada e cobertura Cratônica.

W		Litoestratigrafia				E	
Unidades		Faixa Dobrada		Unidades		Cobertura Cratônica	
Grupo Itapucumí	Fm. Cerro Curuzu		Pelitos, arenitos finos, <i>mudstones, grainstones</i> , ritmitos e margas intercaladas. Conglomerados com arcabouço oolítico na base.	Grupo Itapucumí			
	Fm. Camba Jhopo		<i>Ooidgrainstones</i> estratificados dolomitizados no topo da unidade. Corpo tabular de diabásio intrusivo nos dolomitos superiores.		Fm. Tagayita Guazu		Sucessão de <i>grainstones</i> estratificados e com laminação cruzada. Camadas de brechas, trombólitos, pelitos e microbialitos. Intercalações para o topo de fácies de <i>grainstones</i> com cruzadas
	Fm. Vallemí		Arenitos e pelitos avermelhados intercalados com rocha vulcânica básica		Fm. Vallemí		Arenitos e pelitos avermelhados
Embascamento	Grp. San Luis Suite Centurión Complejo Apa		Granitos, gnaisses, migmatitos, metassedimentos e rochas piroclásticas	Embascamento	Grp. San Luis Suite Centurión Complejo Apa		Granitos, gnaisses, migmatitos, meta-sedimentos e rochas piroclásticas

Fonte: WARREN (2011).

2.3.1 Formação Vallemí

A Formação Vallemí é descrita como constituída por sedimentos terrígenos, representados por conglomerados e arenitos imaturos que gradam para sucessões rítmicas entre pelitos, margas e calcários impuros (HARRINGTON, 1950; ECKEL, 1959; PUTZER, 1962; WIENS, 1986; BOGGIANI, 1998; BOGGIANI e GAUCHER, 2004).

Segundo Warren (2011), a Formação Vallemí apresenta mais de 90m de espessura na seção da mina da INC, não sendo possível observar seu contato inferior.

Nas áreas aflorantes a leste, ou seja, na porção correspondente à cobertura cratônica, são raros os afloramentos da Formação Vallemí. No entanto, alguns poucos pontos descritos indicam predominância de arenitos vermelhos e pelitos numa sucessão semelhante à descrita no topo da unidade na localidade de Três Cerros.

Segundo Wiens (1986), a faixa de exposições da Formação Vallemí a leste do Rio Paraguai apresenta espessuras da ordem de 40m e aflora intercalada em faixas constituídas por rochas do Complexo Apa e Grupo San Luís, sugerindo que a unidade esteja disposta em fragmentos embutidos no embasamento.

2.3.2 Formação Camba Jhopo

A Formação Camba Jhopo ocorre sobre a Formação Vallemí (Warren, 2011), e é descrita como sendo constituída principalmente por carbonatos puros, localmente dolomitizados (HARRINGTON, 1950; PUTZER, 1962; ORUÉ, 1996).

A unidade apresenta, segundo Boggiani (1998), cerca de 170m de calcários oolíticos e níveis parcialmente dolomitizados no topo, que são capeados por margas e argilitos margosos. A unidade leva o nome da elevação topográfica homônima que ocorre a sul da mina da INC em Vallemí e tem ampla distribuição ao longo do Rio Paraguai.

Na zona de Vallemí e Três Cerros, Cerro Morado e Porto Fonciere indicaram que a Formação Camba Jhopo apresenta espessura de aproximadamente 180m e composição homogênea, predominantemente carbonática e dolomítica (WARREN, 2011).

Litoestratigraficamente, a unidade se inicia com o aparecimento da primeira camada de calcários oolíticos de espessura métrica, que é sucedida por cerca de 10m

de níveis constituídos por estruturas colunares, identificadas como estromatólitos do gênero *Conophyton* (WARREN, 2011).

Estratigraficamente, acima deste pacote, inicia-se uma sucessão com espessura maior que 5m constituída por *grainstone* oolítico de granulação grossa a muito grossa (areia média a muito grossa, localmente com seixos), dispostos em camadas lenticulares e tabulares com granodecrescência ascendente. Estas camadas são sobrepostas por cerca de 100m de calcários oolíticos de coloração cinza em camadas lenticulares e acanaladas internamente organizadas em séries de estratificações cruzadas acanaladas de pequeno a grande porte.

A Formação Camba Jhopo não aflora em nenhum local a leste destas ocorrências, sendo que apenas as exposições da Pedreira da INC em Vallemí e Porto Itapucumí poderiam ser enquadradas como pertencentes à porção de faixa dobrada do Grupo Itapucumí. No topo da Formação Camba Jhopo, ocorrem cerca de 20m de *grainstone* oolítico com estratificação de baixo ângulo, que são capeados por um pacote homogêneo de dolomitos brancos e rosados.

No topo, a Formação Camba Jhopo apresenta localmente contato normal ou discordante com a Formação Cerro Curuzú, marcado pela presença de camadas de ritmitos, pelitos, margas ou conglomerados (WARREN, 2011).

2.3.3 Formação Tagatiyá Guazú

A extensa faixa de afloramentos de rochas carbonáticas a leste das exposições do Grupo Itapucumí nas margens Rio Paraguai e que ocorre circundando o embasamento do Bloco Rio Apa, é redefinida por Warren (2011), como Formação Tagatiyá Guazú (~85% da área total da unidade).

Segundo o Warren (2011), a distinção entre esta unidade e as demais é justificada por marcantes diferenças de espessura, litologia, conteúdo fossilífero, padrão de deformação tectônica e mapeabilidade.

A Formação Tagatiyá Guazú se encontra diretamente assentada sobre o embasamento paleoproterozóico constituído por rochas metassedimentares e plutono-vulcânicas do Grupo Amoguijá e ortognaisses e corpos graníticos intrusivos da Suíte Centurión e Complexo Basal do Apa (WARREN, 2011).

Localmente, a Formação Tagatiyá Guazú também está em contato discordante erosivo sobre sedimentos terrígenos pelíticos e psamíticos da Formação Vallemí,

unidade que ocorre em faixas delgadas longitudinais descontínuas de direção NNW-SSE, sugerindo espessuras muito variáveis ou encaixadas nas rochas do embasamento.

As seções estratigráficas da Formação Tagatiyá Guazú possibilitaram estimar a espessura da unidade em aproximadamente 120m, sendo que é provável que localmente exceda este valor. Na base da unidade, constituindo os primeiros 50m, ocorre grande variação na composição do depósito, predominando fácies de trombólitos e oncólitos, intercaladas com microbialitos ondulados, brechas, *grainstone oolítico* e *grainstones* com estratificação cruzada acanalada e de baixo ângulo (WARREN, 2011).

A Formação Tagatiyá Guazú apresenta importante conteúdo fossilífero, representado pela assembleia de espécimes de idade ediacarana como *Cloudina lucianoi* e *Corumbella sp.*, assim como icnofósseis classificados no icnogênero Planolites, organismos filamentosos e de forma anelada (WARREN et al., 2011). Esses fósseis, em geral, são autóctones a paraautóctones, não apresentando evidências de grande exposição ou transporte significativo na zona tafonomicamente ativa.

Em sua porção superior, a Formação Tagatiyá Guazú é delimitada a leste e nordeste da área de estudo por discordância erosiva com as formações Coronel Oviedo e Aquidabán (WIENS, 1986; PALMIERI, 2000), ambas datadas do Permo-Carbonífero, e sedimentos paleógenos e neógenos do Grupo Rio Paraguai.

Segundo Warren (2011), as relações de contato da Formação Tagatiyá Guazú, com a Formação Vallemí e o embasamento, sugerem que esta unidade apresente posição semelhante à da porção basal e intermediária da Formação Camba Jhopo, motivo pela qual são interpretadas como equivalentes laterais. Esta interpretação é reforçada por semelhanças de espessura entre as duas formações e presença de fósseis de *Cloudina sp.* disseminados na Formação Tagatiyá Guazú e, raramente como fragmentos nos níveis oolíticos da Formação Camba Jhopo.

Características como variações litológicas e faciológicas marcantes, além da ausência de dolomitização na Formação Tagatiyá Guazú, são parâmetros que favorecem a distinção litoestratigráfica da unidade em relação à Formação Camba Jhopo (WARREN, 2011).

2.3.4 Formação Cerro Curuzú

A Formação Cerro Curuzú foi definida por Warren (2011), como nova unidade litoestratigráfica em função de dois critérios diagnósticos, a saber: mapeabilidade em escala adequada (1:25.000, ou menor), distinção composicional e de espessura marcante entre as unidades subjacentes e sobrejacentes.

Segundo Warren (2011), o nome da unidade remete à sua seção tipo, localizada nas bancadas de extração a oeste da mina da INC em Vallemí, escavadas no flanco nordeste do morro denominado de Cerro Curuzú.

É importante ressaltar que afloramentos desta unidade somente foram notificados em Vallemí, Porto Itapucumí e Porto Guyrati, sendo que nas duas primeiras áreas as rochas se encontram deformadas (WARREN, 2011).

A Formação Cerro Curuzú apresenta espessuras superiores a 115m, sendo que as rochas que a compõem foram anteriormente posicionadas na base do Grupo Itapucumí em virtude da complicação estrutural presente na mina da INC em Vallemí (ECKEL, 1959; PUTZER, 1962; WIENS, 1986; ORUÉ, 1996).

Com o estudo desenvolvido por Campanha et al. (2010), notou-se que boa parte da sucessão da Formação Cerro Curuzú ocorre em flanco invertido de dobra isoclinal com vergência para leste, delimitada na base por falhas de empurrão irregulares de baixo ângulo.

Em levantamento de detalhe para o presente trabalho, considerou-se que as litologias definidas como essa nova unidade por Warren (2011), encontram-se claramente abaixo dos calcários da Formação Camba Jhopo e melhor posicionadas como Formação Vallemí, conforme propostas litoestratigráficas anteriores, de tal forma que a proposição formal dessa nova unidade estratigráfica necessita ser revista, principalmente devido à abertura de novas frentes de lavras e complexidade tectônica da área.

3 ADPTIDÃO À CLINQUERIZAÇÃO DA FARINHA

3.1 Fabricação de cimento Portland

O cimento Portland é uma das substâncias mais consumidas na construção civil, que permite aglomerar fragmentos ou massas de materiais sólidos, geralmente areia e brita (agregados), e por permitir ser trabalhado e moldado, no estado fresco, e de alta durabilidade e resistência a cargas e ao fogo, quando endurecido.

O ligante mais empregado é o cimento Portland, o qual, após o contato com a água sofre transformações químico-mineralógicas que contribuem para unir os fragmentos, ou seja, agregados como areia e brita, constituindo o concreto de cimento Portland (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

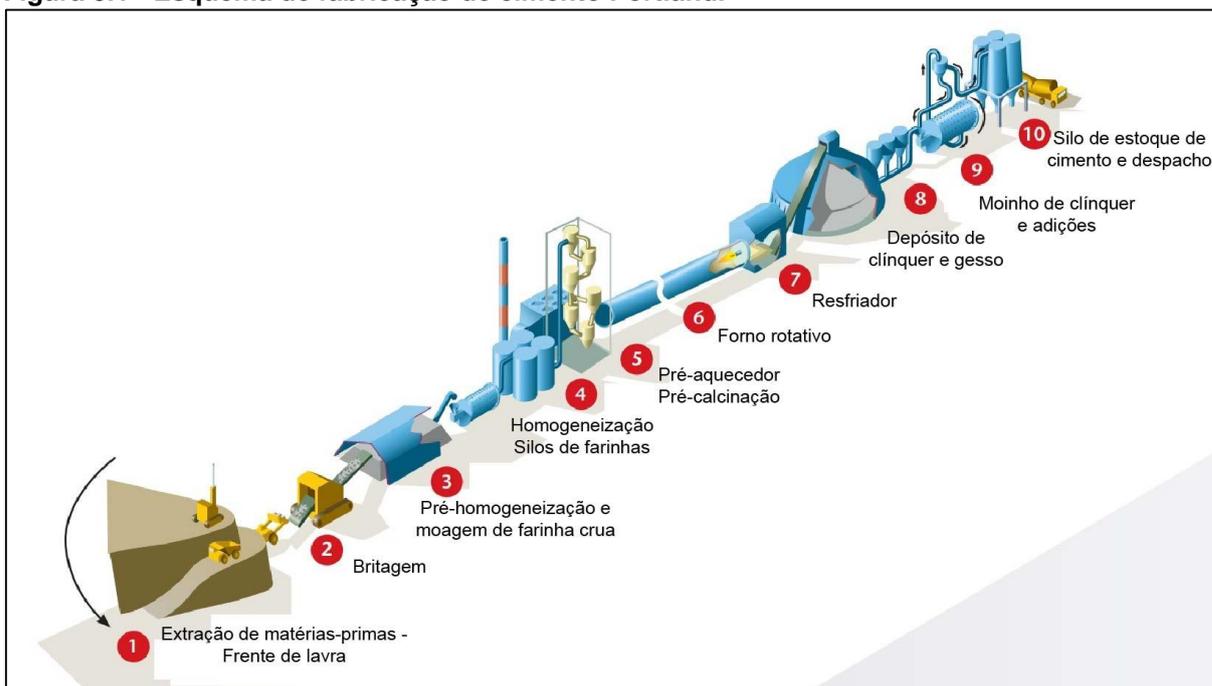
Segundo Kihara e Centurione (2005), em seu histórico sobre a invenção do cimento Portland, deve possivelmente ao engenheiro inglês John Smeaton a descoberta de que calcários impuros com argilas produzem cimento. Como essas rochas provinham da Ilha de Portland, o nome da localidade passou a ser empregado como referência ao tipo de ligante.

No processo de fabricação do cimento, o principal constituinte é o clínquer Portland. O clínquer constitui material fabricado a partir da sinterização e peletização, após calcinação da farinha (a aproximadamente 1450° C) que é o produto da mistura de diferentes matérias-primas dosificadas, moídas e homogeneizadas.

O cimento, no entanto, não é apenas o produto da moagem do clínquer e sim, da moagem e mistura, principalmente, com sulfato de cálcio (3 a 5 %) a fim de regular o endurecimento inicial (pega) após mistura com água. Ainda após a obtenção do clínquer, pode-se ainda misturar material pozolânico, ou mesmo calcário moído, entre outros, o que fornece a classificação final do cimento.

A fabricação do cimento Portland começa na caracterização geológica da jazida, seguida do planejamento da lavra, que constitui da escolha dos diferentes litotipos, a serem empregados como matérias-primas, seguida da dosificação e obtenção da mistura ideal, de acordo com os parâmetros técnicos (químicos e mineralógicos). Segue-se à etapa de homogeneização, processo de queima em forno rotativo inclinado e, resfriamento seguido da moagem do clínquer e misturas adicionais, para constituir o cimento propriamente dito (Figura 3.1).

Figura 3.1 - Esquema de fabricação de cimento Portland.



Fonte: IEA/WBCSD (2009).

A aptidão à clínquerização de uma farinha (KIHARA et al. 1983) tem por objetivo avaliar o comportamento das matérias-primas existentes em uma jazida, que são dosificadas de acordo com o processo de clínquerização, fixando e estabelecendo parâmetros relacionados às condições de queima e resfriamento. Em síntese, consiste em avaliar a capacidade que tem uma farinha de transformar-se num clínquer de boa qualidade, dentro das condições técnico-econômicas viáveis.

De uma forma geral, o clínquer é produto da sinterização da farinha dentro do forno industrial, a diferentes temperaturas e posterior resfriamento, com a formação final do clínquer (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Principais reações que ocorrem no forno durante o processo de sinterização do clínquer.

Temperatura (°C)	Reação
100-200	Liberação de água livre.
500-700	Desidroxilação dos argilominerais com deslocamento acentuado da estrutura cristalina e consequente elevação da reatividade; ocorre também a transformação do quartzo- α em quartzo- β .
700-900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO_2 ; colapso completo das estruturas dos argilominerais; os óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro liberados encontram-se em um estado ativo devido ao aumento da entropia e às áreas superficiais muito grandes; primeiras reações de estado sólido, levando à formação de aluminatos e ferroaluminatos cálcicos e início de formação da belita ($2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$); conversão de quartzo- β em cristobalita.
900-1200	Conversão de ferroaluminatos e aluminatos em ferroaluminato tetracálcico e aluminato tricálcico; formação da belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal livre.
1200-1350	Cristalização das primeiras alitas ($\sim 1.200^\circ\text{C}$), a partir de cristais pré-existent de alita e cal livre ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3\text{SiO}_5$); a partir de $\sim 1.280^\circ\text{C}$ inicia-se a formação de fase líquida a partir dos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos, com consequente nodulização do clínquer.
Acima de 1350	Desenvolvimento dos cristais de alita.

Fonte: Modificado de CENTURIONE (1993).

3.2 Fatores que influem na aptidão à clinquerização de uma farinha

Entre os fatores que influem na aptidão do clínquer, destacam-se a composição química e mineralógica da farinha, sua granulometria e homogeneização.

O estudo da composição química de uma farinha de clínquer Portland baseia-se nos seguintes óxidos fundamentais: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , os quais são representados genericamente pelos símbolos C, S, A e F, respectivamente (DUDA, 1977). São raras as situações nas quais em que se encontram esses componentes num só tipo de rocha, ou litotipo, o que implica na necessidade de misturas de dois ou mais tipos de rochas (KIHARA e CENTURIONE, 2005). O calcário (75 a 80%) e a argila (20 a 25%) são os principais litotipos empregados, principalmente no Brasil, onde se emprega misturas de metacalcários puros com filitos. Já na Mina Vallemi, objeto de estudo da presente dissertação, no lugar da argila, emprega-se um ritmito (pelito alternado com calcário puro), denominado na lavra como “marga”.

É comum também, a aplicação de aditivos, para correção da composição química ideal, geralmente minério de ferro, areia (para obter o teor ideal de sílica) e bauxita (para se atingir o teor ideal de álcalis), entre os principais.

Além dos componentes principais, CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, subordinadamente são encontrados outros compostos como MgO, K₂O, Na₂O, MnO₂, SO₃, P₂O₅, TiO₂, íons F⁻ e Cl⁻ entre outros, em proporções variadas, cujos teores são limitados por especificações normativas ou com base nas experiências rotineiras das fábricas (DUDA, 1977).

Segundo Centurione (1993), ao longo de décadas da indústria cimenteira, foram desenvolvidos parâmetros básicos que possibilitem prever o comportamento do clínquer a diferentes misturas (farinhas), caracterizada por três parâmetros ou módulos químicos denominados de:

- a) - Fator de Saturação de Cal (FSC);
- b) - Módulo de Sílica (MS);
- c) - Módulo de Alumínio (MA).

3.2.1 Fator de Saturação de Cal (FSC)

O fator de saturação de cal (FSC) constitui um dos índices químicos mais utilizados na indústria cimenteira e correlaciona o óxido de cálcio (CaO), óxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃), e é dado pela Equação 3.1.

Equação 3.1 - Fator de Saturação de Cal (FSC).

$$FSC (\%) = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$$

Nota: Porcentagem (%) em peso.

Fonte: Fator de saturação de cal modificado por Lea e Parker (1958, apud GOUDA, 1978 e LUDWIG, 1981).

Segundo Centurione (1993), o Fator de Saturação de Cal tem por objetivo calcular a quantidade máxima de cal que pode-se combinar em condições de calcinação e resfriamento normais. Tanto um quanto o outro apresentam o valor 100% como aquele estequiometricamente mais elevado para o óxido de cálcio (CaO), ou seja, quando toda a sílica (SiO₂) se encontrar sob a forma de alita (C₃S) e todo o cálcio

estiver reagido com os demais óxidos. Convencionou-se, no Brasil, a chamar de Fator de Saturação de Cal (FSC) à fórmula equivalente ao KST II modificado por Lea & Parker (1958, apud GOUDA, 1978 e LUDWIG, 1981), sendo assim considerada na presente dissertação.

A escolha de um FSC tecnicamente adequado e economicamente vantajoso representa um compromisso entre a seleção e preparação das matérias-primas disponíveis no local da unidade produtora e um clínquer dentro da composição projetada, com pouca cal livre e um consumo mínimo de combustível (KIHARA et al., 1983).

A diminuição do FSC, para valores da ordem de 94 – 97%, proporciona melhor formação do clínquer, com menor consumo de combustível, devido a necessidade de menor temperatura de calcinação. Para um FSC maior a 100%, temos mais CaO que o necessário para reagir com os outros compostos. Desta forma sobrarão CaO não combinado no clínquer.

3.2.2 Módulo de Sílica (MS)

O Módulo de Sílica (MS) é representado pela relação dos óxidos de silício (SiO_2) e a soma dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) e de ferro (Fe_2O_3) - Equação 3.2. Esta relação está intimamente relacionada com o desenvolvimento da fase líquida.

Equação 3.2 - Equação do Módulo de Sílica (MS).

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Fonte: MS modificado por Lea e Parker (1958, apud GOUDA, 1978 e LUDWIG, 1981).

A importância desse módulo é que ele exprime uma correlação entre os componentes de elevada atividade hidráulica e a fase líquida, isto é, o incremento do módulo de sílica provoca um aumento na proporção dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), e uma diminuição na proporção do C_3A e C_4AF . Quanto mais elevado o MS, maior o conteúdo de alita e belita, menor o conteúdo de fase líquida para uma dada temperatura e maior a temperatura máxima de queima (LONG, 1982).

3.2.3 Módulo de Alumínio (MA)

O Módulo de Alumínio também denominado Módulo Fundente, é representado pela relação do óxido de alumínio (Al_2O_3) e de ferro (Fe_2O_3), ver Equação 3.3. Esta relação está intimamente relacionada com o desenvolvimento da fase líquida.

Equação 3.3 - Equação do Módulo de Alumínio (MA).

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Fonte: MA modificado por Lea e Parker (1958, apud GOUDA, 1978 e LUDWIG, 1981).

Os óxidos de alumínio e ferro agem como fundente no forno, e auxiliam na redução da temperatura de clínquerização e controlam que compõem o MA composição e viscosidade da fase líquida, com grande influência no processo de granulação do clínquer (KIHARA et al., 1983), sendo que a relação Al_2O_3/Fe_2O_3 que proporciona a maior quantidade de fase fundida a temperaturas mais baixas (por volta de $1300^\circ C$) é de 1,63 (MILLER, 1981; KNÖFEL, 1979; STRUNGE et al., 1990; JOHANSEN, 1977).

3.3 Composto principais do clínquer Portland

Os principais compostos do clínquer Portland estão constituído pelos óxidos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 que representam mais do 90% em peso do clínquer. Os demais são normalmente constituídos por óxidos de magnésio (MgO), álcalis (K e Na), enxofre e uma grande variedade de elementos menores (PECCHIO, 2013).

A literatura técnica especializada utiliza a seguinte notação para denominar os óxidos principais no clínquer (DUDA, 1977): C (CaO), S (SiO_2), A (Al_2O_3), F (Fe_2O_3). Essas abreviações são empregadas de modo a respeitar as proporções estequiométricas de cada composto, por exemplo: C_3S ($3CaO.SiO_2$ ou Ca_3SiO_5).

Os óxidos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 provem das matérias-primas, normalmente calcário, marga, argila e minério de ferro, e das cinzas dos combustíveis utilizados no processo de calcinação. Para a formação dos compostos cristalinos na variedade e teores requeridos para obtenção de clínqueres de boa qualidade, as matérias-primas devem ser misturadas respeitando estreitas relações entre os quatro componentes principais, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (DUDA, 1985).

Às principais fases cristalinas do clínquer Portland são:

- a) silicato tricálcico, alita ou C_3S (Ca_3SiO_5), principal composto do clínquer Portland presente em teores de 50 a 70% em peso. Responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas dos cimentos nas primeiras idades;
- b) silicato bicálcico, belita ou C_2S (Ca_2SiO_4), ocorre em teores que podem variar de 0,5 a 20% em peso. É responsável pelo desenvolvimento de resistências nas idades mais avançadas;
- c) aluminato tricálcico C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) e C_4AF ferroaluminato tetracálcico (Ca_2AlFeO_5), ocorrem preenchendo os espaços (interstícios) entre as fases silicáticas em teores médios de 10 a 18% em peso. O C_3A é um dos responsáveis pelo endurecimento inicial do cimento (pega);
- d) em menores proporções e dependendo da temperatura de queima, da taxa de resfriamento e da composição química da farinha, poderão se formar as fases cristalinas que são os componentes menos frequentes, como o periclásio (MgO), cal livre (CaO), anidrita ($CaSO_4$), arcanita (K_2SO_4), thernardita (Na_2SO_4), cálcio langbeinita [$K_2Ca_2(SO_4)_3$], aphthitalita [$K_3Na(SO_4)_2$], ferro metálico (FeO), wustita (FeO), entre outros.

Tabela 3.2 - Mineralogia do clínquer Portland

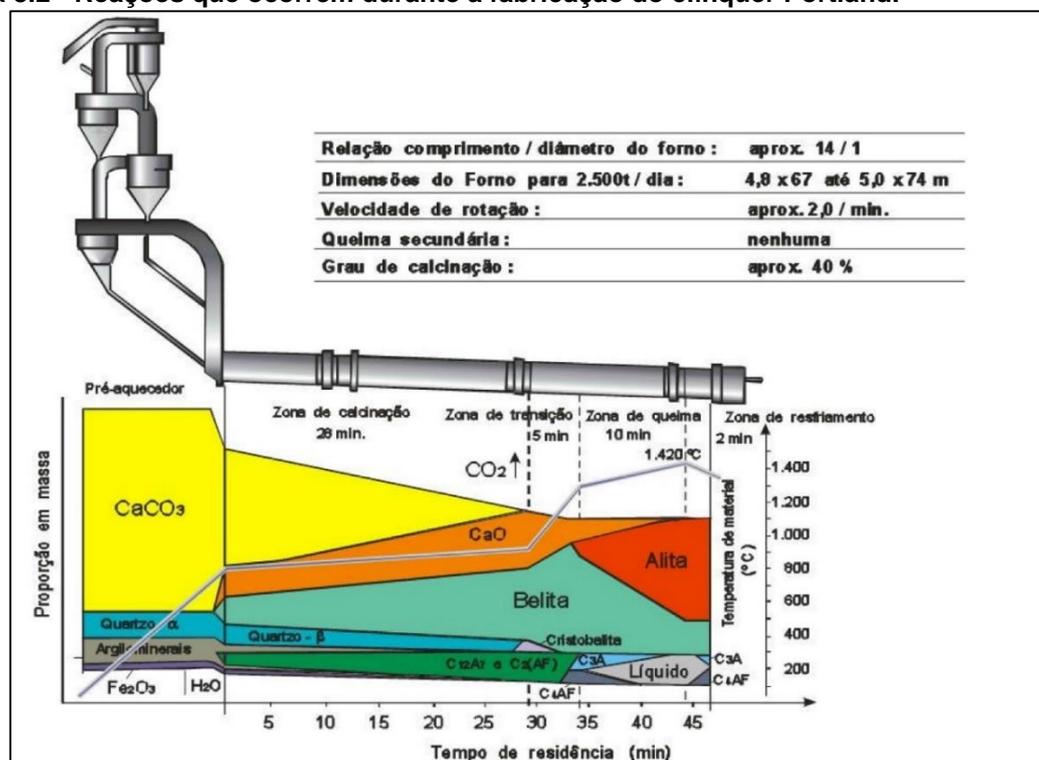
Minerais	Composição química	Sistemas cristalinos predominantes
Alita (C_3S)	Ca_3SiO_5	Monoclínico
Belita (C_2S)	Ca_2SiO_4	Monoclínico
Aluminato (C_3A)	$Ca_3 Al_2O_6$	Cúbico e ortorrômbico
Ferrita (C_4AF)	$Ca_2(AlxFex-1)_2O_5$	Ortorrômbico
Cal livre	CaO	Cúbico
Periclásio	MgO	Cúbico
Anidrita	$CaSO_4$	Ortorrômbico
Arcanita	K_2SO_4	Ortorrômbico
Thernardita	Na_2SO_4	Ortorrômbico
Cálcio Langbeinita	$K_2Ca_2(SO_4)_3$	Cúbico
Aphthitalita	$(K,Na)_3Na(SO_4)_2$	Trigonal

Fonte: PECCHIO (2013).

A Figura 3.2 apresenta um esquema do desenvolvimento dos compostos do clínquer nas cinco zonas principais de um forno, adaptada de Wolter (1985). No eixo à esquerda são representadas as proporções em massa ideais das matérias-primas

que compõem a farinha e no eixo à direita as proporções dos compostos formados durante o processo de clinquerização, bem como a temperatura de formação destes.

Figura 3.2 - Reações que ocorrem durante a fabricação do clínquer Portland.



Fonte: WOLTER (1985).

Os compostos do clínquer são resultado de uma série de transformações químico-mineralógicas das matérias-primas durante o processo de calcinação (PECCHIO, 2013).

3.4 Quantificação das fases do clínquer Portland

As indústrias cimenteiras normalmente utilizam o cálculo potencial de Bogue, com base nas composições químicas, para realizar a quantificação das fases do clínquer e, adicionalmente, empregam o método de microscopia óptica do clínquer, com o qual fazem uma análise qualitativa, para verificar as condições de formação do produto, como também quantificar os seus constituintes. O uso da técnica de difração de raios-X (DRX) para a quantificação das fases do clínquer, nos últimos tempos vem aumentando, e tende-se a consolidar como um dos melhores métodos, considerando a maior precisão e rapidez no processamento e obtenção dos resultados.

3.4.1 Cálculo Potencial de Bogue

Bogue apresenta estudo no qual demonstra como se pode calcular as composições das fases do clínquer (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) estimada estequiometricamente a partir da análise química, propondo as seguintes equações (Bogue, 1947):



A metodologia de Bogue (método indireto), embora seja utilizada de forma comum na indústria cimenteira, apresenta certas desvantagens por se distanciar das características observadas em clínqueres comerciais, por exemplo leva em consideração uma temperatura de clinquerização próxima a 2000°C, fato que não reflete com a realidade. Restringe a constituição dos clínqueres aos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na forma pura, e não considera a existência de elementos menores (P_2O_5 , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O e outros) que podem perfazer proporções de 8 a 9% no clínquer, como a presença de sulfatos alcalinos (GOBBO, 2003). Além disto pode gerar erros nos cálculos da composição potencial devido à imprecisão inerente aos resultados das análises químicas elementares.

O cálculo potencial de Bogue é recomendado como uma primeira aproximação da composição das fases, mas não considerar como um resultado representativo dos clínqueres industriais. A vantagem do cálculo potencial é a simplicidade e rapidez para a determinação dos constituintes principais, e como os processos e a proporções dos elementos menores são mantidos aproximadamente constantes, portanto pode ser bastante útil e suficiente em alguns casos.

3.4.2 Microscopia Óptica

A microscopia óptica por luz refletida é utilizada para o estudo das microestruturas do clínquer, onde pode-se observar as características do processamento de clínquerização, e realizar uma análise qualitativa que permite a reconstituição das condições de fabricação, a otimização do processo de queima e moabilidade do clínquer Portland (KIHARA e MARCIANO JR., 1995).

A microscopia do clínquer (método direto) é dividida em duas etapas, uma qualitativa, referente à formação, natureza e distribuição dos constituintes, e outra, quantitativa, relativa às medições por análise modal dos compostos.

Fatores microestruturais como forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer.

Com as observações microscópicas do clínquer pode-se detectar deficiências na moagem da mistura crua, tempo e temperatura de clínquerização, condições do primeiro resfriamento ainda no interior do forno e segundo resfriamento, no resfriador industrial.

Também é utilizada a técnica de tratamento químico das seções polidas por reagentes, ao qual se denomina ataque químico, a fim de diferenciar os compostos do clínquer através de cores preferenciais e de contrastes de relevo para cada uma das fases. Esta metodologia é descrita por Centurione (1993) e Campbell (1999).

3.4.3 Análise quantitativa por difração de raios-X (DRX) e método de Rietveld

O método proposto por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma, permitindo refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicações semelhantes à difração de monocristal (câmaras).

A análise de difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica de identificação e análise de substâncias cristalinas que, nos últimos tempos, se está consolidando como uma metodologia segura de quantificação das fases principais do clínquer e do cimento, conjuntamente com o refinamento pelo método de Rietveld.

Através do método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são descritos por Carvalho (1996) como segue:

- a) fator de escala (*scale factor*), corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e observado;
- b) linha de base (*background*), é corrigida a partir dos dados coletados no próprio difratograma e cada interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída como uma rotina da quantificação das fases envolvidas.
- c) perfil de pico (*peak profile*), conjuntos de funções analíticas em que se moldam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso de equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria;
- d) parâmetro de cela unitária (*unit cell*), os parâmetros de celas podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), onde o espaçamento “d” está relacionado aos índices de Miller e, portanto, o aos parâmetros de cela (a,b,c, α , β , γ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da cela e a intensidade calculada, o que mostra vantagem em relação a técnicas convencionais pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “d” são manipulados conjuntamente com os das intensidades;
- e) fator de estrutura (*structural factor*), os parâmetros variáveis deste fator são posições atômicas, fatores de temperatura isotrópica ou anisotropia e o número de ocupação;
- f) deslocamento (*speciment displacement*), parâmetro de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da ótica do difratômetro;
- g) orientação preferencial (*preferred orientation*), correção de problemas gerados na preparação da amostra segundo Carvalho (1996), trabalhos da literatura mostram que a redução computacional da orientação preferencial tem eficiência limitada, daí a preocupação em controlar este efeito durante a preparação da amostra.

A metodologia de refinamento pelo método de Rietveld é descrita de forma detalhada por Gobbo (2003, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Revisão Bibliográfica

Foi realizada uma revisão bibliográfica da literatura geológica sobre o Grupo Itapucumí, como também relatórios técnicos inéditos referente às avaliações da jazida de calcário para a utilização na fabricação de cimento Portland na Industria Nacional del Cemento (INC).

4.2 Levantamento topográfico e aerofotogramétrico

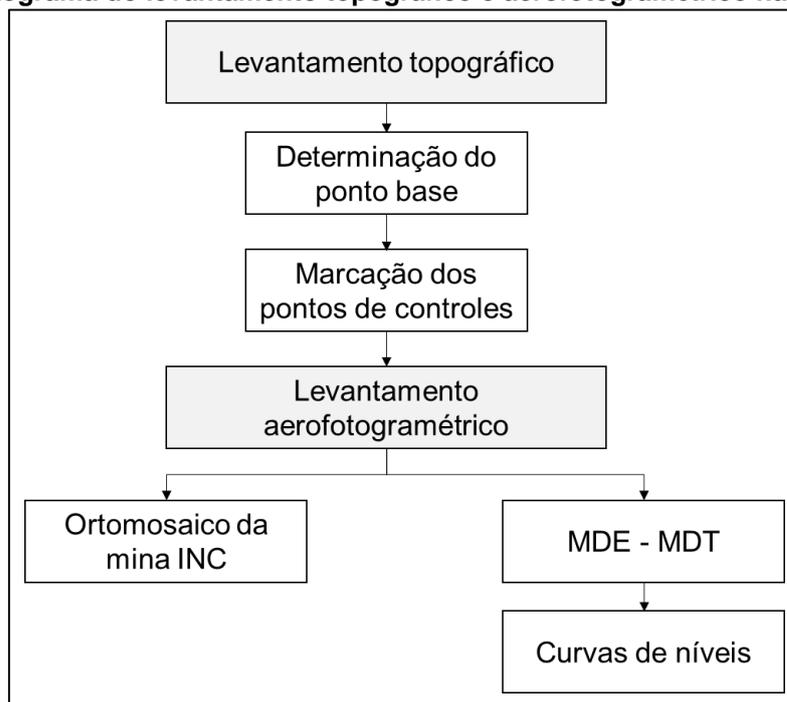
Para o levantamento topográfico atualizado da mina INC, foram utilizadas técnicas topográficas e aerofotogramétricas de precisão, com o emprego de equipamentos GPS RTK (Trimble 5700) e drone (multirotor Phantom 4 Pro) com sensores de alta resolução. Não foram detalhados os procedimentos, considerando que são métodos que estão se consolidando no levantamento topográfico na mineração. Os resultados serviram como plataforma para o levantamento geológico e o modelo geológico 3D da mina INC.

Nesta etapa foram gerados o mapa base atualizada e os modelos digitais do terreno correspondente a mina INC, que foram utilizadas no levantamento geológico de detalhe.

Com o uso de equipamento GPS RTK foi estabelecido um ponto de referência principal, denominado ponto base, a partir do qual, foram registrados dose pontos de controles distribuídos dentro da mina, as coordenadas dos mesmos se encontra na Tabela 4.1.

Os pontos de controles marcados e sinalizados dentro da área de estudo, serviram para a georreferenciação do ortomosaico conformadas pelas fotos aéreas obtida com o drone, como também para gerar os pontos do terreno natural, modelo digital de elevação (DEM), modelo digital do terreno (DTM) e curvas de níveis.

Figura 4.1 - Fluxograma do levantamento topográfico e aerofotogramétrico na mina INC.



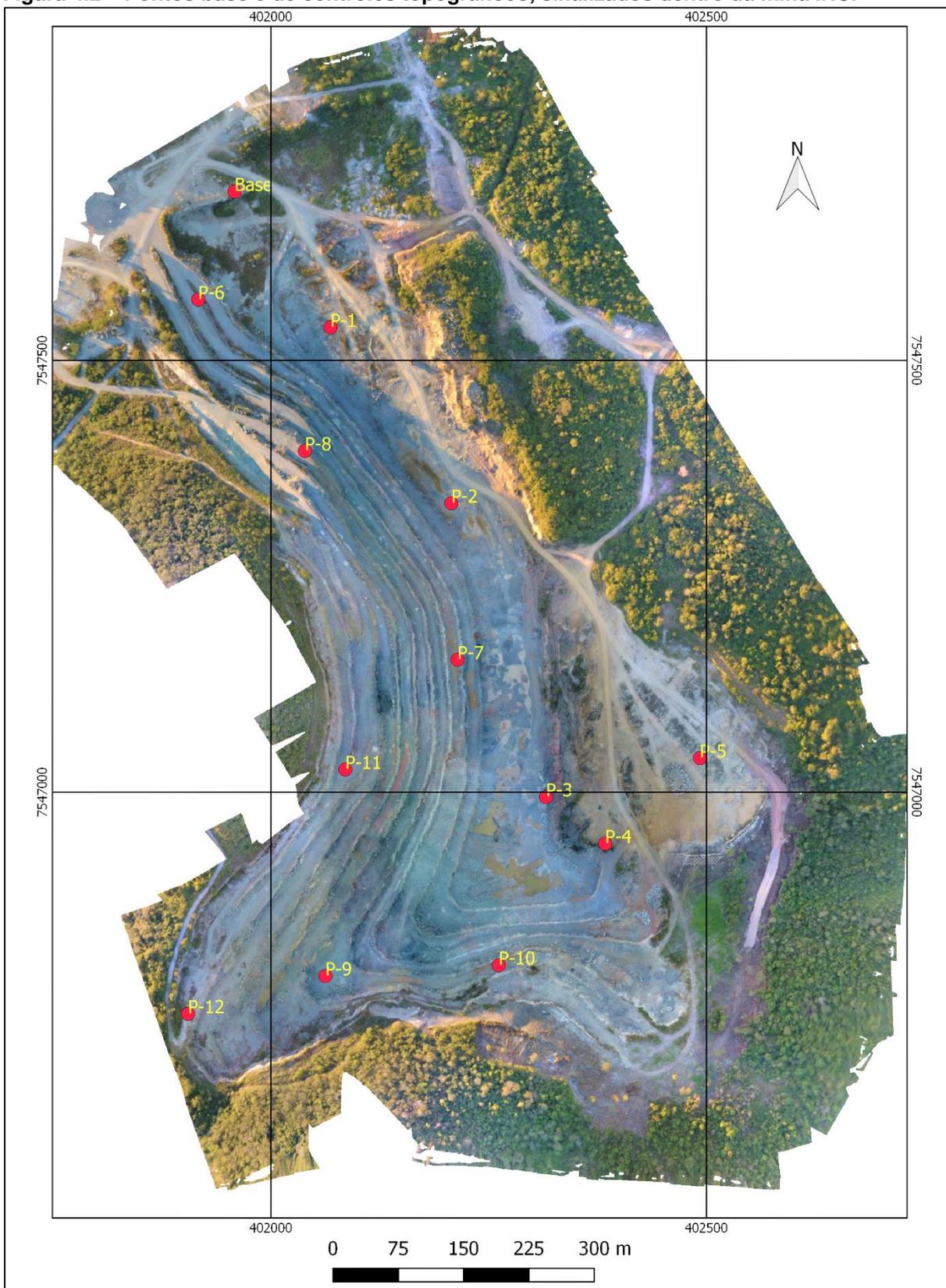
Nota: Equipamentos empregados GPS RTK (Trimble 5700) e drone (multirotor Phantom 4 Pro) com sensores de alta resolução

Tabela 4.1 - Coordenadas dos pontos de controles topográficos.

Ponto	X	Y	Z
Ponto Base	401.958,14	7.547.695,43	122,40
P-1	402.068,33	7.547.538,07	106,64
P-2	402.207,07	7.547.334,42	106,53
P-3	402.315,80	7.546.994,16	109,20
P-4	402.383,75	7.546.940,18	128,26
P-5	402.492,52	7.547.039,20	118,58
P-6	401.916,39	7.547.570,35	123,14
P-7	402.214,07	7.547.153,22	129,50
P-8	402.039,00	7.547.395,01	152,56
P-9	402.062,51	7.546.786,82	150,21
P-10	402.261,56	7.546.799,35	149,57
P-11	402.085,42	7.547.026,02	188,11
P-12	401.904,77	7.546.743,07	191,53

Nota: Sistema de coordenada WGS84/UTM zona 21S.

Figura 4.2 – Pontos base e de controles topográficos, sinalizados dentro da mina INC.



Nota: Mina da Industria Nacional del Cemento (INC).

Fonte: Própria. Levantamento topográfico e aerofotogramétrico.

4.3 Levantamento geológico

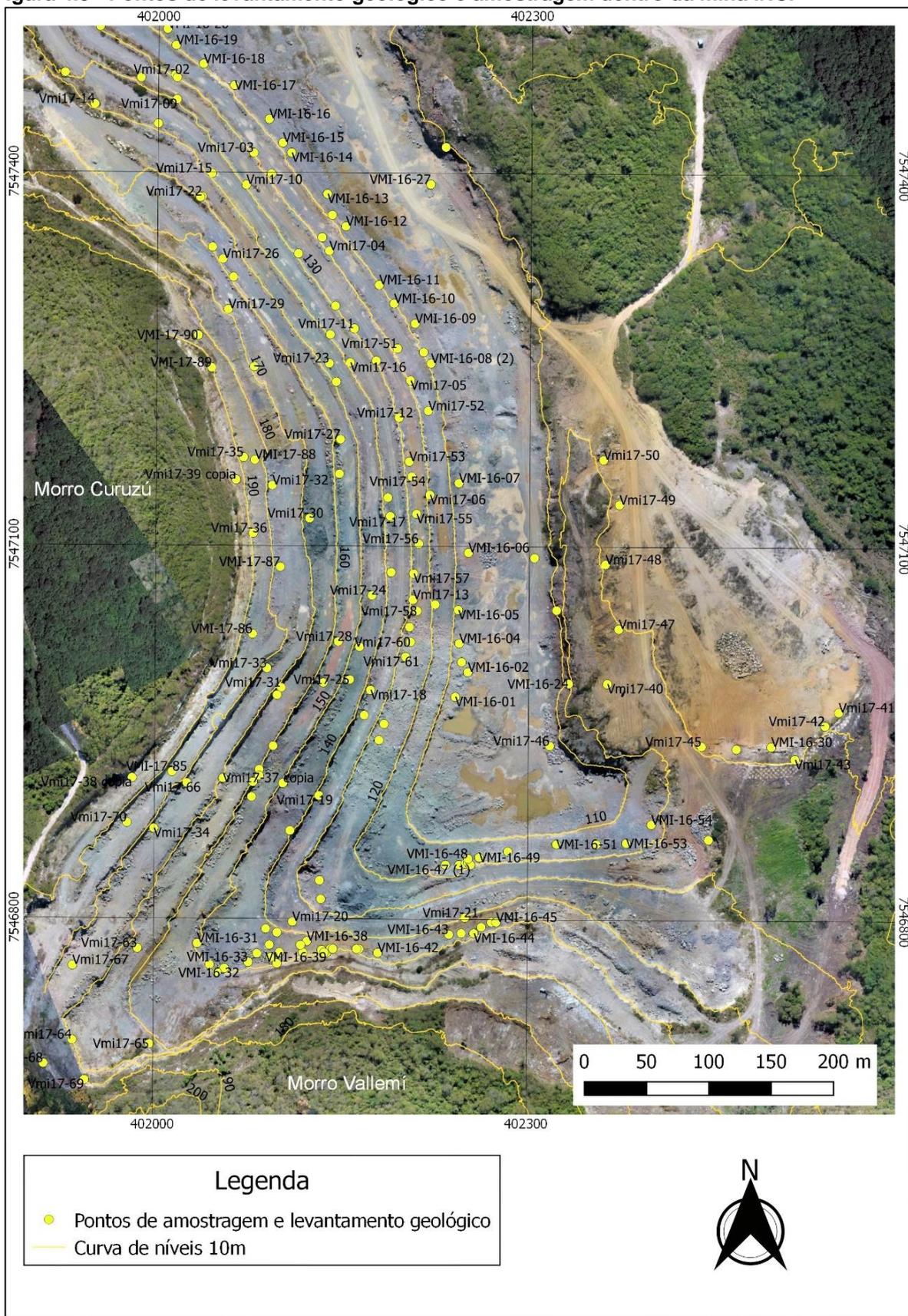
O levantamento geológico foi desenvolvido dentro da mina da INC, numa área de 60 hectares, utilizando afloramentos naturais e inúmeras exposições artificiais recentes, resultantes de intensa atividade minerária, com uso dos métodos clássicos de descrição de litotipos, medições estruturais e coleta de amostras. Foram coletadas 186 amostras (Anexo 1).

No levantamento geológico foram identificados os distintos litotipos presentes na mina, que são consideradas matérias-primas e que, no presente trabalho, foram utilizadas para a conformação da farinha crua e produção de clínqueres experimentais no laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

Nesta etapa do trabalho foi obtido o mapa geológico da mina detalhado, na escala 1:2000, onde se apresenta a delimitação dos principais litotipos presentes na área, entre os quais os que são empregados como matérias-primas.

Posteriormente, foram realizados estudos de petrografia, geoquímica e mineralógica aos principais litotipos.

Figura 4.3 - Pontos de levantamento geológico e amostragem dentro da mina INC.



Nota: Mina da Industria Nacional del Cemento (INC).
Fonte: Própria. Levantamento geológico.

4.4 Caracterização Geoquímica

Para a caracterização geoquímica dos litotipos foram coletadas em duplicata 173 amostras, que foram analisadas no laboratório de fluorescência de raios-X (FRX) da INC (Anexo 1), para a obtenção da composição química dos elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO), posteriormente foram processadas para a elaboração dos litotipos e as farinhas experimentais nos laboratórios da ABCP.

Foram utilizadas as classificações de Asland (1985) e Bissel e Chilingar (1967), a primeira é utilizada atualmente na INC para a classificação qualitativa das matérias-primas (Tabela 4.2), e a segunda foi empregada no sentido de melhor representar a variação na razão Ca/Mg, a qual se pretende ser a classificação a ser empregada nos trabalhos na mina (Tabela 4.3).

Tabela 4.2 - Classificação qualitativa das matérias-primas da INC.

Qualidade	SiO_2 %	CaO %	Al_2O_3 %
<i>Caliza</i>	---	≥ 49	---
<i>Marga</i>	---	$< 49 \geq 42$	---
<i>Lutita Calcárea</i>	---	$< 42 \geq 36$	---
<i>Lutita</i>	$\geq 21 \leq 45$	< 36	---
<i>Arcilla</i>	$> 45 \leq 60$	---	> 8
<i>Arenisca</i>	> 60	---	---

Fonte: ASLAND (1985).

Tabela 4.3 - Classificação de calcários e dolomitos com base razão Ca/Mg.

Nro. de Campo	Nome	Variação na razão Ca/Mg	
1	Calcário Calcítico	105,0	
2	Calcário magnesiano	105,0	60,0
3	Calcário dolomítico	60,0	16,0
4	Calcário muito dolomítico	16,0	4,7
5	Dolomito calcítico	4,7	2,0
6	Dolomito pouco calcítico	2,0	1,7
7	Dolomito	1,7	1,5
8	Dolomito magnesiano	1,5	1,0

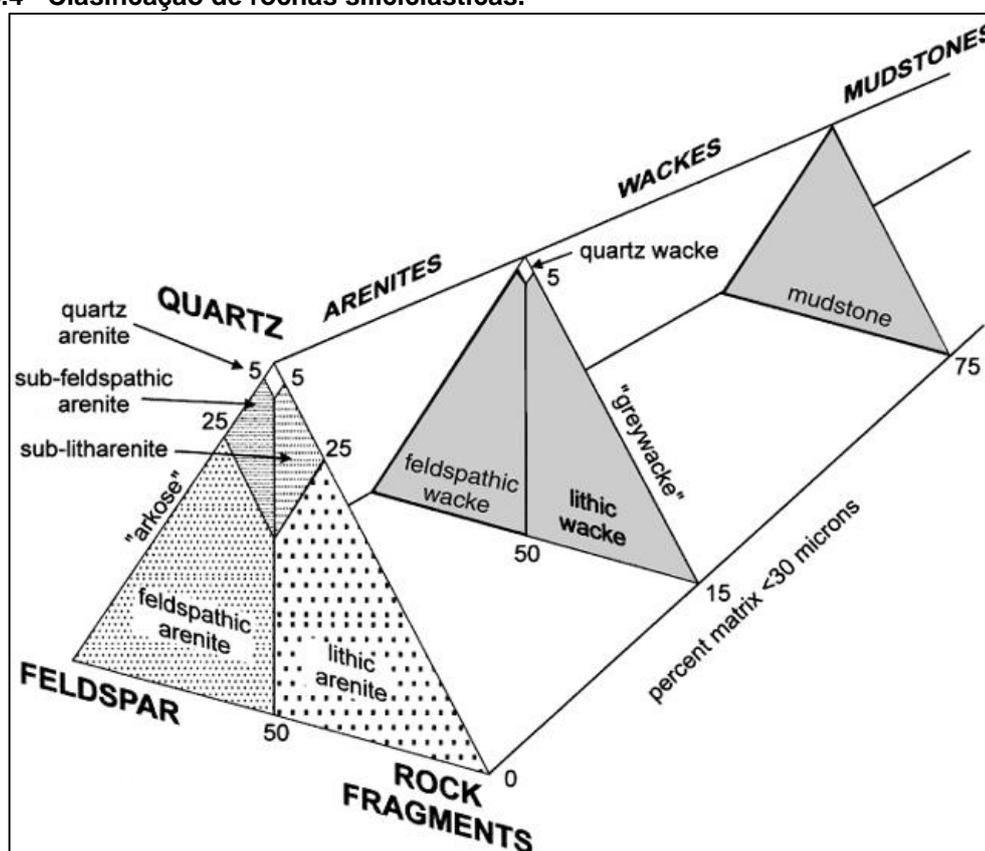
Fonte: BISSEL e CHILINGAR (1967).

4.5 Caracterização Petrográfica

Para a caracterização petrografia dos litotipos, foram confeccionadas 100 seções delgadas no laboratório de laminação do IGc-USP (Anexo 4). A caracterização foi realizada no laboratório de Petrografia Sedimentar do IGc-USP, com o emprego de microscópio petrográfico Leica Axion.

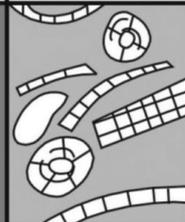
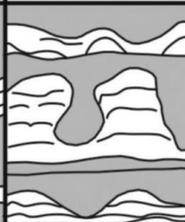
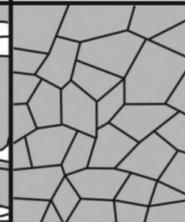
Para a caracterização das rochas siliciclásticas foi utilizada a classificação de Pettijohn et al. (1987) - Figura 4.4, e para as rochas carbonáticas a classificação de Dunham (1962) - Figura 4.5.

Figura 4.4 - Classificação de rochas siliciclásticas.



Fonte: PETTIJOHN et al. (1987).

Figura 4.5 - Classificação de rochas carbonáticas.

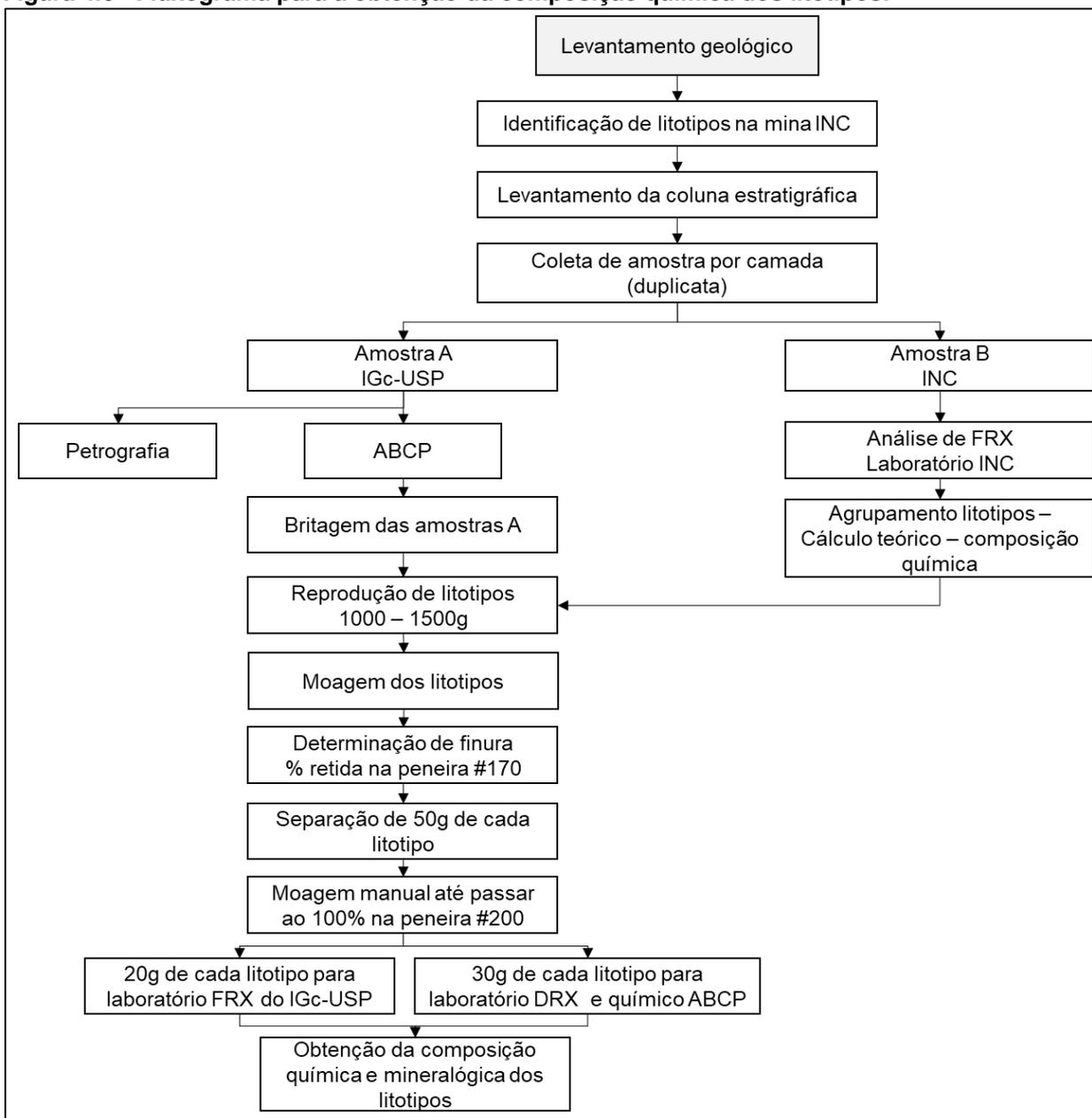
TEXTURA DEPOSICIONAL RECONHECÍVEL					Textura deposicional não-reconhecível
Componentes originais não-ligados durante a deposição				Componentes originais ligados durante a deposição	
Contém Matriz (Partículas tamanho argila/silte fino)			Sem matriz, grão-suportado		
Suportado pela matriz		O arcabouço é grão-suportado com matriz			
Menos de 10% de grãos	Mais de 10% de grãos				
<i>Mudstone</i>	<i>Wackestone</i>	<i>Packstone</i>	<i>Grainstone</i>	<i>Boundstone</i>	<i>Crystalline</i>
					

Fonte: Adaptado de DUNHAM (1962), TERRA et al. (2010).

4.6 Preparação das amostras dos litotipos

A Figura 4.6, mostra o fluxograma para a preparação das amostras e determinação das composições químicas dos litotipos identificados na mina INC.

Figura 4.6 - Fluxograma para a obtenção da composição química dos litotipos.



Nota: INC (*Industria Nacional del Cemento*); IGc-USP (Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo); ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland).

Durante o levantamento geológico da mina, foi levantada coluna estratigráfica da mina com coleta de amostras, que foram analisadas no mesmo dia nos laboratórios da INC. Demais amostras, foram analisadas no IGc-USP e na ABCP. Os resultados químicos e as amostras foram agrupadas por litotipos, tendo em conta a espessura e a composição química das camadas, utilizando o método estatístico do peso ponderado (quando maior espessura, mais peso de representatividade química corresponde à camada dentro do litotipo). Depois disto, foram calculadas as médias das composições químicas para cada litotipo (Anexo 2).

Todas as amostras obtidas no campo de forma independente foram britadas, utilizando um britador a mandíbula, marca Renard, na ABCP. Os materiais britados foram misturados nas proporções correspondentes ao cálculo prévio. Foi utilizada uma balança com precisão de dois dígitos para conformar os litotipos, nas quantidades de 1500g para o calcário mais puro e 1000g para os demais.

As amostras britadas dos distintos litotipos foram então pulverizadas e moídas com o emprego de um pulverizador e um moinho de bolas respectivamente. Durante a moagem foram controladas as finuras dos materiais com um peneirador aerodinâmico, na peneira #170 (abertura de 0,088mm), segundo a ABNT NBR 12826:2014 (2014 versão corrigida).

4.7 Análise química e mineralógica dos litotipos

As amostras moídas de cada litotipo, foram separadas numa quantidade de 50g e moídas novamente de forma manual, até 100% passante na peneira #200 (abertura 0,074mm), para serem distribuídas e analisadas da seguinte forma:

- a) 20g de amostra dos litotipos Misto, Ritmito Verde, Ritmito Vermelho e Calcário Cinza foram analisadas no laboratório de FRX do Instituto de Geociências (IGc-USP) para determinar a perda ao fogo (PF), preparação da pastilha fundida e análise química por fluorescência de raio-X (FRX) dos elementos maiores e menores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , SrO , SO_3);
- b) 30g de amostra do litotipo Calcrete para análise química pelo método de complexometria e gravimetria para determinar elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO) no Laboratório de Química da ABCP;
- c) cada litotipo foi enviado ao Laboratório de Mineralogia da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) para análise química semiquantitativa por fluorescência de raio-x (FRX);
- d) análise pelo método de difratometria de raios-x (DRX) para determinar a composição mineralógica dos litotipos no Laboratório de Mineralogia da ABCP.

Primeiramente, foram realizadas as caracterizações mineralógicas por difratometria de raios X (DRX) das amostras representativas dos litotipos. Como os materiais são predominantemente rochas carbonáticas optou-se por realizar os

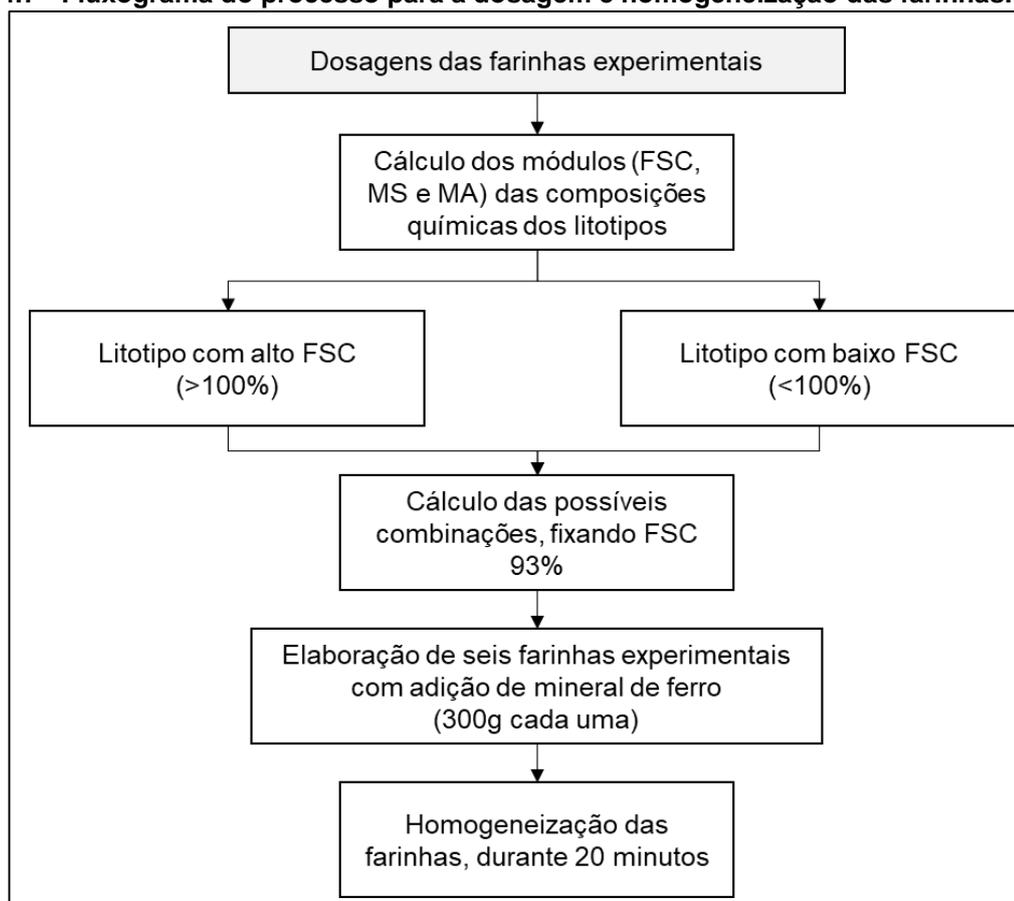
ensaios na amostra total e na porção insolúvel em ácido clorídrico misturado com água deionizada na proporção de 1:10. Esse último para identificar melhor os componentes menores.

Também se realizou a análise semi-quantitativa por espectrometria de raios-X dos litotipos, para tanto foram preparadas pastilhas prensadas com ácido bórico. O objetivo dessas análises foi de conhecer os elementos químicos menores presentes nos materiais analisados.

4.8 Estudo de dosagem e homogeneização das farinhas experimentais

No Fluxograma se mostra os processos realizados para dosagem e homogeneização das farinhas experimentais (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Fluxograma do processo para a dosagem e homogeneização das farinhas.



Nota: FSC (Fator de Saturação de Cal); MS (Módulo de Sílice); MA (Módulo de Alumínio).

Com os resultados das análises químicas de cada litotipo foram realizados os estudos de dosagem das farinhas experimentais. Os resultados da composição química dos litotipos foram armazenados em planilha eletrônica para fazer o cálculo

dos teores de cada um dos litotipos na elaboração das farinhas experimentais, levando-se em conta o Fator de Saturação da Cal (FSC), e os Módulos de Sílica e Alumínio (MS e MA) projetados.

Tabela 4.4 – Parâmetros de dosagem das farinhas experimentais projetadas.

Módulo	Parâmetro
FSC	93%
MS	2,2 - 2,8
MA	1,1 - 1,7

Nota: Foram adequados aos parâmetros normais utilizados na indústria cimenteira.

Durante as dosagens se deu preferência à obtenção de um valor de FSC fixo de 93%, podendo-se trabalhar com os valores de MS e MA de acordo com o intervalo apresentado na Tabela 4.4.

Nessa etapa, procurou-se estabelecer as misturas possíveis entre os litotipos caracterizados. Nem todos os litotipos e suas misturas se mostraram adequados a preparação de farinhas para a fabricação de clínquer.

Depois de determinada a composição das farinhas com base em um cálculo teórico, os diferentes litotipos foram misturados de acordo com as porcentagens correspondentes. Utilizou-se uma balança de precisão, marca Metler AC 100, com três dígitos, para gerar uma quantidade de 300g para cada farinha experimental. Após a pesagem as farinhas foram homogeneizadas manualmente. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos especiais e preenchidos de ar, logo foram fechadas hermeticamente e agitadas durante 20 minutos.

4.9 Análise química das farinhas experimentais e industrial

Depois de homogeneizadas foram realizadas as análises químicas das farinhas obtidas, com a intenção de verificar sua conformidade em relação ao projetado nos estudos de dosagem.

As análises químicas foram realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku RIX 2000 da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) pelo método das pastilhas fundidas (pérolas de vidro), obtidas pela fusão da amostra em conjunto com um fundente de tetraborato de sódio na proporção de 1:5. As análises utilizaram como referência uma curva de calibração elaborada com padrões primários de cimento NIST (*National Institute of Standards and Technology*) e dois padrões elaborados pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas – SP). As condições do equipamento foram:

- a) atmosfera vácuo (aproximadamente 3,7Pa);
- b) tensão e corrente do tubo de Rh 50kV e 50mA, respectivamente.

4.9.1 Determinação da perda ao fogo (PF) das farinhas

A determinação da perda ao fogo (PF) das farinhas, foi feita com o seguinte procedimento:

- a) calcinação e pesagem de um cadinho de porcelana (P2);
- b) pesagem da farinha, aproximadamente 3,0g (P1) em um cadinho de porcelana previamente calcinado e pesado (P2);
- c) calcinação da farinha em mufla a $1.000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ por 1 hora;
- d) após este tempo colocou-se o cadinho com a amostra calcinada no dessecador, espera-se até que todo o ar quente saia e fecha-se a válvula da tampa;
- e) aguardar o resfriamento;
- f) pesar cadinho com a amostra, devidamente resfriado (P3);
- g) calcular a perda ao fogo (PF) com a Equação 6.1.

Equação 4.1 - Para determinar a Perda ao Fogo (PF).

$$Perda\ ao\ Fogo\ (\%) = \frac{(P1 + P2) - P3}{P1} \times 100$$

Fonte: Procedimento utilizado na ABCP (Formulário 5022).

4.9.2 Preparação das pastilhas fundidas das farinhas

Depois de determinar a perda ao fogo (PF), realizou-se a confecção das pastilhas fundidas de cada farinha experimental e industrial. Para isso misturou-se 6,7500 ±0,0001 g do fundente de tetraborato de sódio (99,5% Na₂B₄O₇ – 0,5% LiBr) com 1,3500 ±0,0005g da amostra calcinada correspondente a cada farinha. Essa mistura é levada para a máquina de Fusão Claisse M4 e segue-se o procedimento:

- a) coloca-se o material misturado dentro do cadinho de Pt/Au;
- b) acomoda-se o molde e o cadinho com a amostra na máquina de fusão;
- c) liga-se o registro de gás propano entre 7 e 10 Psi, abrir a válvula e dar ignição;
- d) utiliza-se o programa 1 do equipamento de fusão, que demora cerca de 13 minutos. para concluir a pastilha fundida.
- e) depois de resfriar, retira-se a pastilha fundida do molde com muito cuidado, para evitar o trincamento.

4.9.3 Análise química semi-quantitativa das farinhas

Para determinar todos os elementos químicos presentes nas farinhas, também foi realizada a análise semi-quantitativa dos elementos químicos. As amostras foram preparadas em pastilhas prensadas e logo analisadas no equipamento de fluorescência de raio-X pelo método da sensibilidade (análise sem padrões).

4.10 Determinação do Índice de Queimabilidade

O Índice de Queimabilidade (IQ) das farinhas se baseia no conteúdo de cal livre residual após a queima laboratorial nas temperaturas de 1350, 1400, 1450 e 1500°C, é o método que vai avaliar a aptidão das farinhas.

A queima das farinhas e a produção dos clínques experimentais foi realizada em forno mufla de alta temperatura marca Nezschi.

A partir do ensaio da cal livre residual, foram obtidos o teor de cal livre presente nos clínques experimentais correspondentes às temperaturas de calcinação 1350, 1400, 1450 e 1500°C, e procedeu-se ao cálculo do índice de quemabilidade (IQ), que é definido na Equação 4.2 apresentadas a continuação.

Equação 4.2 – Cálculo do índice de quemabilidade

$$(IQ) = \frac{A}{B} \times 3,73$$

onde:

$$A = \% \text{ cal livre}_{1350^{\circ}\text{C}} + \% \text{ cal livre}_{1400^{\circ}\text{C}} + 2 \cdot \% \text{ cal livre}_{1450^{\circ}\text{C}} + 3 \cdot \% \text{ cal livre}_{1500^{\circ}\text{C}}$$

$$B = \sqrt[4]{(\% \text{ cal livre}_{1350^{\circ}\text{C}} - \% \text{ cal livre}_{1500^{\circ}\text{C}})}$$

Fonte: ABCP. Método Krupp Polysius.

Uma vez calculado o IQ é possível classificar a farinha em função de sua quemabilidade, na Tabela 4.5 apresenta essa classificação.

Tabela 4.5 – Classificação da queimabilidade da farinha.

IQ	Classificação	Codificação
até 60	Muito fácil	MF
60 a 80	Fácil	F
80 a 100	Normal	N
100 a 120	Pouco difícil	PD
120 a 140	Difícil	D
140 a 160	Muito difícil	MD
acima de 160	Extremamente difícil	ED

Fonte: ABCP. Método Krupp (MUMME, 1995)Polysius.

Posteriormente, para analisar o comportamento das farinhas, os resultados de FSC vs IQ são plotados no gráfico dotado de curvas de referência empíricas propostas por Krupp Polysius (s.d.).

4.10.1 Preparação dos *pellets* das farinhas

Nesta etapa do trabalho foram confeccionados os *pellets* para cada farinha, procedeu-se da seguinte forma:

- a) pesa-se aproximadamente 100g de amostra das farinhas e 20ml de água destilada;
- b) coloca-se toda a farinha em um recipiente grande (de preferência um almofariz de ágata grande). Adiciona-se gradativamente a água misturando tudo com uma espátula de modo a produzir uma massa homogênea.
- c) em seguida, com as mãos, moldar bolinhas *pellets* de aproximadamente 1 a 1,5cm de diâmetro, o que resultará em a mais ou menos 60 *pellets*;
- d) colocar os *pellets* na estufa para secagem a 100°C durante 12 horas.

4.10.2 Calcinação dos *pellets*

Depois preparados os *pellets* foram queimados e para isso se procedeu da seguinte forma:

- a) os *pellets* secos foram colocados em uma cápsula de porcelana e calcinados em forno mufla a 600°C durante 30 minutos, para retirada de toda água livre e estrutural;
- b) o resfriamento dos *pellets* foi feito dentro de um dessecador;
- c) após resfriados, os *pellets* foram calcinados em forno mufla nas temperaturas de 1350, 1400, 1450 e 1500°C.
- d) aquece-se o forno de alta temperatura a 1350°C. Em um cadinho de platina, coloca-se de 15 a 20 *pellets* e com o auxílio de uma pinça de ponta de platina introduz-se ao forno ajustado previamente. Aguarda-se por 15min e retira-se o cadinho resfriando-o rapidamente com o auxílio de uma ventoinha;
- e) após o resfriamento dos *pellets* calcinados, eles devem ser acondicionados em embalagem devidamente identificada;
- f) repete-se essa operação para as outras três temperaturas 1400, 1450 e 1500°C.

4.10.3 Clínqueres experimentais para microscopia ótica.

Depois de calcinados os *pellets* a cada uma das temperaturas 1350, 1400, 1450 e 1500°C, passamos a chamá-los de clínqueres experimentais. Os clínqueres produzidos à temperatura de 1450°C foram separados numa quantidade de cinco *pellets*, para a preparação da seção polida do clínquer e posterior avaliação qualitativa dos principais constituintes (alita, belita, C₃A, C₄AF e CaO livre) sob microscópio ótico com luz refletida.

4.10.4 Moagem dos clínqueres experimentais

Os clínqueres experimentais foram moídos em duas etapas. A primeira etapa foi realizada no moinho de discos (Herzog) durante 60 segundos, uma parte desses materiais moídos foi separada para a análise de difratometria de raios-x (DRX), e a

outra, passa para a segunda etapa, que consistiu na moagem manual em almofariz de ágata. Depois de moídos procede-se a determinação da cal livre residual.

Os resultados da análise de difração de raios-x (DRX) foram utilizadas posteriormente na quantificação de fases dos clínqueres pelo método de Rietveld.

4.10.5 Determinação do teor de cal livre residual

Os ensaios de cal livre residual foram feitos em duplicatas, e executados conforme a norma NBR NM 13:2012 (Versão corrigida:2013), Cimento Portland – Análise química – Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol (ABNT, 2013).

O método estabelece que 1g de amostra de clínquer moído ou cimento seja mantido em solução de etilenoglicol previamente neutralizado (pH-7 a 8), durante 30 minutos a 65°C em banho-maria. Após essa etapa a solução é filtrada e o passante é titulado com ácido clorídrico.

A cal livre presente no clínquer eleva o pH da solução, de modo que o conteúdo de ácido necessário para neutralizar novamente a solução é proporcional ao teor de cal livre presente.

4.11 Microscopia óptica do clínquer

Para a realização dos ensaios de microscopia óptica de luz refletida foram elaboradas seções polidas das amostras de clínquer experimental. Por tanto, os clínqueres foram primeiramente lixados de modo que o núcleo do nódulo ficasse exposto.

Na sequência, os pellets lixados foram embutidos em resina epóxi à vácuo de modo que grande parte dos poros fosse preenchida pela resina, o que facilita sua observação.

As seções polidas foram observadas ao fotomicroscópio ótico Zeiss Modelo II, com sistema ótico triplo que possibilita ampliações de 62,5 a 1000 vezes. As principais feições do clínquer e sua textura foram reveladas por meio de ataques químicos que destacam de modo diferente cada uma das fases, conforme a Tabela 6.6.

Tabela 4.6 - Reagentes utilizados na identificação de fases e feições ao microscópio óptico.

Reagente	Concentração	Tempo de ataque (segundo)	Tipo	Reposta				
				Alita (C ₃ S)	Belita (C ₂ S)	C ₃ A	Ferrita (C ₄ AF)	CaO livre
Sulfato de magnésio	Solução de MgSO ₄ (5%) em água destilada	5	Coloração	***	**	-	-	*
Ácido nítrico	Solução de HNO ₃ (1%) em álcool etílico + 1/3 água	5	Coloração e estrutural	**	***	-	-	*
Sem ataque químico	-	-	Estrutural	-	-	-	-	***

Nota: (-) Não observa-se; (*) Ataque fraco; (**) Ataque médio; (***) Ataque intenso.

Fonte: ABCP.

4.12 Difractometria de raios-X (DRX) e Método de Rietveld

As análises de difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas com o material policristalino (método do pó), na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), com o difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX 1100, dotado de tubo de Cu de potência 2kW, geometria Bragg-Brentano com configuração horizontal $\theta:2\theta$ e varredura por passo angular goniômetro horizontal, detector de cintilação e monocromador de grafite.

Tabela 4.7 - Condições instrumentais de coleta dos difratogramas.

Análise Qualitativa	Análise Quantitativa (Rietveld)
Tensão e corrente do tubo: 40kV e 20mA	Tensão e corrente do tubo – 40 kV e 40mA
Intervalo analítico: $2\theta - 3 - 60^\circ$	Intervalo analítico $2\theta - 10 - 70^\circ$
Contínuo: 2°/min	Passo angular – 0,02°
Monocromador no feixe difratado	Tempo – 11s
Radiação de cobre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$)	Monocromador no feixe difratado
Fenda de divergência – 1deg	Radiação de cobre ($\lambda K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$)
Fenda de espalhamento – 1deg	Fenda de divergência – 0,5deg
Fenda de recebimento - 0,6mm	Fenda de espalhamento – 1deg
Fenda do monocromador -0,6mm	Fenda de recebimento - 0,3mm
	Fenda do monocromador -0,6mm

Fonte: ABCP, Laboratório de Mineralogia.

Para o refinamento pelo método de Rietveld utilizou-se o software *High Score Plus 3.0*.

Primeiramente foi realizada uma análise qualitativa dos dados obtido no difratograma, para determinar qual é a estrutura que melhor se ajustaria aos clínqueres experimentais, o procedimento constiu em:

- a) determinação da linha de base (*background*) do difratograma;
- b) procura automática dos picos (*search peaks*);
- c) verificação manual dos picos detetados, correcção no caso que corresponda;
- d) procura com restrições dos padrões no banco de dados (*search - match*);
- e) conformação do listado de padrões (*pattern list*).

Para a aplicação do refinamento pelo método de Rietveld e obtenção dos resultados dos compostos foi necessária a prévia compilação de dados relacionados às estruturas dos constituintes presentes.

A escolha dos dados de estruturas cristalinas dos compostos envolvidos é de grande importância para a exatidão dos resultados quantitativos. Por meio de pesquisa no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) foram selecionados dados estruturais de alita, belita, C₃A, C₄AF e CaO livre (Tabela 6.8).

Tabela 4.8 - Compostos utilizados no refinamento.

Compostos	Código ICSD	Sistema cristalino	Autor/es
Alita (C ₃ S)	81100	Monoclinio	Mumme, W.G. (1995)
Belita (C ₂ S)	81096	Monoclinio	Mumme et al. (1995)
C ₃ A	1841	Cúbico	Mondal e Jeffery (1929)
C ₄ AF	97926	Ortorrômico	Waerenborgh, et al. (2003)
CaO livre	61550	Cúbico	Natta e Passerini, (1929)

Fonte: ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Na segunda etapa, foi realizada uma análise quantitativa com os seguintes processos:

- a) dentro do programa seleciona-se na aba controle de refinamento (*refinement control*), o modo semi-automático;
- b) inserem-se as fases cristalinas C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF e CaO livre, no formato *.CIF;
- c) nas variáveis globais (*global variables*) se determina a linha de base (*background*);
- d) ativa-se os fatores de escala (*scale fator*) das fases, e se procede ao primeiro refinamento, esta opção fica ativo durante todo o processo;
- e) logo, para a correção da posição da amostra, ativa-se a opção *sample displacement*, e se procede a refinar, depois disso se desativa a opção.
- f) posteriormente, procede-se a refinar e fixar as celas unitárias, W's, V's, U's, orientação preferencial da alita, parâmetros assimétricos, parâmetros de picos 1's, 2's e 3's.

5 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A presente dissertação de mestrado inova ao realizar uma caracterização geológica detalhada dos principais tipos litológicos empregados como matéria-prima para a fabricação do cimento Portland, aqui denominados litotipos, ao invés de simplesmente realizar coletas de amostras para os ensaios específicos para a verificação de sua aplicabilidade para fabricação de cimento.

A partir do mapeamento geológico de detalhe, na escala 1:2000 - Anexo 5, com coleta de amostras, foi elaborada a coluna estratigráfica da mina INC, que corresponde ao Grupo Itapucumí de idade Neoproterozoica Ediacarana (Figura 5.1), e o mapa geológico a partir de levantamento aerofotogramétrico com uso de drone e elaboração de modelo em três dimensões (3D) – Anexo 6, ver Figura 5.2, o qual mostra as posições geo-espaciais dos litotipos dentro da mina INC.

Desta forma, o trabalho parte de uma base geológica robusta ao invés apenas de amostragem não representativa ou, como é feito na maioria dos trabalhos para cimento, a partir apenas da análise química da matéria-prima para elaboração da farinha crua.

A geologia da mina da INC não é simples. Trata-se de sucessões deformadas em dobramento isoclinal com flanco invertido (CAMPANHA et al., 2010), onde foram identificados nove litotipos, dos quais cinco serão detalhados, por serem mais abundantes. Esses litotipos podem ser utilizadas como matérias-primas, que receberam denominações que possam o a ser empregadas na operação diária da mina, tanto em Português como em Guaraní. Os nomes foram dados com base nas características visuais, principalmente cor, para justamente facilitar a identificação.

Os nove litotipos são:

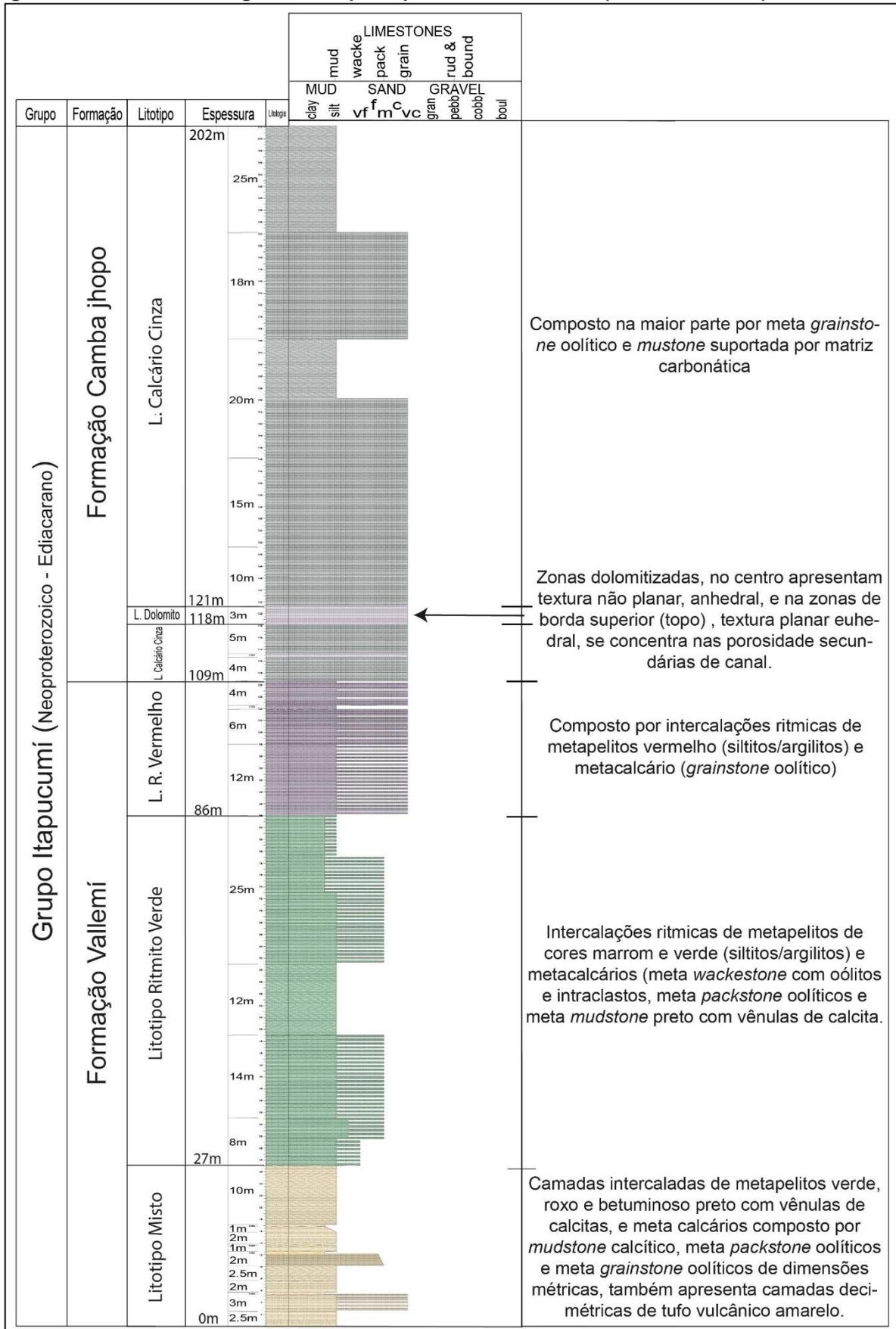
- a) litotipo Misto (*Itá jopara*);
- b) litotipo Ritmito Verde (*Itá hovyũ*);
- c) litotipo Ritmito Vermelho (*Itá pytã*);
- d) litotipo Calcário Cinza (*Itá hungy*);
- e) litotipo Calcrete (*Itá manduvi sa'yju*);
- f) litotipo Dolomito (*Itá pytãngy*);
- g) litotipo Arenito Vermelho (*Itá atã pytã*);
- h) litotipo Lamprofiro (*Itá hũ*);

i) litotipo Vulcânica Basica (*Itá kui sa'yju*).

Os primeiros cinco litotipos mencionados são considerados matéria-prima, enquanto o Litotipo Dolomito, com alto conteúdo de magnésio, pode vir a ser utilizado, desde que misturados a calcários calcíticos. O Litotipo Arenito Vermelho que é um arenito quartizítico, considerado material estéril, devido ao elevado conteúdo de sílica o que, por sua vez, o torna muito abrasivo. O Litotipo Lamprofiro encontra-se em forma esporádica e com uma quantidade mínima que não afeta a lavra da mina. E, por último, o Litotipo Vulcânica Básica, que se encontra em pouca quantidade na zona leste da mina, e não é utilizado como matéria-prima. Os resultados das análises químicas dos litotipos Arenito Vermelho, Lamprofiro e Vulcânica Básica, encontram-se no Anexo 3.

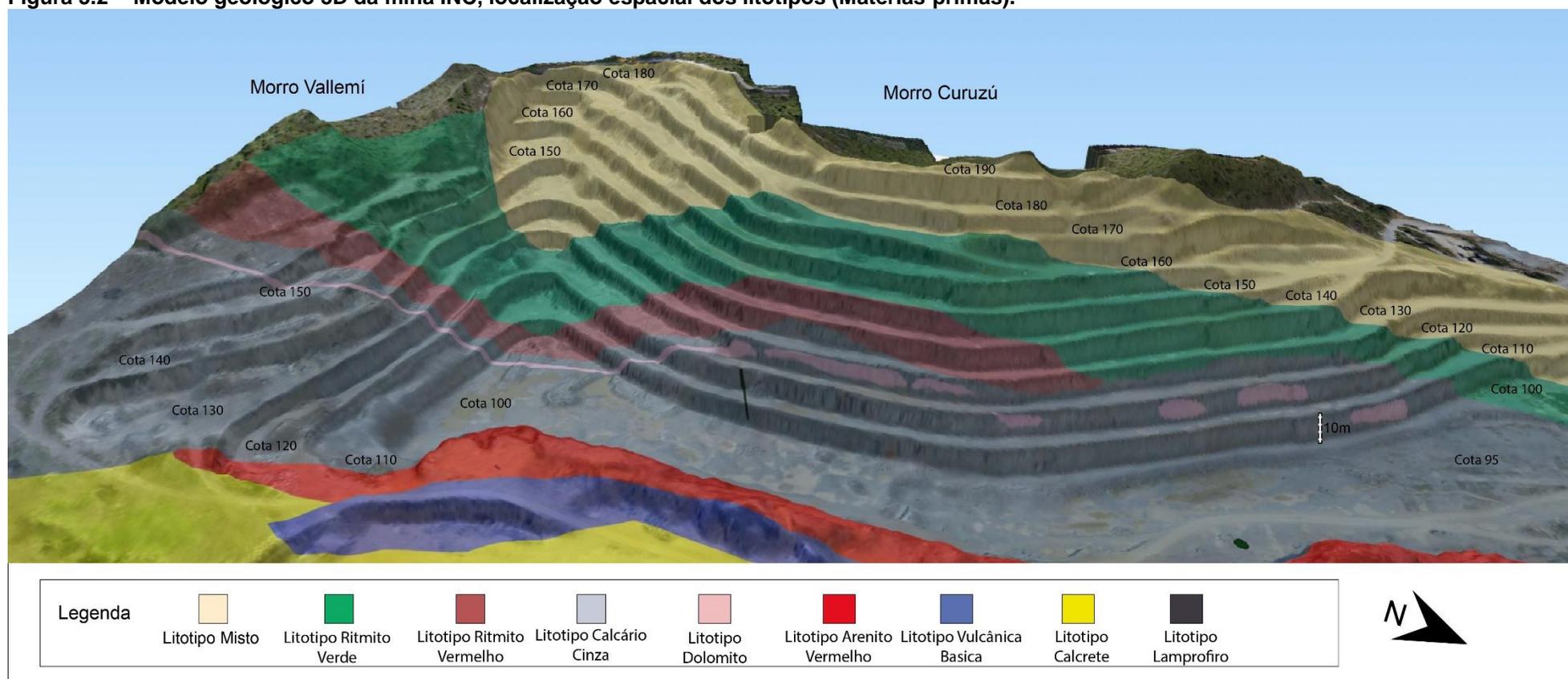
A representação principal da mina se mostra na coluna estratigráfica do Grupo Itapucumí na mina INC (Figura 5.1), levantada no setor sul (morro Vallemí) nas cotas 140 e 110, na qual se indica as camadas correspondente aos litotipos estudados, representados também em modelo 3D (Figura 5.2).

Figura 5.1 - Coluna estratigrafica Grupo Itapucumí na Mina INC (Cotas 140 – 110).



Nota: Coluna estratigráfica referencial, para mostrar as posições dos litotipos.

Figura 5.2 - Modelo geológico 3D da mina INC, localização espacial dos litotipos (Matérias-primas).



Nota: Em base a trabalhos de levantamento topográfico, aerofotogramétrico e geológico.

Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

5.1 Litotipo Misto (*Itá Jopara*)

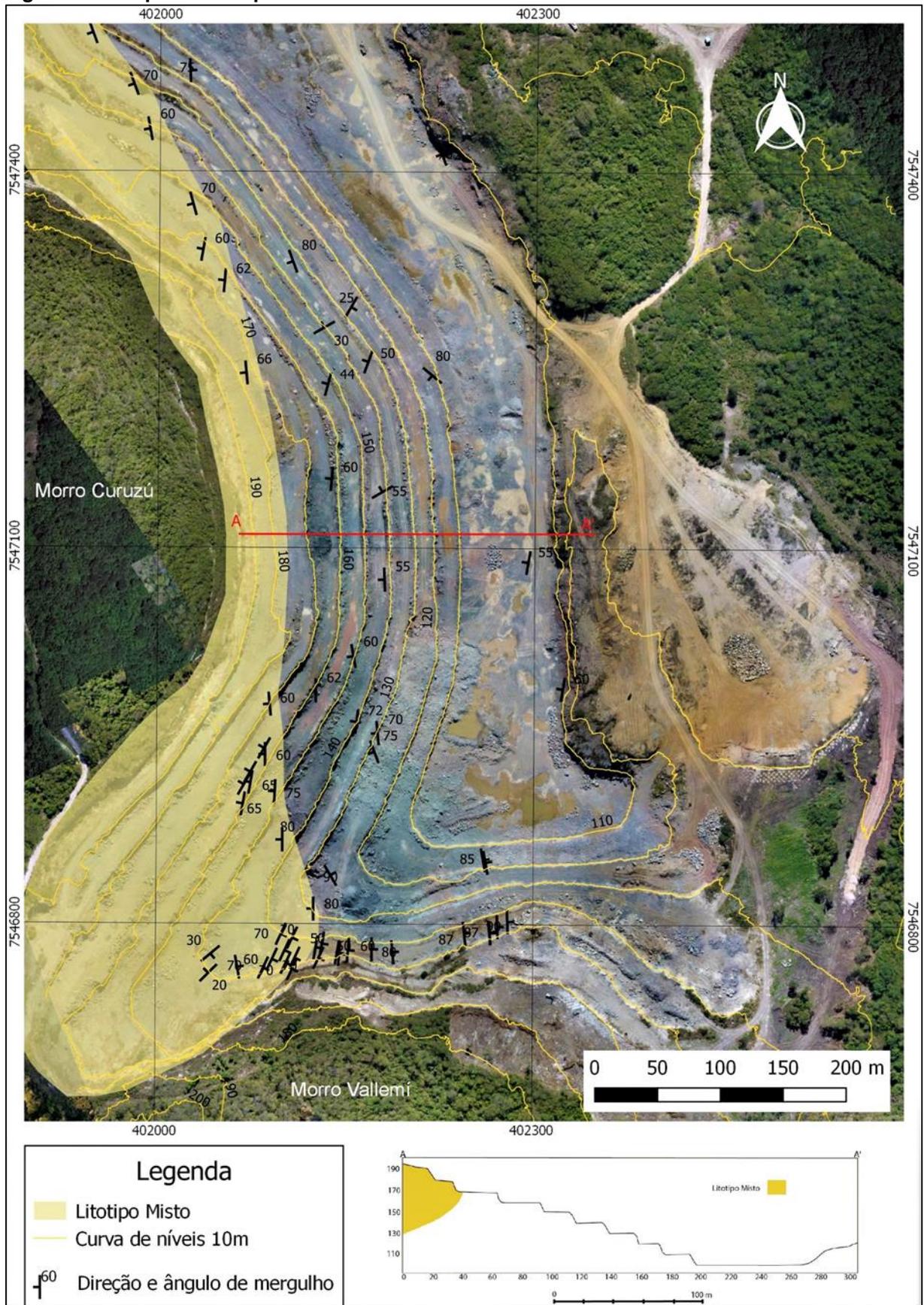
O Litotipo Misto, com denominação em Guaraní *Itá Jopara* (*Itá* – rocha, *Jopara* – misturada) encontra-se na base da sucessão estratigráfica pertencendo a Formação Vallemí do Grupo Itapucumí. Porém, devido à inversão resultante do dobramento isoclinal, posiciona-se espacialmente no topo dos Morros Curuzú e Vallemí (Figura 5.2 e Figura 5.3).

O Litotipo Misto está constituído por camadas intercaladas de metapelitos verde, roxo e betuminoso preto com vênulas de calcitas, e metacalcários composto por *mudstone* calcítico, meta *packstone* oolíticos e meta *grainstone* oolíticos de dimensões métricas, também apresenta camadas decimétricas de tufo vulcânico amarelo. São detalhados na coluna estratigráfica do Litotipo Misto (Figura 5.7), onde se mostra a composição química e a classificação petrográfica das camadas.

A descrição coincide com trabalhos anteriores de vários autores (HARRINGTON, 1950; ECKEL, 1959; PUTZER, 1962; WIENS, 1986; BOGGIANI, 1998; BOGGIANI e GAUCHER, 2004), que consideram a Formação Vallemí como a base do Grupo Itapucumí, composta por sedimentos terrígenos, representados por conglomerados e arenitos imaturos que gradam para sucessões rítmicas entre pelitos, margas e calcários impuros.

Em trabalho mais recente, Warren (2011) definiu esse pacote como inserido em parte de uma nova formação, denominada Formação Cerro Curuzú, posicionanda no topo do Grupo Itapucumí. Por questão de prioridade, optou-se por manter a proposta original como Formação Vallemí, sendo que este pacote é o mais basal da seção levantada (Figura 5.6).

Figura 5.3 - Mapa do Litotipo Misto na mina da INC.



Nota: Elaborado no programa QGIS 2.18.

Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

Como se observa no mapa do Litotipo Misto (Figura 5.3), o mesmo está exposto em forma de uma faixa com direção norte-sul nas cotas superiores da mina INC. No morro Curuzú as camadas apresentam mergulho que variam de 60 a 70° em direção noroeste (NW), e as estruturas geológicas evidenciam que a sucessão se encontra dobrada e invertida (Figura 5.4 e Figura 5.5). Enquanto que no morro Vallemí, o mergulho é de 60 a 70°, mas na direção sudeste (SE), o dobramento é mais suave (Figura 5.6). Com base nessas observações, o levantamento da coluna estratigráfica foi feito no morro Vallemí, setor sul da mina INC, especificamente na cota 140, continuando na cota 110.

Figura 5.4 – Frente de lavra mina INC, dobramento do Litotipo Misto no morro Curuzú,.



Nota: Contato entre o Litotipo Misto e Ritimito Verde, e observa-se a dobra tumbada.

Figura 5.5 – Fechamento da dobra das camadas do Litotipo Misto, na cota 170 do morro Curuzú



Nota: A dobra evidencia que a sucessão dos litotipos está invertida, especificamente no morro Curuzú.

Figura 5.6 – Frente de lavra mina INC no morro Vallemí (setor sul). Exposição do Litotipo.



Nota: Contato entre o Litotipo Misto e Ritmito Verde, observa-se dobra no fundo da mina (W).

Foi possível levantar 27 m aproximadamente de espessura do Litotipo Misto, que corresponde à formação Vallemí, base do Grupo Itapucumí (Figura 5.7), o levantamento foi feito na cota 140, de direção oeste para leste (Figura 5.6).

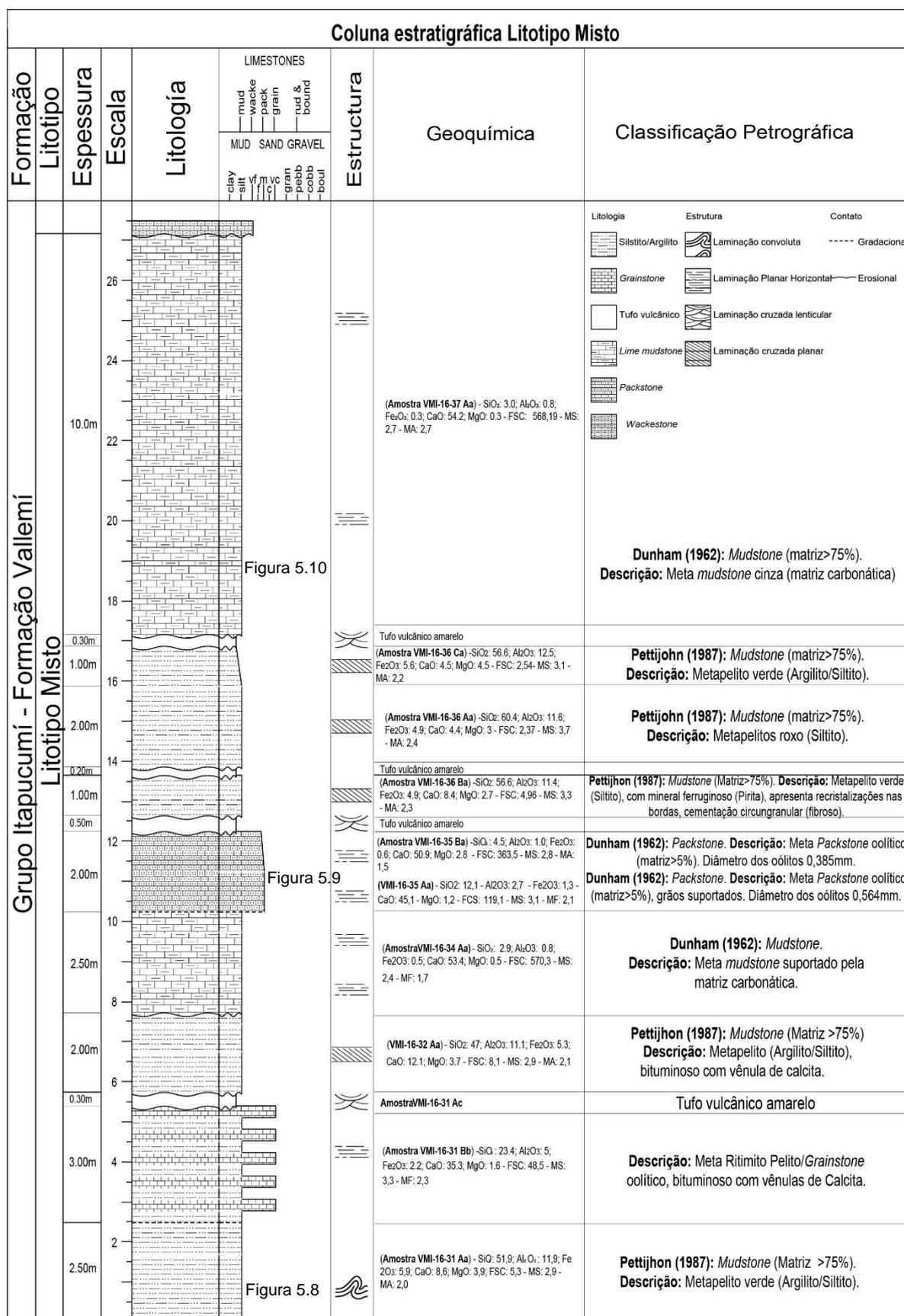
De acordo com a classificação petrográfica das camadas que correspondem ao Litotipo Misto, observa-se que na base está composta por meta *mudstone* (metapelitos verde siltitos/argilitos) que possuem matriz maior ao 75%, grãos de quartzo e porosidade secundária de canal (Figura 5.8), e está sobreposto por meta *grainstone* oolíticos.

Na parte intermediária observam-se camadas compostas por grãos de oólitos suportados com matriz maior a 5%, classificando como meta *packstone* oolíticos. Os oólitos apresentam diâmetros de 0,3 a 1,2mm, e estão parcialmente preservados, recheados de calcita fina a medianamente cristalina (Figura 5.9), por cima se encontra metapelitos roxo (siltito).

No topo, encontra-se uma camada de meta *mudstone* cinza, rocha carbonática suportada pela matriz com menos de 10% de grãos, com espessura de 10m aproximadamente (Figura 5.10).

No presente trabalho, optou-se por considerar todo material menor que 0,0625mm (tamanho de silte) como matriz, utilizando a classificação de rochas carbonáticas apresentada por Terra et al. (2010) e empregadas para as bacias sedimentares brasileiras.

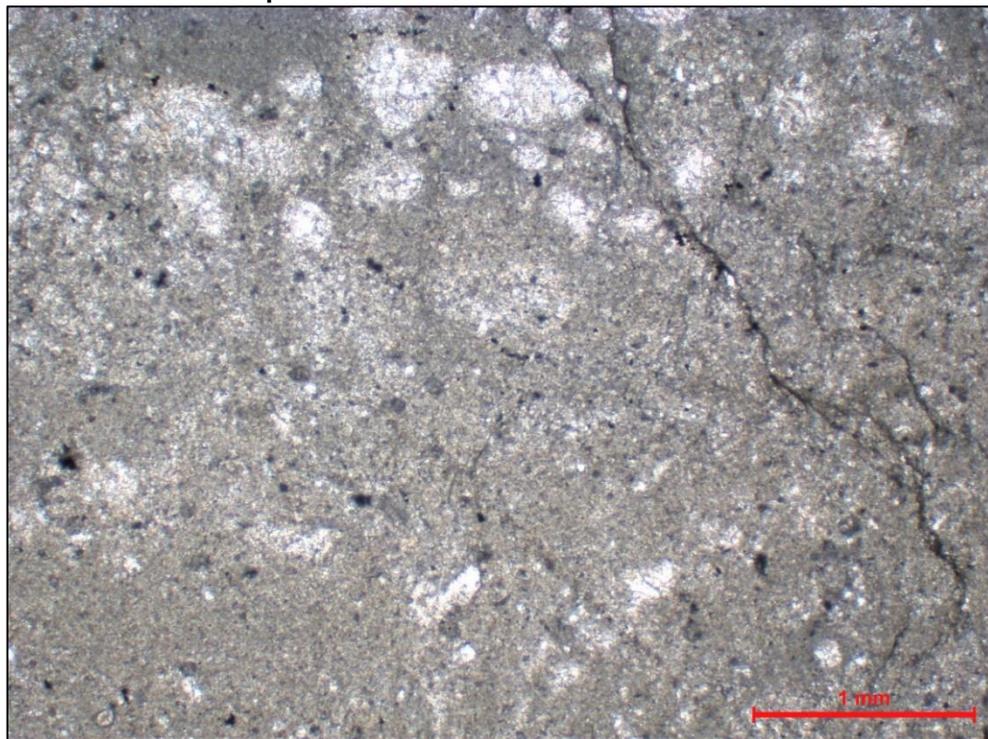
Figura 5.7 - Coluna estratigráfica do Litotipo Misto.



Nota: Levantamento realizado na cota 140 da mina INC (morro Vallemí).

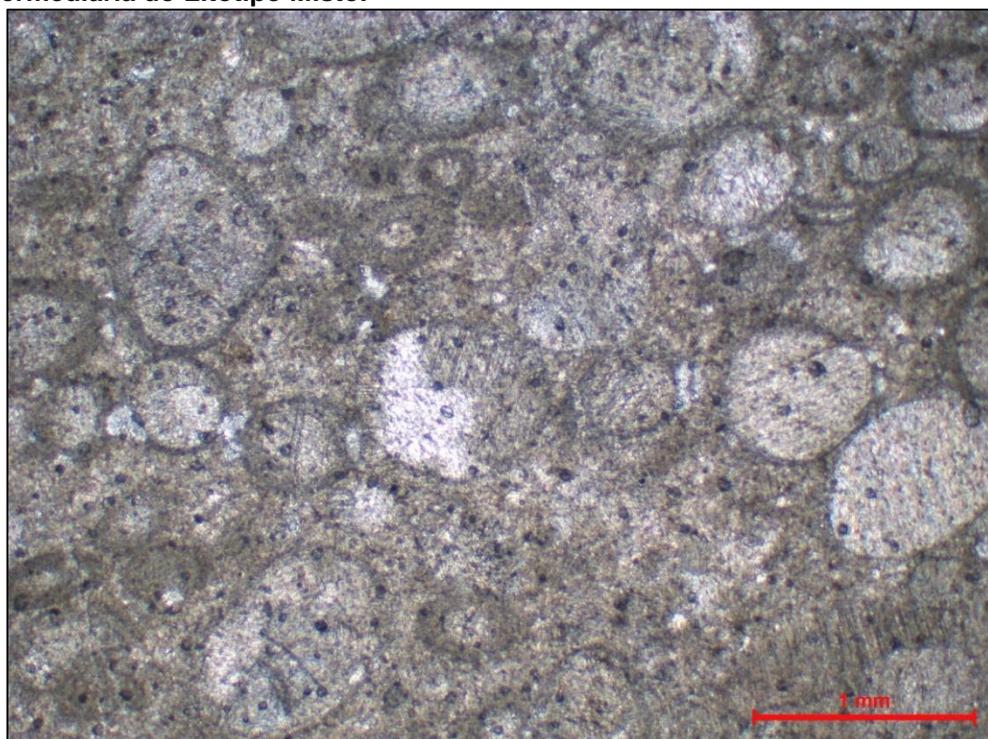
Fonte: Própria.

Figura 5.8 – Seção delgada da amostra VMI-16-31 Aa, de calcário intercalado a meta pelito verde, se encontra na base do Litotipo Misto.



Nota: Apresenta grãos de quartzo, e porosidade secundária de canal. Objetiva 2.5x, nicois paralelos. Composição química: CaO 8,6%; SiO₂ 51,6%; Al₂O₃ 11,9; Fe₂O₃ 1,3; MgO 1,2.

Figura 5.9 – Seção delgada da amostra VMI-16-35 Aa, meta *packstone* oolítico, posicionada na parte intermediária do Litotipo Misto.



Nota: Objetiva 2.5x, nicois paralelos. Composição química: CaO 45,1%; SiO₂ 12,1%; Al₂O₃ 2,7; Fe₂O₃ 1,3; MgO 1,2.

Figura 5.10 – Seção delgada da amostra VMI-16-37 Aa, meta *mudstone* cinza, se encontra no topo do Litotipo Misto.



Nota: Objetiva 2.5x, nicois paralelos. Composição química: CaO 54,2%; SiO₂ 3,0%; Al₂O₃ 0,8; Fe₂O₃ 0,3; MgO 0,3.

Para obter a composição química dos litotipos, as amostras coletadas no campo foram agrupadas de acordo a coluna estratigráfica levantada dentro da mina, tendo em conta a espessura e a composição química de cada amostra que foram analisadas por o método químico de fluorescências de raios-X na INC. Com o emprego do método estatístico da média ponderada foram calculadas as composições químicas de cada litotipo, que posteriormente foram reproduzidas e analisadas no laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e no Instituto de Geociências da USP (IGc-USP), conformando uma só amostra de cada Litotipos. Os resultados químicos do Litotipo Misto se observa na Tabela 5.1.

O resultado obtido na ABCP e no IGc-USP foi escolhido para ser utilizado na conformação das farinhas e posterior avaliação do índice de queimabilidade.

Com base nos resultados químicos do Litotipo Misto e, segundo a proposta de Asland (1985 – Classificação qualitativa) - Tabela 4.2, utilizado atualmente na INC, esse litotipo foi classificado como uma *Lutita Calcárea* (CaO $\geq 36 < 42\%$).

Tabela 5.1 - Composição química do Litotipo Misto.

Composição Química		Litotipo Misto	
		*Análise química - conformação em %	**Agrupamento média ponderada elementos maiores
Óxido de cálcio	CaO	37,04	36,34
Dióxido de silício	SiO ₂	22,43	22,33
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,91	4,91
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	1,89	2,25
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,34	---
Óxido de magnésio	MgO	1,42	1,64
Óxido de potássio	K ₂ O	0,80	---
Óxido de titânio	TiO ₂	0,24	---
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,67	---
Óxido de estrôncio	SrO	0,22	---
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,08	---
Óxido de manganês	MnO	0,04	---
Perda ao fogo	PF	29,93	---
Total		100.02	---
Módulos	FSC	53,05	52,08
	MS	3,30	3,12
	MA	2,60	2,18

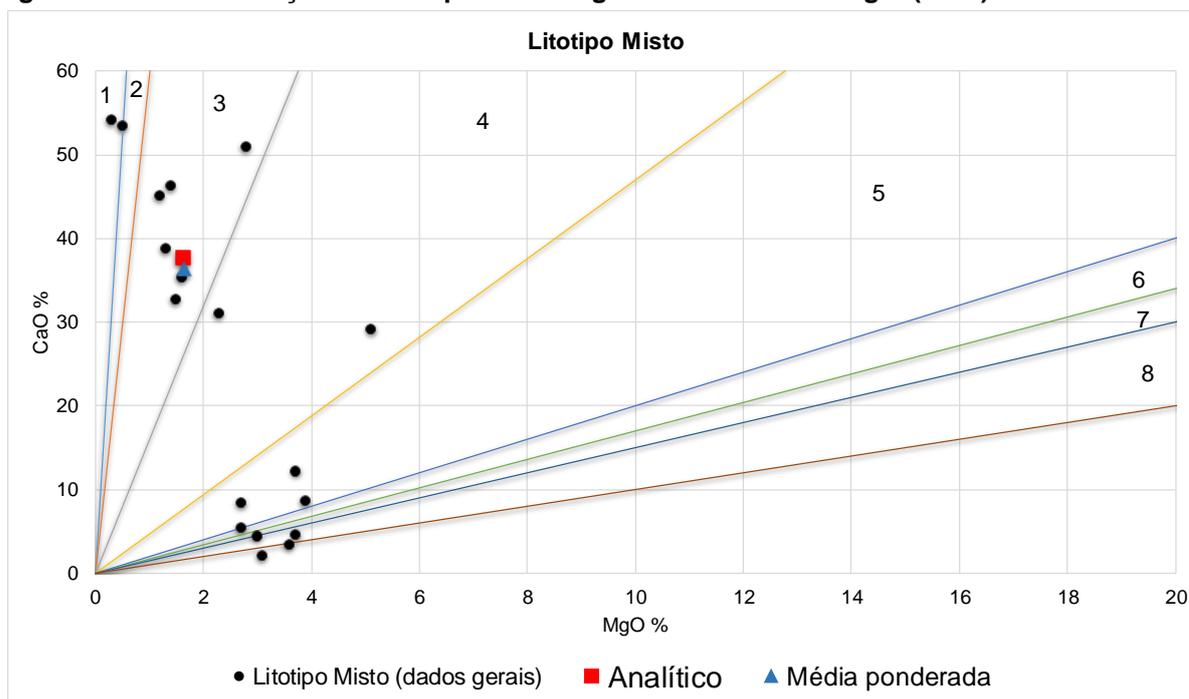
Nota: (*) conformada e analisada na ABCP e IGc-USP. (**) Cálculo teórico em base a composição química e espessuras das camadas.

Na figura Figura 5.11, mostra-se a classificação segundo o Bissel e Chilingar (1967), divididos em oito campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. O quadrado pequeno de cor vermelha (■), corresponde à relação CaO/MgO obtida na análise química da amostra do Litotipo Misto, enquanto que o triângulo azul (▲) corresponde à média ponderada de todas as amostras que se observam como pontos de cor preta (●), que foram coletadas no campo e analisadas no laboratório da INC.

Segundo a classificação de Bissel e Chilingar (1967) - Tabela 4.3, o Litotipo Misto classificou como Calcário Dolomítico. Ressalta-se que o conteúdo de MgO é menor a 2%, portanto adequado para a produção de cimento Portland.

A caracterização mineralógica do Litotipo Misto realizada pelo método de difratometria de raios-X (DRX), indicou a presença dos minerais calcita mais frequente, e quartzo em menor quantidade, bem como dolomita, feldspato, caulinita, illita, biotita e piroxênio, na forma de traços, como se observa na Tabela 5.2.

Figura 5.11 - Classificação do Litotipo Misto segundo Bissel e Chilingar (1967).



Nota: Campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. Resultados (DUNHAM, 1962) químicos: (■) Analítico; (▲) Média ponderada; (●) Dados gerais.

Tabela 5.2 - Caracterização mineralógica do Litotipo Misto por difratometria de raios-X (DRX).

Minerais	Fórmulas químicas	Distância interplanar principal (Å)	Frequência Relativa
			Litotipo Misto
Calcita	CaCO_3	3,03	***
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,89	Tr
Quartzo	SiO_2	3,34	*
Feldspato	KAlSi_3O_8	3,2	Tr
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	7,17	Tr
Ilita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	10,5	Tr
Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	3,37	Tr
Piroxênio	$\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$	2,99	Tr

Simbologia: - = não detectado Tr = traços * = presente ** = pouco frequente *** = frequente
**** = muito frequente

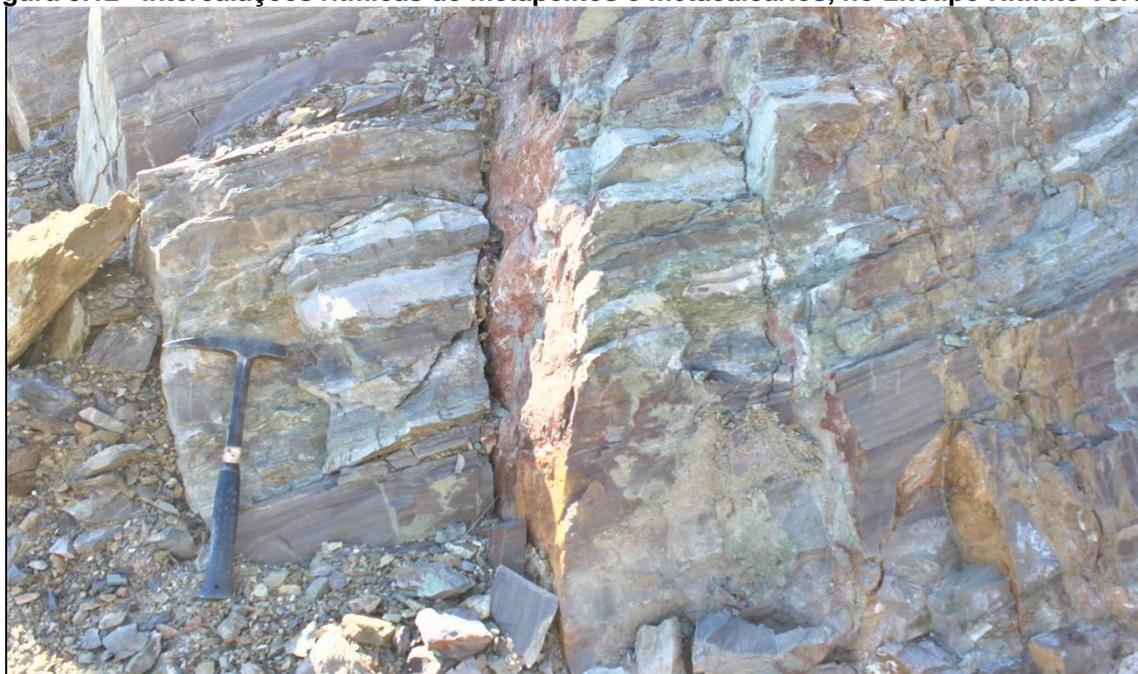
Nota: A avaliação semi-quantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases está fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte.

5.2 Litotipo Ritmito Verde (*Itá hovyũ*)

O Litotipo Ritmito Verde, com denominação em Guaraní *Itá hovyũ* (*Itá* – rocha, *hovyũ* – verde) encontra-se estratigraficamente acima do Litotipo Misto na sucessão estratigráfica, mas espacialmente se encontra abaixo, como se observa na mina INC (morro Curuzú), devido à inversão resultante do dobramento isoclinal (Figura 5.4).

Este litotipo corresponde à Formação Vallemí do Grupo Itapucumí (Figura 5.1), e é composto por intercalações rítmicas de metas pelitos de cores marrom e verde (siltitos/argilitos) e metas calcários (meta *wackestone* com oólitos e intraclastos, meta *packstone* oolíticos e meta *mudstone* preto com vênulas de calcita, como representado na coluna estratigráfica do Litotipo Ritmito Verde (Figura 5.17).

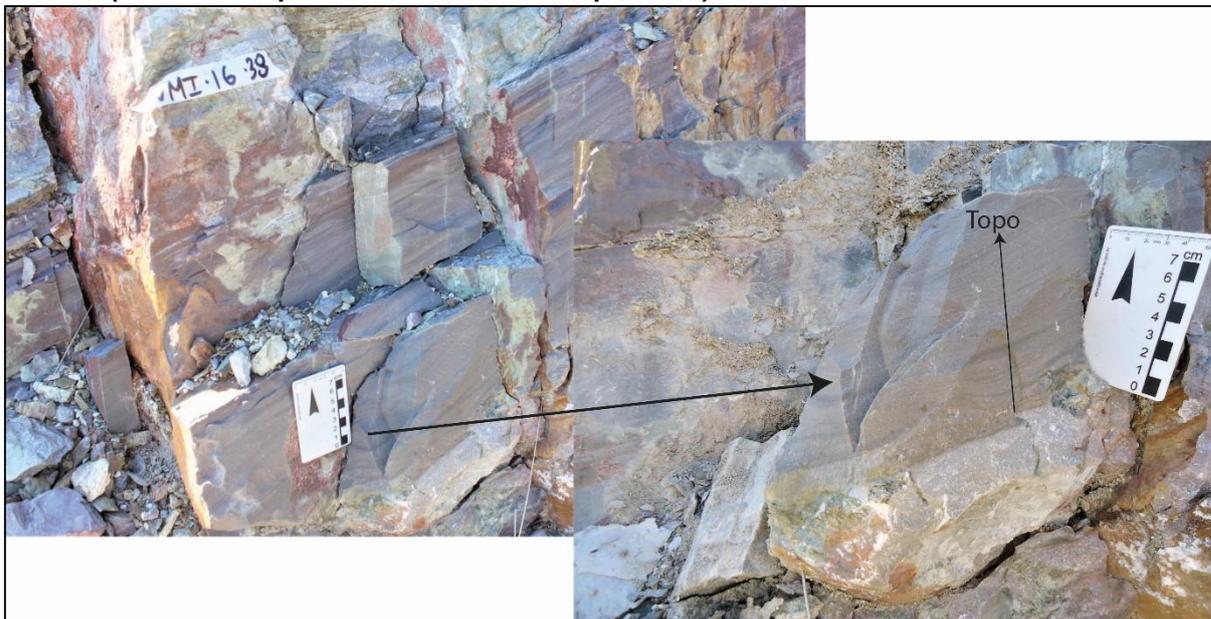
Figura 5.12 – Intercalações rítmicas de metapelitos e metacalcários, no Litotipo Ritmito Verde.



Nota: Amostra VMI-16-38, levantada na cota 140 (morro Vallemí), Litotipo Ritmito Verde.
Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

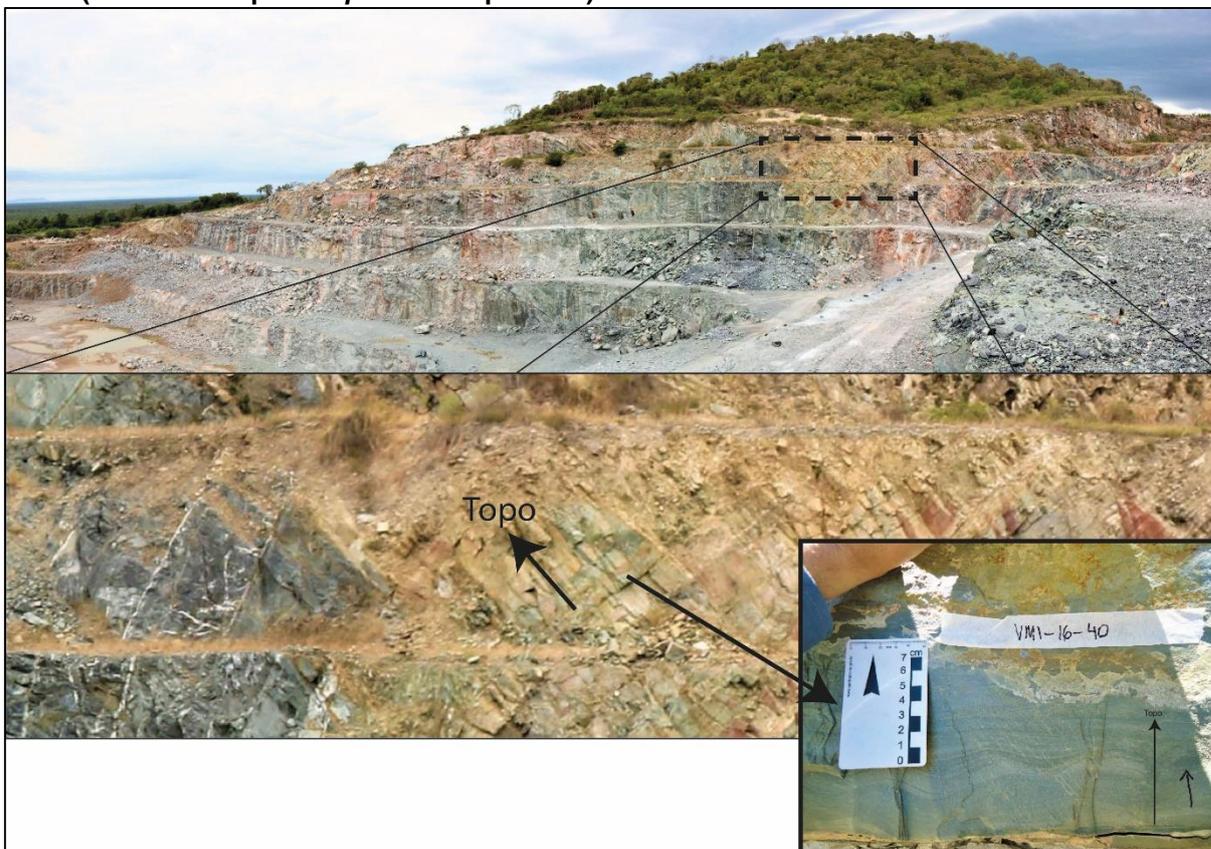
No morro Vallemí, especificamente na cota 140, foram observados metapelitos marrom (Figura 5.13) e metapelitos verdes (Figura 5.14), que apresentam marcas de ondas truncantes indicando o topo da camada, que permitiu orientar a direção do topo da sucessão aflorante dentro da mina INC (Figura 5.15).

Figura 5.13 - Marcas de onda truncantes indicando o sentido do topo da camada, em metapelitos marrom (Meta ritmito pelitos/*wackestone* com peloides).



Nota: Amostra VMI-16-38 Cb2, levantada na cota 140 (morro Vallemí), Litotipo Ritmito Verde (base).
Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

Figura 5.14 - Marcas de onda truncantes indicando o sentido do topo da camada, em metapelitos verde (meta ritmito pelitos/*packstone* peloidal).



Nota: Amostra VMI-16-40, levantada na cota 140 (morro Vallemí), Litotipo Ritmito Verde.
Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

No morro Vallemí, setor sul da mina INC, observa-se a sequência dos litotipos desde a base até o topo do Grupo Itapucumí. O Litotipo Ritmito Verde se distingue facilmente pela coloração verde das rochas, com algumas camadas marrom a amarelas e preta betuminosa (Figura 5.15).

O Litotipo Ritmito Verde tem boa exposição, estendendo-se em forma de faixa em direção norte-sul na parte central da mina INC. No morro Curuzú as camadas apresentam mergulho de 60° a 70° em direção oeste-sudoeste e no morro Vallemí as camadas apresentam mergulhos de 50 a 60° em direção leste a sudeste (Figura 5.16).

Na coluna estratigráfica do Litotipo Ritmito Verde (Figura 5.17) são representadas as composições químicas das camadas (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO), bem como o fator de saturação de cal (FSC), o módulo de sílica (MS) e módulo de alumínio (MA), estes indicadores são utilizados como parâmetros na produção de cimento Portland. Também as classificações petrográficas em base a classificação de Pettijohn (1987) para os metapelitos, e Dunham (1962) para as rochas carbonáticas.

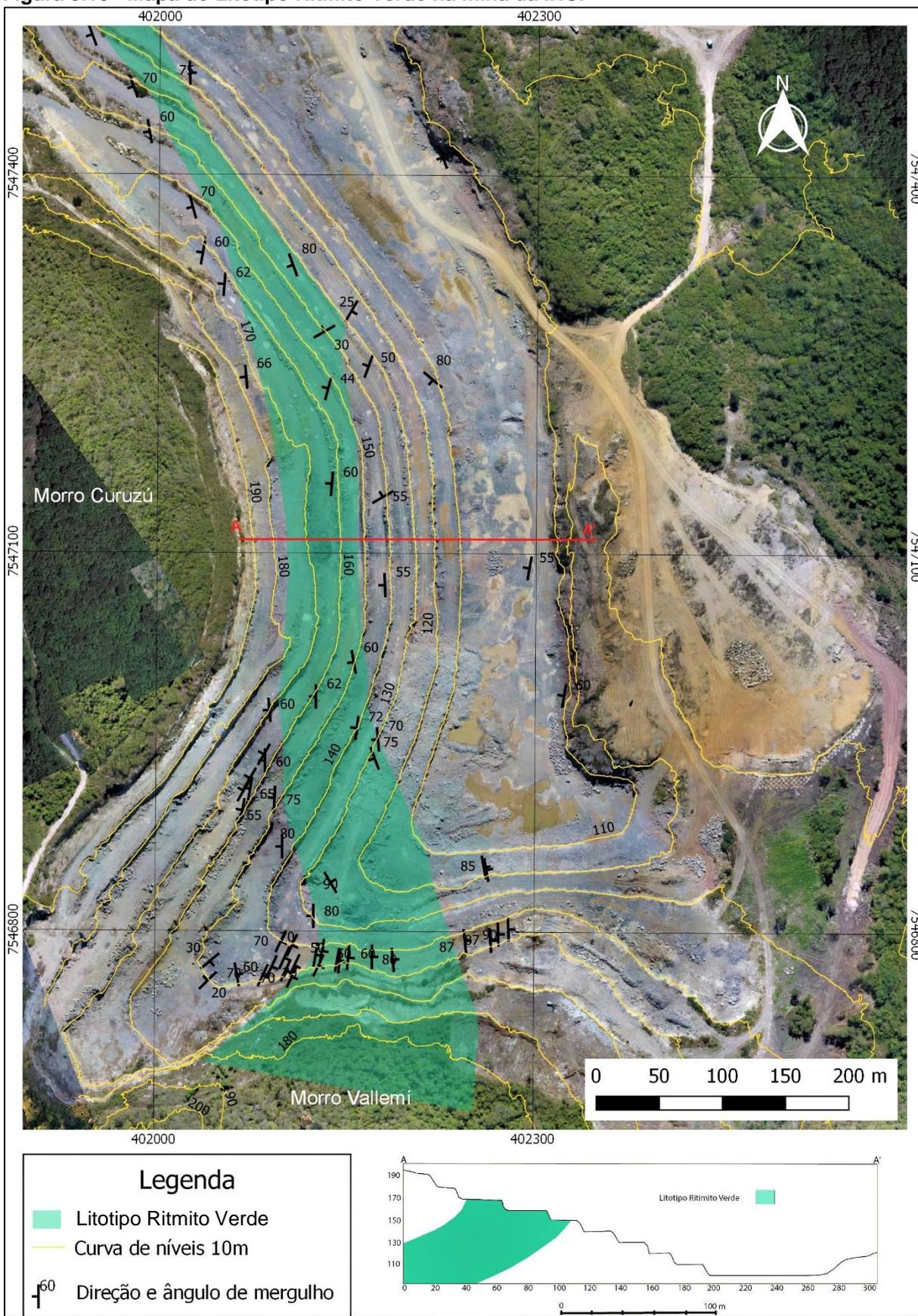
Na base do Litotipo Ritmito Verde observa-se sequências rítmicas de metapelitos marrom (siltitos) (Figura 5.19) e meta *wackestone* com oólitos e intraclastos (Figura 5.18), na camada sobreposta passa para uma sequência rítmica de metapelitos verde (siltitos) (Figura 5.21) e meta *packstone* com oólitos e intraclastos (Figura 5.20). Para cima, encontra-se camada de meta *mudstone* escuro betuminoso com vênulas de calcitas brancas, e no topo do litotipo com espessura de 25m aproximadamente meta ritmitos de metapelitos verdes (siltitos)/*Packstone* oolítico compactados e porosidade secundária (Figura 5.23) e meta *mudstone*.

Figura 5.15 – Frente de lavra no morro Vallemí, onde se observa o Litotipo Ritmito Verde.



Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC).

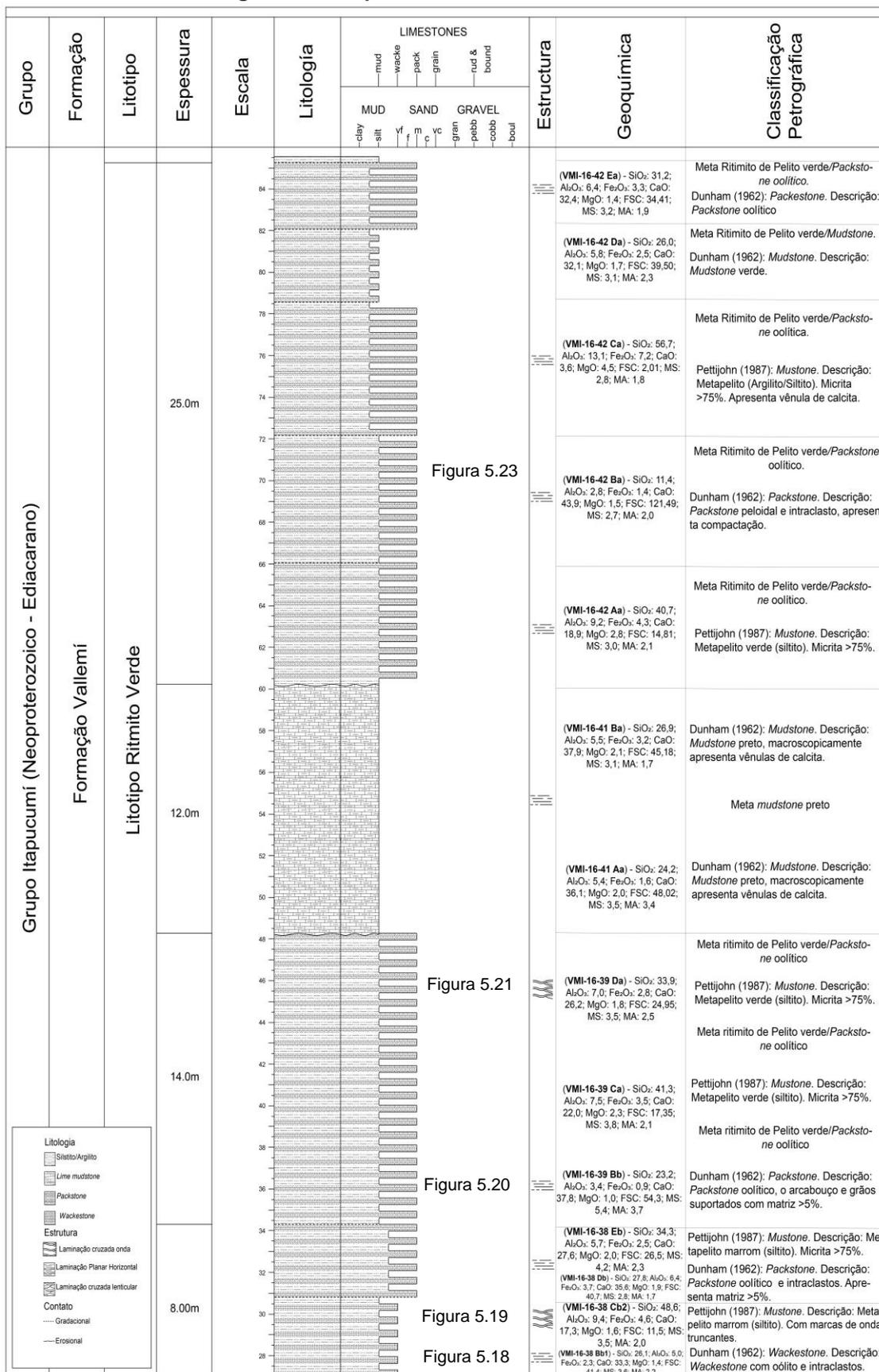
Figura 5.16 - Mapa do Litotipo Ritmito Verde na mina da INC.



Nota: Elaborado no programa QGIS 2.18

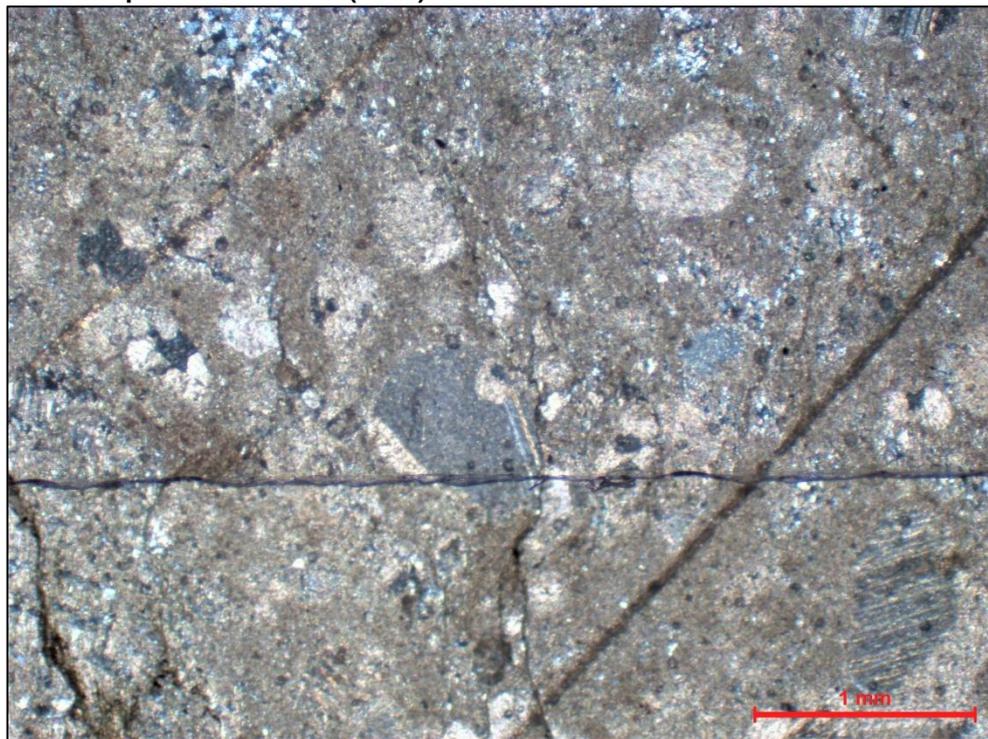
Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai)

Figura 5.17 - Coluna estratigráfica Litotipo Ritmito Verde.



Nota: Levantamento realizado na cota 140 da mina INC (morro Vallemi).
 Fonte: Própria.

Figura 5.18 – Seção delgada da amostra VMI-16-38 Bb1, Meta *Wackestone* com oólitos e intraclastos. Litotipo Ritmito Verde (base).



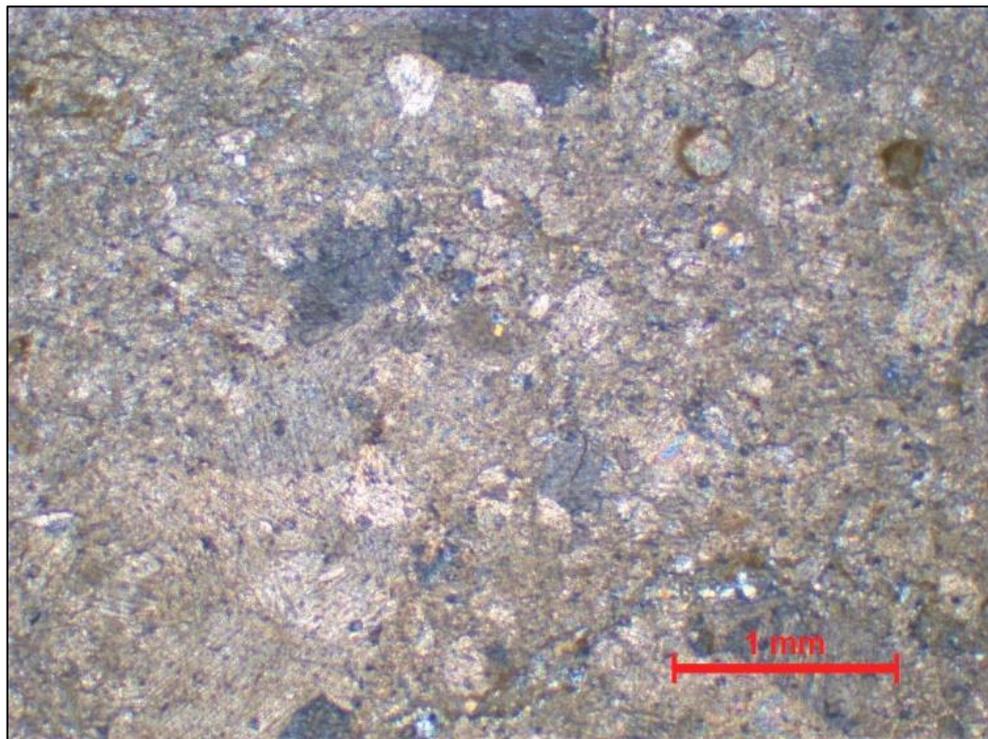
Nota: Apresenta grãos de quartzo e porosidade secundária de canal. Objetiva 2.5x, nicóis cruzados. Composição química: CaO 33,3%; SiO₂ 26,1%; Al₂O₃ 5,0; Fe₂O₃ 2,3; MgO 1,4.

Figura 5.19 – Seção delgada da amostra VMI-16-38 Cb2, Metapelito marrom, Litotipo Ritmito Verde (base).



Nota: Metapelito marrom (siltito) que apresenta macroscopicamente marca de ondas cruzadas. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 17,3%; SiO₂ 48,6%; Al₂O₃ 9,4; Fe₂O₃ 4,6; MgO 1,6.

Figura 5.20 – Seção delgada da amostra VMI-16-39 Ba, meta *packstone* oolítico e intraclástico, Litotipo Ritmito Verde.



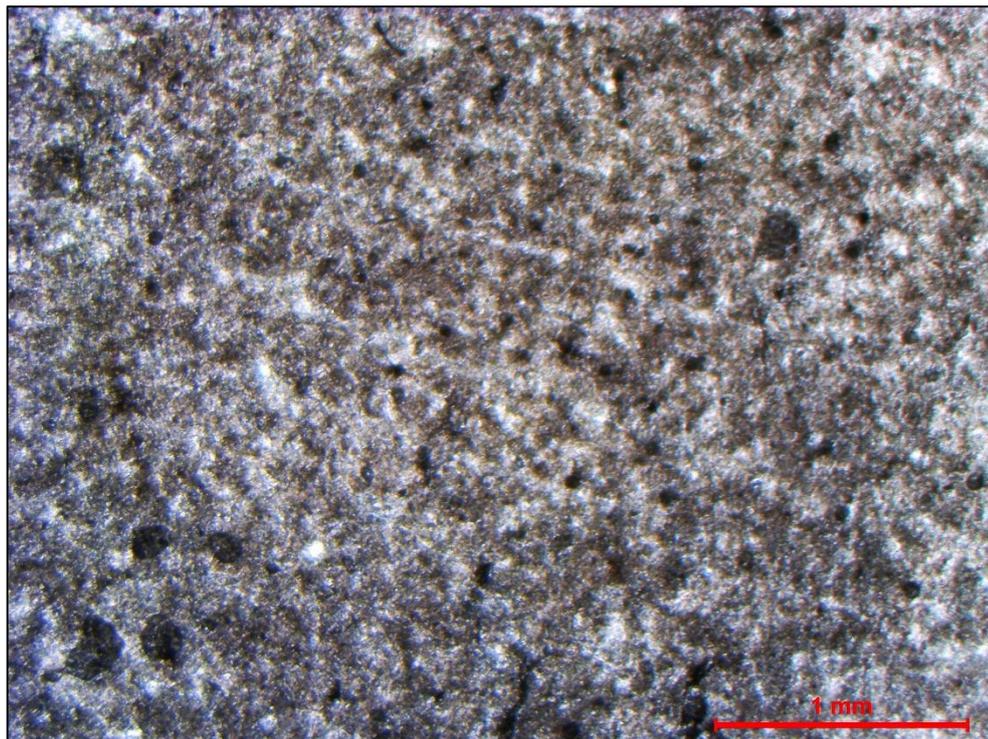
Nota: Arcabouço e grãos suportados, com matriz >5%. Objetiva 2.5x, nicóis cruzados. Composição química: CaO 37,8%; SiO₂ 23,2%; Al₂O₃ 3,4; Fe₂O₃ 0,9; MgO 1,0.

Figura 5.21 – Seção delgada da amostra VMI-16-39 Da, meta pelito verde, Litotipo Ritmito Verde.



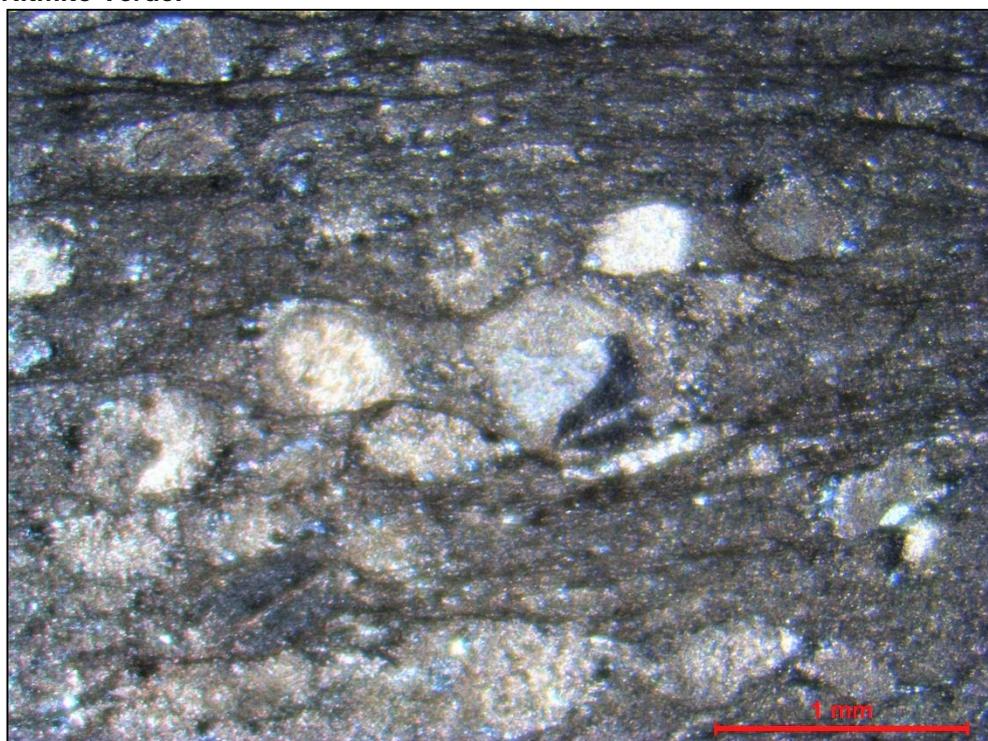
Nota: Meta pelito verde (siltito), macroscopicamente apresenta marca de ondas cruzadas. Objetiva 2.5x, nicóis cruzados. Composição química: CaO 26,2%; SiO₂ 33,9%; Al₂O₃ 7,0; Fe₂O₃ 2,8; MgO 1,8.

Figura 5.22 – Seção delgada da amostra VMI-16-41 Aa, meta *mudstone* preto, Litotipo Ritmito Verde.



Nota: Meta *mudstone* preto, macroscopicamente apresenta vênula de calcita branca. Objetiva 2.5x, nicóis paralelo. Composição química: CaO 36,1%; SiO₂ 24,2%; Al₂O₃ 5,4; Fe₂O₃ 1,6; MgO 2,0.

Figura 5.23 – Seção delgada da amostra VMI-16-42 Ba, meta *packstone* oolítico e intracástico, Litotipo Ritmito Verde.



Nota: Meta *packstone* oolítico e intracástico, apresenta compactação. Objetiva 2.5x, nicóis cruzados. Composição química: CaO 43,9%; SiO₂ 11,4%; Al₂O₃ 2,8; Fe₂O₃ 1,4; MgO 1,5.

De acordo aos resultados químicos do Litotipo Ritmito Verde, e segundo a proposta de Asland (1985 – Classificação qualitativa) (Tabela 4.2), esta rocha foi classificada como uma *Lutita* ($\text{CaO} < 36\%$; $\text{SiO}_2 \geq 21 \leq 45$), cujo conteúdo de CaO é 24,57% e de SiO_2 37,68%

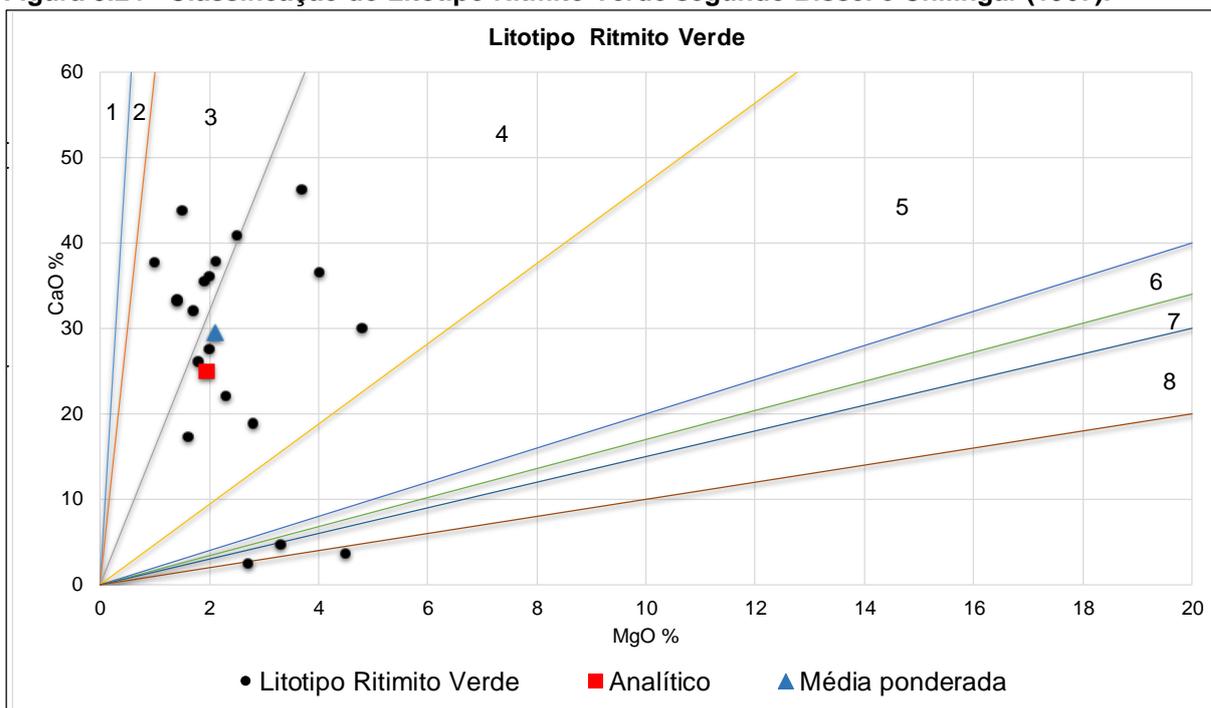
Segundo a classificação de Bissel e Chilingar (1967) - Tabela 4.3, esse litotipo foi classificado como Calcário muito dolomítico (Figura 5.24), mas considerando o conteúdo de MgO inferior a 2% (Tabela 5.3), quantidade permitida para a produção de cimento Portland.

Tabela 5.3 - Composição química do Litotipo Ritmito Verde.

Composição Química		Litotipo Ritmito Verde	
		Análise química - conformação em %	Agrupamento média ponderada elementos maiores
Óxido de cálcio	CaO	24,94	29,48
Dióxido de silício	SiO ₂	37,19	31,38
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	7,49	6,52
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,01	3,03
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,22	---
Óxido de magnésio	MgO	1,96	2,11
Óxido de potássio	K ₂ O	1,28	---
Óxido de titânio	TiO ₂	0,42	---
Óxido de sódio	Na ₂ O	1,06	---
Óxido de estrôncio	SrO	0,15	---
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,11	---
Óxido de manganês	MnO	0,07	---
Perda ao fogo	PF	21,96	---
Total		99,85	---
Módulos	FSC	21,70	30,23
	MS	3,54	3,29
	MA	2,49	2,15

Nota: (*) conformada na ABCP e analisada no IGC-USP. (**) Cálculo teórico em base a composição química e espessuras das camadas.

Figura 5.24 - Classificação do Litotipo Ritmito Verde segundo Bissel e Chilingar (1967).



Nota: Campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. Resultados químicos: (■) Analítico; (▲) Média ponderada; (●) Dados gerais.

Na caracterização mineralógica do Litotipo Ritmito Verde feito pelo método de difratometria de raios-X (DRX), indicaram a presença de calcita e quartzo na mesma proporção, secundariamente ilita, traços de dolomita, feldspato, caulinita, biotita e piroxênio, como mostra a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Caracterização mineralógica do Litotipo Ritmito Verde por difratometria de raios-X (DRX).

Minerais	Fórmulas químicas	Distância interplanar principal (Å)	Frequência Relativa Litotipo Ritmito Verde
Calcita	CaCO ₃	3,03	**
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	2,89	Tr
Quartzo	SiO ₂	3,34	**
Feldspato	KAlSi ₃ O ₈	3,2	Tr
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	7,17	Tr
Ilita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	10,5	*
Biotita	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH, F) ₂	3,37	Tr
Piroxênio	CaO.MgO.2SiO ₂	2,99	Tr

Simbologia: - = não detectado Tr = traços * = presente ** = pouco frequente *** = frequente
**** = muito frequente

Nota: A avaliação semi-quantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases está fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte.

5.3 Litotipo Ritmito Vermelho (*Itá pytã*)

O Litotipo Ritmito Vermelho, com denominação em Guarani *Itá pytã* (*Itá* – rocha, *pytã* – vermelho), encontra-se no topo da seção estratigráfica da Formação Vallemí do Grupo Itapucumí (Ediacarano), assentado sobre o Litotipo Ritmito Verde (Figura 5.1).

Este litotipo está composto por intercalações rítmicas de metapelitos vermelho (siltitos/argilitos) e metacalcário (*grainstone* oolítico).

O Litotipo Ritmito Vermelho aflora em forma de faixa com direção norte-sul dentro da mina INC, com uma espessura média de 25m (Figura 5.27). No morro Curuzú as camadas apresentam mergulhos que variam de 50 a 60° em direção oeste-sudoeste. No setor sul da mina, no morro Vallemí apresentam mergulhos que variam de 87 a 90° em direção leste, o acamamento está quase vertical (Figura 5.25).

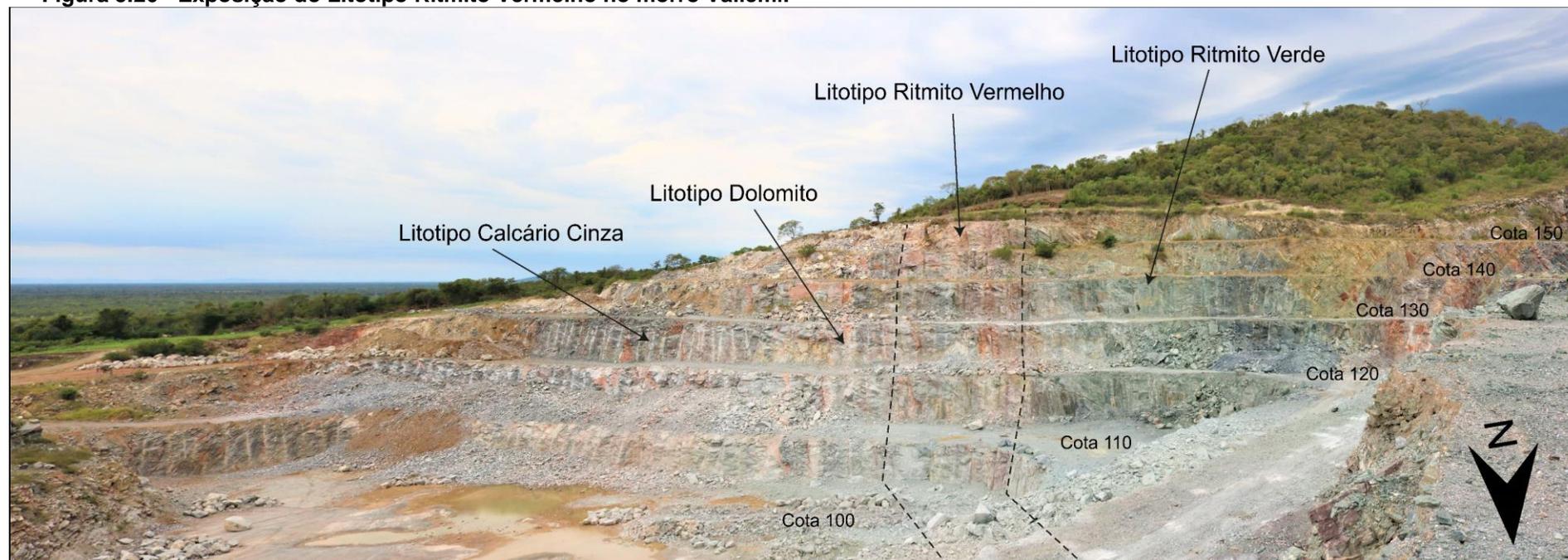
Figura 5.25 - Camada de metapelito vermelho e verde, e meta *grainstone* oolítico, apresentando acamamento quase vertical, com uma leve inclinação em direção leste.



Nota: Morro Vallemí, setor sul da mina INC, cota 140.

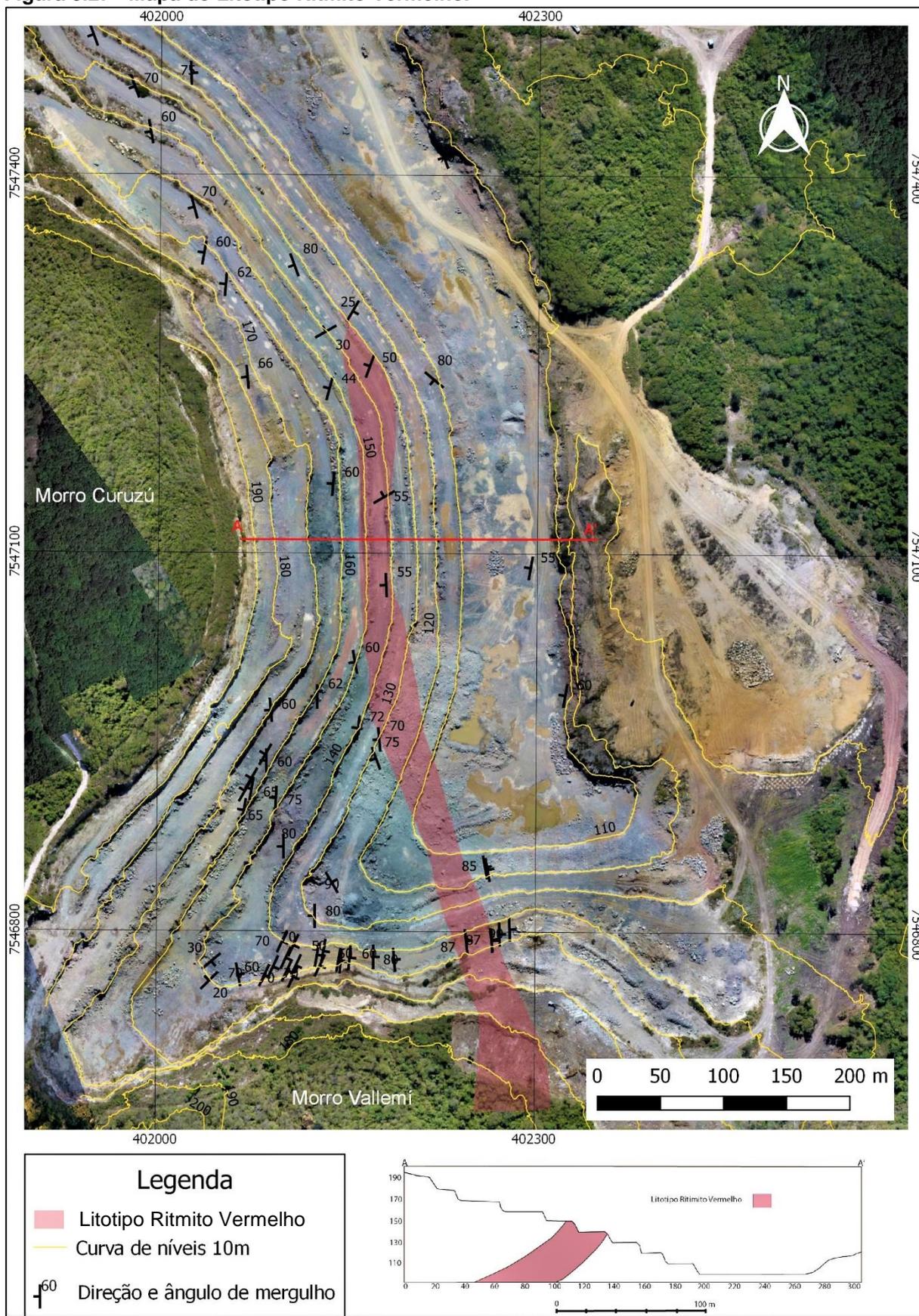
Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

Figura 5.26 - Exposição do Litotipo Ritmito Vermelho no morro Vallemí.



Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC).

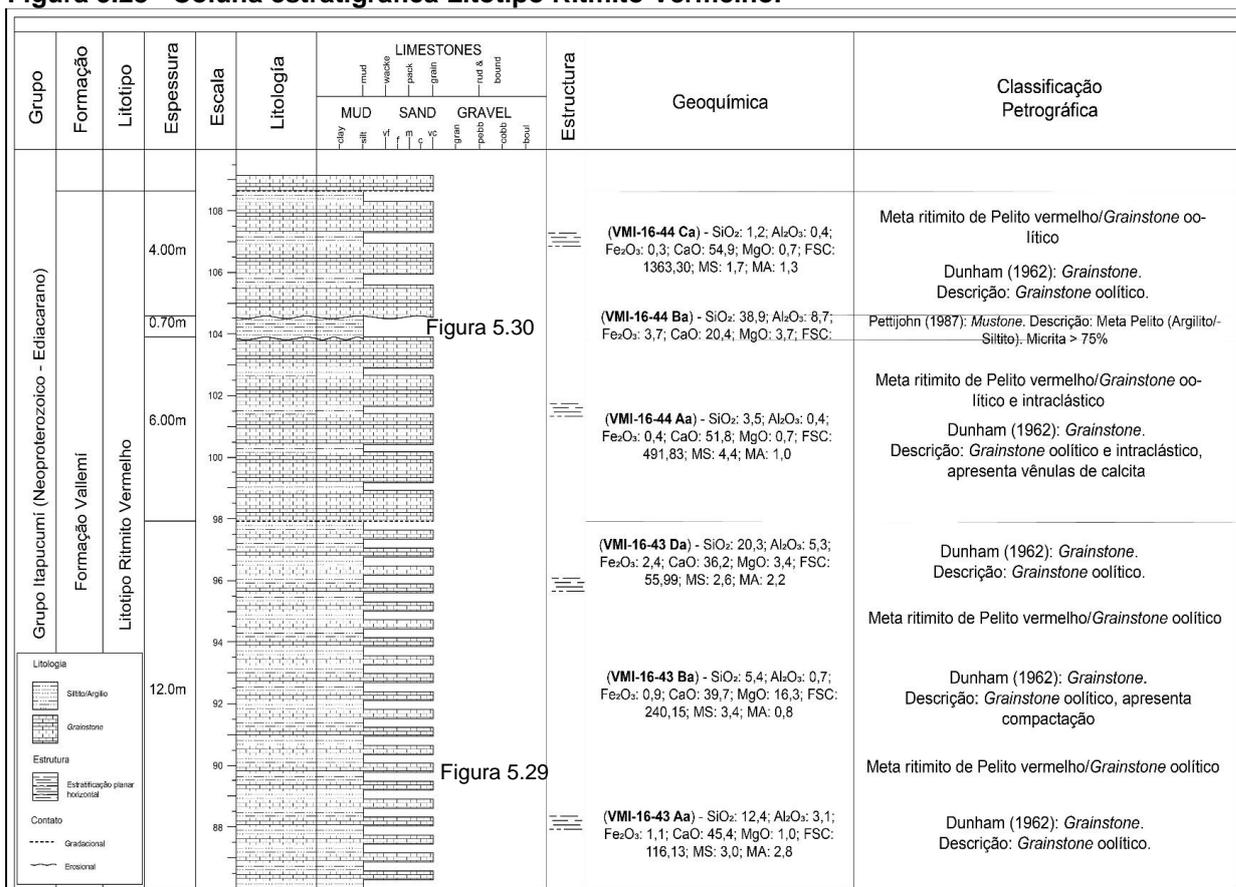
Figura 5.27 - Mapa do Litotipo Ritmito Vermelho.



O Litotipo Ritmito Vermelho está composto por sequências rítmicas de metapelitos vermelhos (siltitos) e metacalcários (*grainstone* oolítico e intraclastos).

Nas seções delgadas observa-se meta *grainstone* oolítico que apresenta compactação, os oólitos têm contatos suturados (Figura 5.29), os mesmos estão intercalados com metapelitos vermelhos e verde (siltitos/argilitos) (Figura 5.30). No topo da sequência aumenta a espessura do meta *grainstone* oolítico (Figura 5.28).

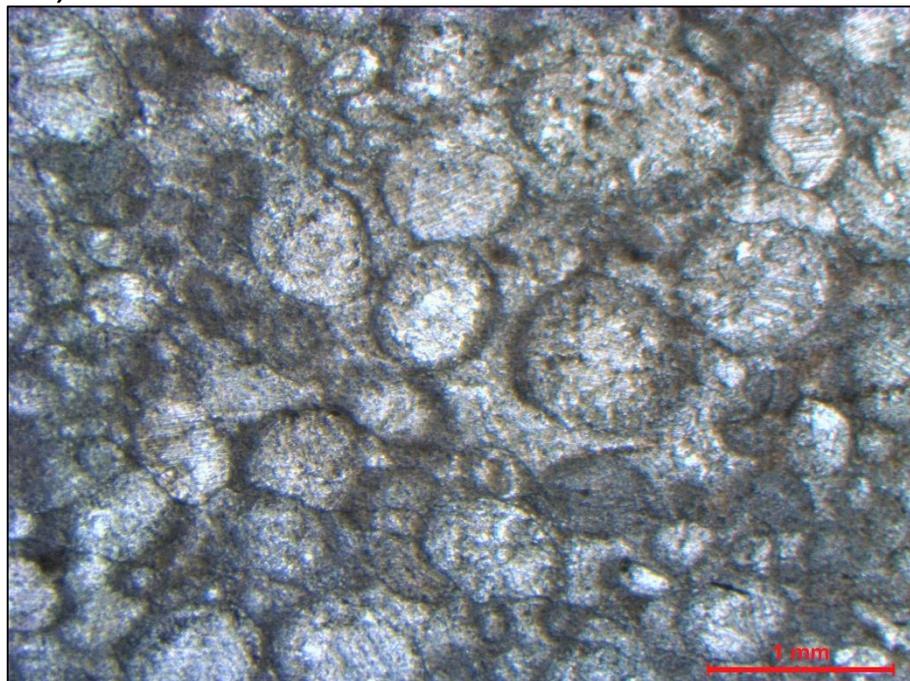
Figura 5.28 - Coluna estratigráfica Litotipo Ritmito Vermelho.



Nota: Levantamento realizado na cota 140 da mina INC (morro Vallemi).

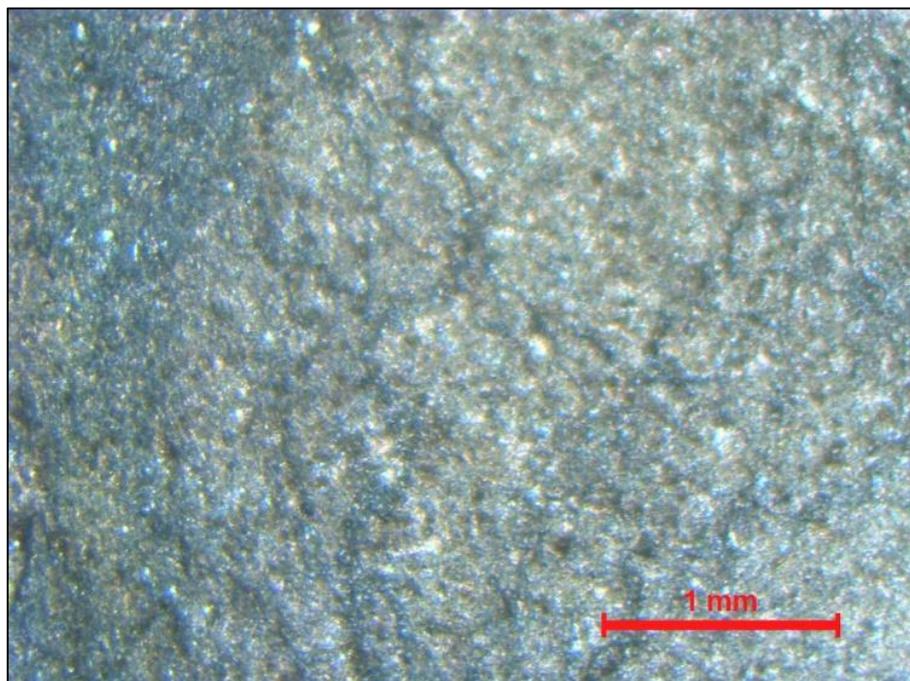
Fonte: Própria.

Figura 5.29 – Seção delgada da amostra VMI-16-43 Aa, meta *grainstone* oolítico, Litotipo Ritmito Vermelho (base).



Nota: Meta *grainstone* oolítico, apresenta compactação, contatos suturados. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 45,4%; SiO₂ 12,4%; Al₂O₃ 3,1; Fe₂O₃ 1,1; MgO 1,0.

Figura 5.30 – Seção delgada da amostra VMI-16-44 Ba, metapelito (Argilito/Siltito), Litotipo Ritmito Vermelho.



Nota: Meta pelito (Argilito/Siltito), macroscopicamente apresenta uma espessura de 70cm, de coloração verde. Objetiva 2.5x, nicóis cruzados. Composição química: CaO 20,4%; SiO₂ 38,9%; Al₂O₃ 8,7; Fe₂O₃ 3,7; MgO 3,7.

Segundo a classificação qualitativa (Tabela 4.2), proposta por Asland (1985), e conforme os resultados das composições químicas, o Litotipo Ritmito Vermelho classificou como uma *Marga* ($\text{CaO} < 49\% \geq 42\%$), com conteúdo de CaO de 46,83%.

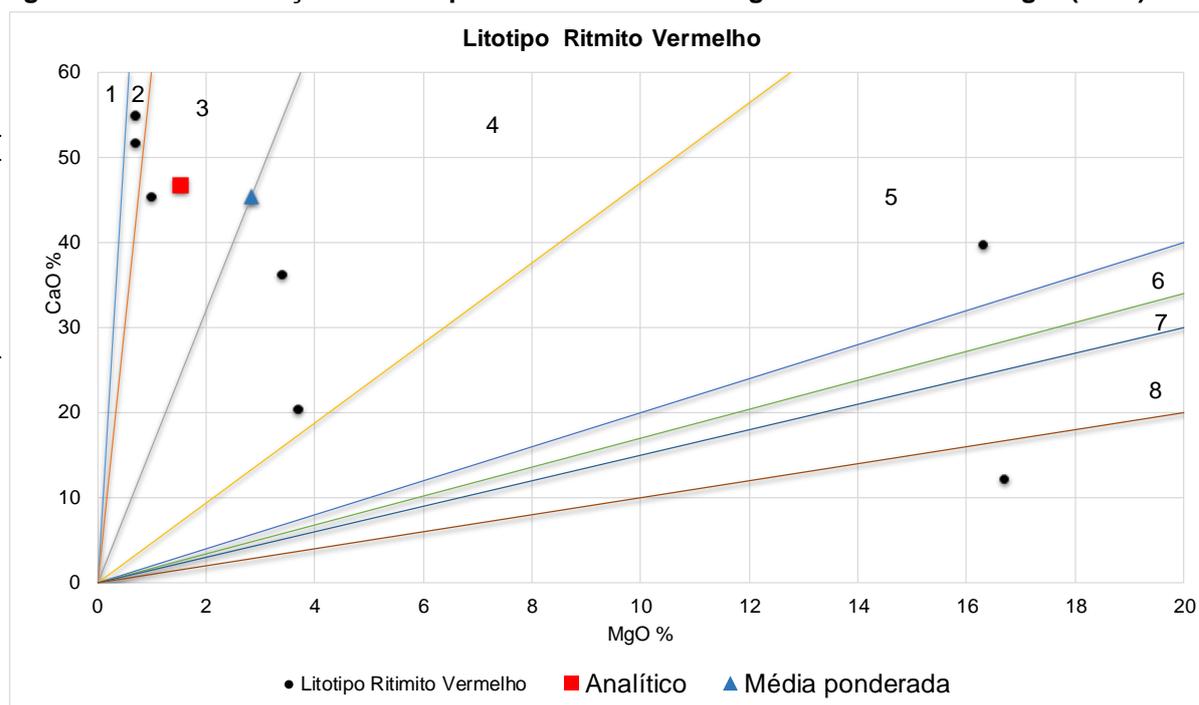
Com respeito à classificação de Bissel e Chilingar (1967) - Tabela 4.3, esse litotipo foi classificado como Calcário dolomítico (Figura 5.31), a composição química obtida na conformação do litotipo (analítica), indica que o conteúdo de MgO é inferior a 2% (Tabela 5.5), portanto encontra-se dentro dos parâmetros permitidos para a produção de cimento Portland.

Tabela 5.5 - Composição química do Litotipo Ritmito Vermelho.

Composição Química		Litotipo Ritmito Vermelho	
		Análise química - conformação em %	Agrupamento média ponderada elementos maiores
Óxido de cálcio	CaO	46,70	45,47
Dióxido de silício	SiO ₂	10,28	10,01
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	2,28	2,36
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,92	1,12
Anidrido sulfúrico	SO ₃	---	---
Óxido de magnésio	MgO	1,53	2,83
Óxido de potássio	K ₂ O	0,48	---
Óxido de titânio	TiO ₂	0,11	---
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,15	---
Óxido de estrôncio	SrO	---	---
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,08	---
Óxido de manganês	MnO	0,02	---
Perda ao fogo	PF	37,50	---
Total		100,05	---
Módulos	FSC	145,66	144,16
	MS	3,21	2,88
	MA	2,47	2,11

Nota: (*) conformada na ABCP e analisada no IGc-USP. (**) Cálculo teórico em base a composição química e espessuras das camadas.

Figura 5.31 - Classificação do Litotipo Ritmito Vermelho segundo Bissel e Chilingar (1967).



Nota: Campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. Resultados químicos: (■) Analítico; (▲) Média ponderada; (●) Dados gerais.

A caracterização mineralógica do Litotipo Ritmito Vermelho, indicou a presença de calcita muito frequente e traços de dolomita, quartzo, feldspato, caulinita, illita e piroxênio, como se mostra na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Caracterização mineralógica do Litotipo Ritmito Vermelho por difratometria de raios-X (DRX).

Minerais	Fórmulas químicas	Distância interplanar principal (Å)	Frequência Relativa Litotipo Ritmito Vermelho
Calcita	CaCO_3	3,03	****
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,89	Tr
Quartzo	SiO_2	3,34	Tr
Feldspato	KAlSi_3O_8	3,20	Tr
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	7,17	Tr
Illita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	10,5	Tr
Piroxênio	CaO.MgO.2SiO_2	2,99	Tr

Simbologia: - = não detectado Tr = traços * = presente ** = pouco frequente *** = frequente
**** = muito frequente

Nota: A avaliação semi-quantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases está fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte.

5.4 Litotipo Calcário Cinza (*Itá hungy*) e Litotipo Dolomito (*Itá pytãngy*)

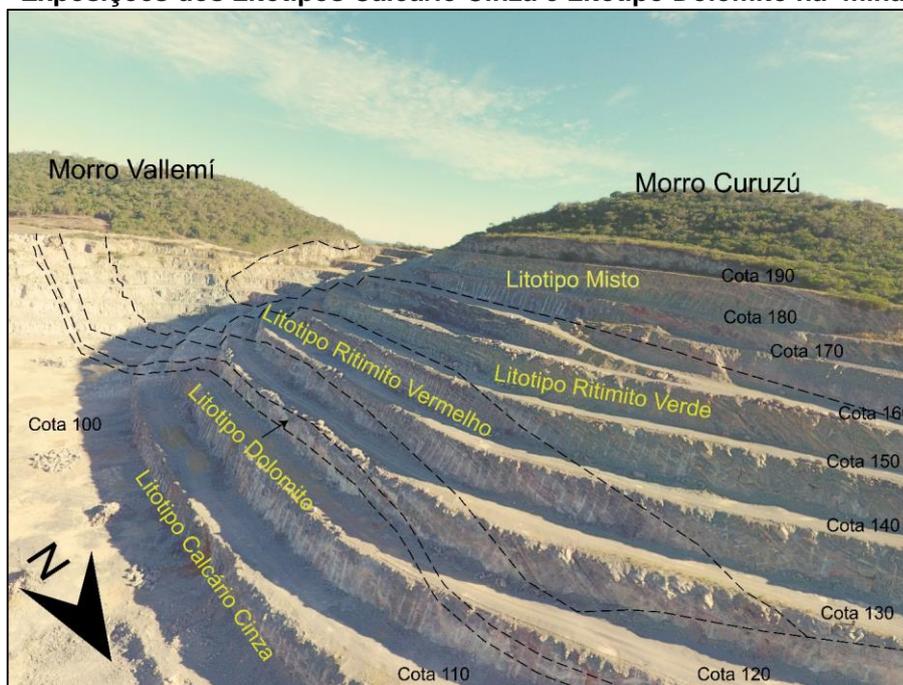
O Litotipo Calcário cinza, com denominação em Guarani *Itá hungy* (*Itá* – rocha, *hungy* – cinza) corresponde a Formação Camba Jhopo do Grupo Itapucumí (Ediacarano), assentado sobre o Litotipo Ritmito Vermelho, que representa o topo da Formação Vallemí (Figura 5.1).

Este litotipo está composto por metacalcários puros conformados por *grainstone* oolítico e *mudstone*, e dentro do mesmo observa-se zonas dolomitizadas de aproximadamente 3,0m de espessura, ao qual foi denominado Litotipo Dolomito com denominação em Guarani *Itá pytãngy* (*Itá* – rocha, *pytãngy* – rosa).

O Litotipo Calcário Cinza aflora em forma de faixa com direção norte-sul, dentro da mina INC localiza-se na porção leste, nos níveis inferiores (cota 95 até cota 140), como se observa nas Figura 5.32 e Figura 5.33. No morro Curuzú, devido a uma dobra recumbente, estruturalmente está sobreposto pelo Litotipo Ritmito Vermelho (Formação Vallemí).

O Litotipo Dolomito aparece alinhado com direção norte a sul na parte central da mina INC, inserido ao Litotipo Calcário Cinza, e atravessa a mina INC (Figura 5.33).

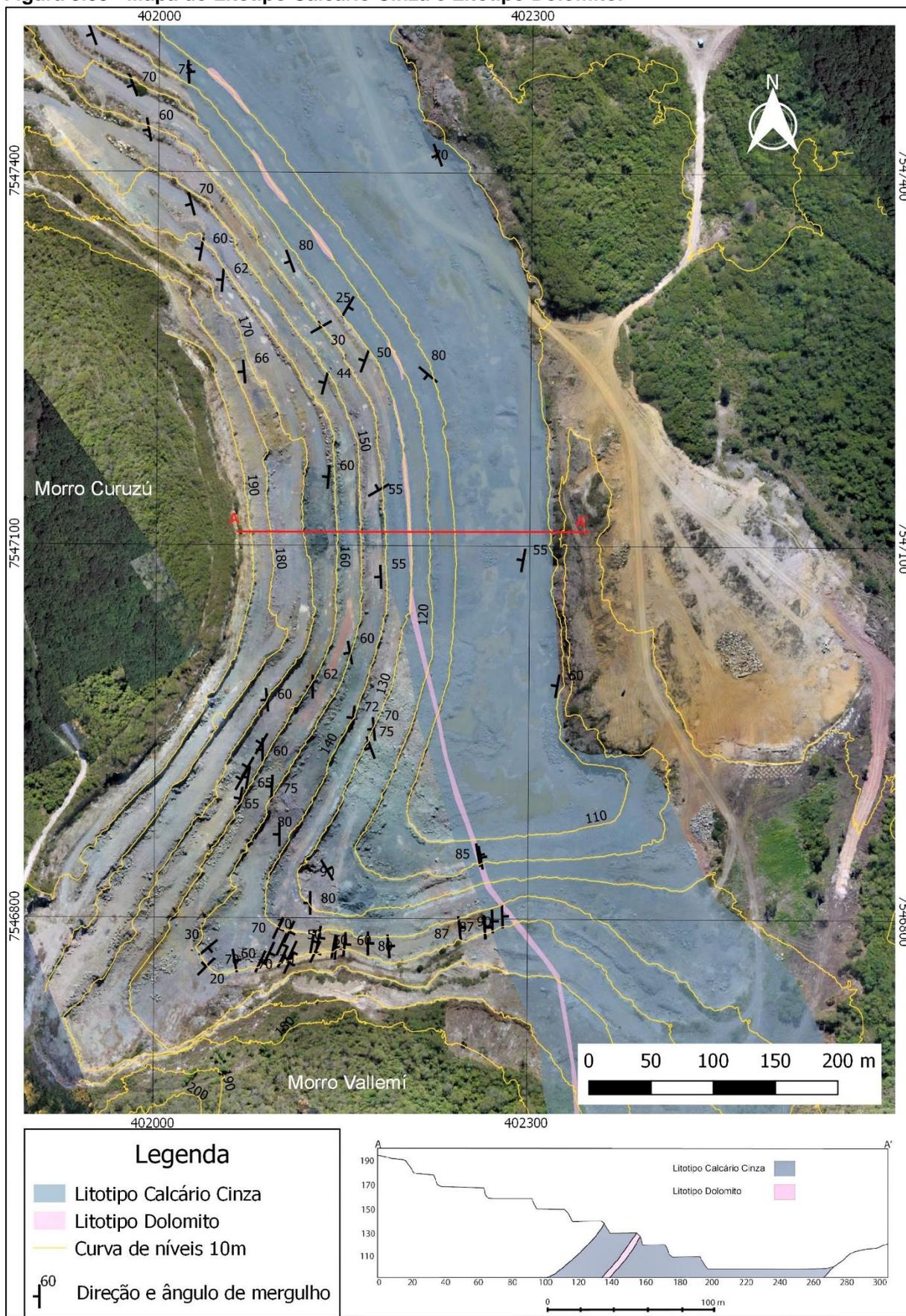
Figura 5.32 - Exposições dos Litotipos Calcário Cinza e Litotipo Dolomito na mina INC.



Nota: O Litotipo Calcário Cinza encontra-se nas cotas inferiores da mina INC, mas estratigraficamente se encontra no topo da sucessão.

Fonte: Própria, mina da Industria Nacional del Cemento (INC-Paraguai).

Figura 5.33 - Mapa do Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito.



O Litotipo Calcário Cinza está composto na maior parte por meta *grainstone* oolítico e *mudstone* suportada por matriz carbonática, com também por zonas dolomitizadas com espessura de 3,0m aproximadamente, ao qual foi denominado Litotipo Dolomito.

Na base, observa-se meta *grainstone* oolítico e intraclástico, os oólitos se encontram parcialmente conservados, foram dissolvidos formando oomoldes posteriormente preenchidos por calcita cristalina. Os diâmetros dos oólitos vão de 0,5 a 1,5mm (Figura 5.34 e Figura 5.35). Nesta camada inicial do Litotipo Calcário Cinza foi observado macroscopicamente clastos de calcário de 0,5 a 2cm de diâmetro com vênulas de calcita rosa (Figura 5.36).

Na zona dolomitizada, denominada Litotipo Dolomito, foi amostrada na cota 110-120 do morro Vallemí de forma sistemática como se observa na Figura 5.38. Através de análise química por fluorescência de raios-X pode-se comprovar a conteúdo de MgO, sendo a amostra VMI-16-42 Da que se encontra na parte intermédia da dolomitização, apresenta a maior porcentagem de MgO (17,6%), enquanto nas bordas os conteúdos são menores nas amostras VMI-16-49 Aa (1,3%) e VMI-16-49 Ja (4,3%). Na amostra VMI-16-49 Ea, apesar de estar na parte central da zona dolomitizada, apresentou um baixo conteúdo de MgO (1,9%), que corresponde à zona de coloração branca, que poderia estar relacionada a um processo de dedolomitização.

Petrograficamente, as zonas mais dolomitizadas, elas apresentam textura não planar anhedral (Figura 5.39), e na zona de borda superior (topo) da zona dolomitizadas observa-se que as dolomitas têm formas romboédrica bem definidas, textura planar euhedral, se concentra nas porosidades secundárias de canal (Figura 5.40).

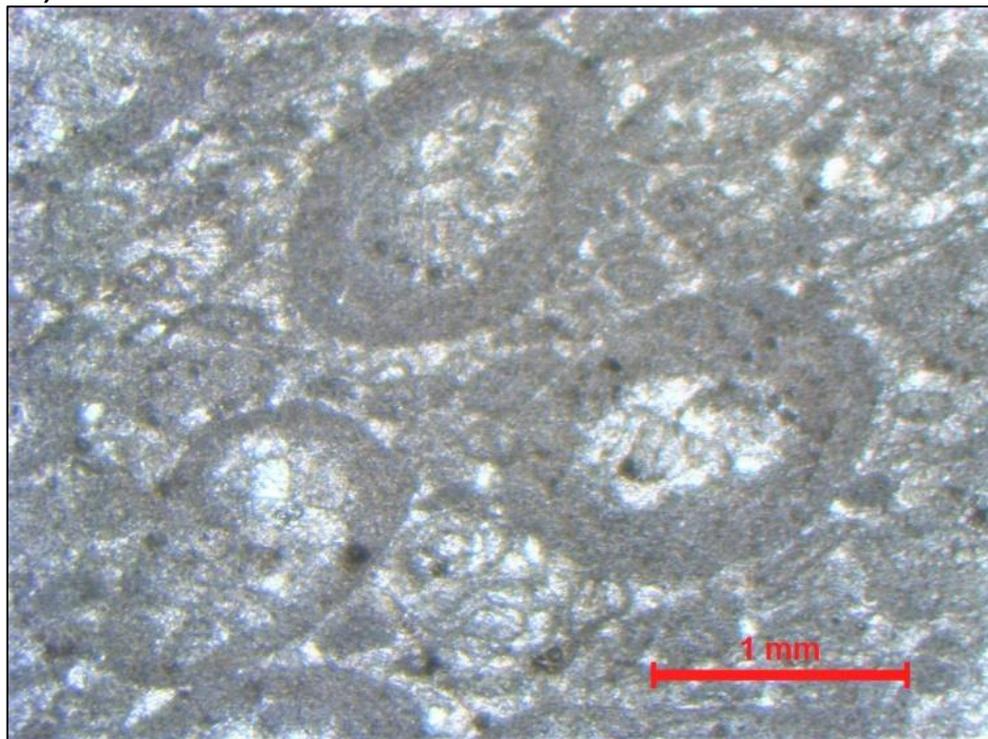
Segundo o levantamento realizado, a zona dolomitizada atravessa a mina INC de norte-sul em forma de faixa, que devido à dobra isoclinal e inversão das sucessões, é cortada pela frente de lavra e falhas de empurrões, o que faz que se encontrem em forma de manchas isoladas em distintos níveis no morro Curuzú (Figura 5.37). Enquanto no morro Vallemí, onde a deformação estrutural é menor em comparação com o morro Curuzú, pode-se observar como uma camada de 3m de espessura (Figura 5.38 e Figura 5.41).

Tabela 5.7 - Coluna estratigráfica Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito.

Grupo	Formação	Litotipo	Espessura	Escala	Litologia	LIMESTONES				Estrutura	Geoquímica	Classificação Petrográfica																																																																								
						MUD	SAND	GRAVEL	Other																																																																											
Grupo Itapucumi (Neoproterozóico - Ediacarano)	Formação Cambá II/lopo	Litotipo Calcário Cinza	25.00m	192-110	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-54 Aa) - SiO₂: 1,0; Al₂O₃: 0,5; Fe₂O₃: 0,2; CaO: 54,9; MgO: 0,3; FSC: 1559,66; MS: 1,4; MA: 2,5</p>	<p>Dunham (1962): <i>Mudstone</i>. Descrição: <i>Mudstone</i>. Macroscopicamente observa-se calcário cinza massivo</p>																																																																												
													18.00m	192-170	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-53 Aa) - SiO₂: 0,8; Al₂O₃: 0,3; Fe₂O₃: 0,2; CaO: 54,8; MgO: 0,3; FSC: 2011,75; MS: 1,6; MA: 1,5</p>	<p>Dunham (1962): <i>Grainstone</i>. Descrição: <i>Grainstone</i> oolítico. Macroscopicamente observa-se calcário cinza massivo</p>																																																															
																						20.00m	160-140	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-52 Aa) - SiO₂: 1,3; Al₂O₃: 0,5; Fe₂O₃: 0,3; CaO: 54,8; MgO: 0,5; FSC: 1238,42; MS: 1,6; MA: 1,7</p>	<p>Dunham (1962): <i>Grainstone</i>. Descrição: <i>Grainstone</i> oolítico. Apresentam vênulas que corta os oolitos, preenchidas por cimento. Macroscopicamente observa-se calcário cor rosa</p>																																																						
																															15.00m	144-128	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-51 Ba) - SiO₂: 0,6; Al₂O₃: 0,2; Fe₂O₃: 0,2; CaO: 55,4; MgO: 0,7; FSC: 27,07,72; MS: 1,5; MA: 1,0</p>	<p>Dunham (1962): <i>Grainstone</i>. Descrição: <i>Grainstone</i> oolítico. Os oolitos apresentam fraturas que estão preenchidas por cimento. Macroscopicamente observa-se calcário cinza</p>																																													
																																								10.00m	128-118	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-51 Aa) - SiO₂: 0,9; Al₂O₃: 0,4; Fe₂O₃: 0,1; CaO: 55,9; MgO: 0,4; FSC: 1829,59; MS: 1,5; MA: 4,0</p>	<p>Dunham (1962): <i>Grainstone</i>. Descrição: <i>Grainstone</i> oolítico Macroscopicamente apresenta calcário cinza bandeado</p>																																				
																																																	3.00m	118-115	[Dolomite texture]	[Dolomite symbols]	[Dolomite symbols]	[Dolomite symbols]	[Dolomite symbols]	<p>Conteúdo de MgO das amostras VMI-16-49: Aa: 1,3; Ba: 11,3; Ca: 10,7; Da: 17,6; Ea: 1,9; Fa: 15,3; Ga: 16,7; Ha: 16,4; Ja: 4,3</p>	<p>Dunham (1962): <i>Cristalino</i>. Descrição: As dolomitas apresentam na parte central da dolomitização textura no planar anedral, e na borda superior (topo) textura planar euhedral.</p>																											
																																																										5.00m	114-112	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-45 Ba) - SiO₂: 1,2; Al₂O₃: 0,2; Fe₂O₃: 0,2; CaO: 54,6; MgO: 1,5; FSC: 1465,38; MS: 3,0; MA: 1,0</p>	<p>Dunham (1962): <i>Grainstone</i>. Descrição: <i>Grainstone</i> oolítico e intracástico. Macroscopicamente apresenta vênula de calcita cor rosa e brechas de calcário de 0,5 a 2,0cm</p>																		
																																																																			0.60m	112-110	[Dolomite texture]	[Dolomite symbols]	[Dolomite symbols]	[Dolomite symbols]	[Dolomite symbols]	<p>(VMI-16-47 Bb) - SiO₂: 1,5; Al₂O₃: 0,3; Fe₂O₃: 0,6; CaO: 43,9; MgO: 16,0; FSC: 979,85; MS: 1,7; MA: 0,5</p>	<p>Dunham (1962): <i>Cristalino</i>. Descrição: Dolomito cor rosa a branca.</p>									
																																																																												4.00m	110-107	[Limestone texture]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	[Limestone symbols]	<p>(VMI-16-45 Aa) - SiO₂: 2,6; Al₂O₃: 0,7; Fe₂O₃: 0,5; CaO: 53,6; MgO: 1,5; FSC: 635,76; MS: 2,2; MA: 1,4</p>	<p>Dunham (1962): <i>Grainstone</i>. Descrição: <i>Grainstone</i> oolítico e intracástico. Macroscopicamente apresenta brechas de calcário de 1,0 a 3,0cm</p>

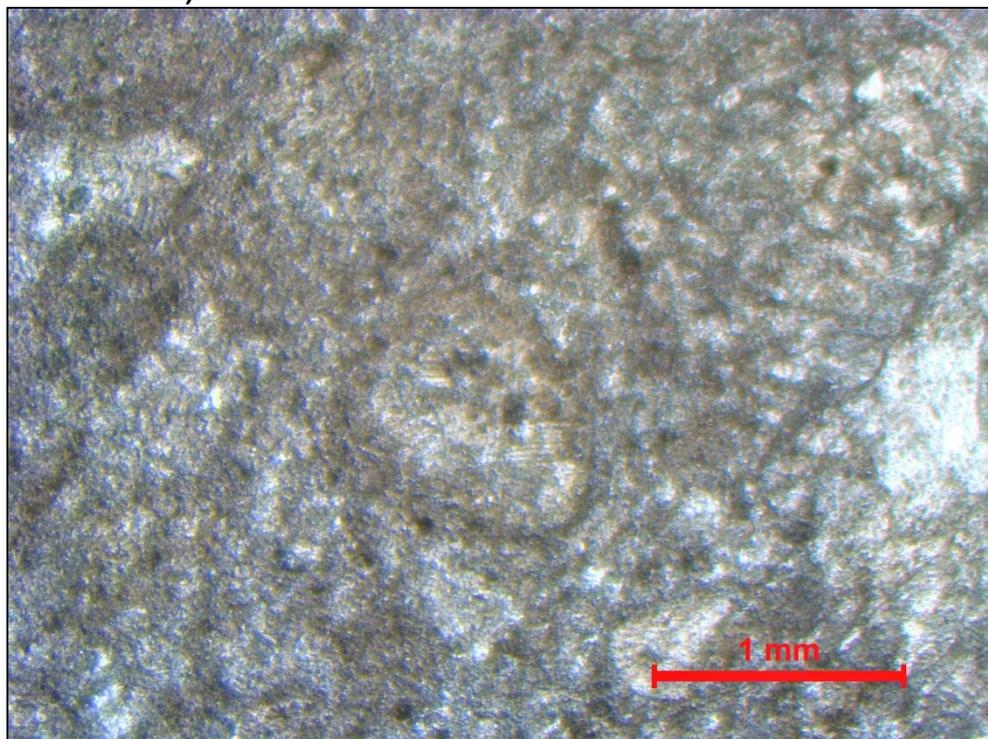
Nota: Levantamento realizado na cota 110 da mina INC (morro Vallemi).
Fonte: Própria.

Figura 5.34 – Seção delgada da amostra VMI-16-45 Aa, meta *grainstone* oolítico, Litotipo Calcário Cinza (base).



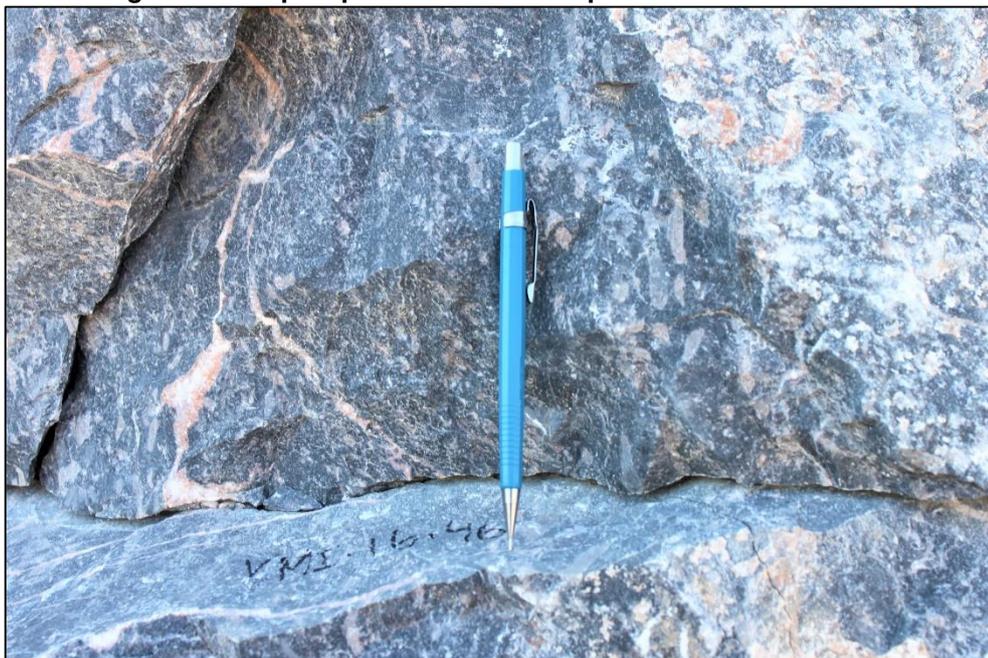
Nota: Meta *grainstone* oolítico, macroscopicamente apresenta clastos de calcário. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 53,6%; SiO₂ 2,6%; Al₂O₃ 0,7; Fe₂O₃ 0,5; MgO 1,5.

Figura 5.35 – Seção delgada da amostra VMI-16-45 Ba, meta *grainstone* oolítico e intraclástico, Litotipo Calcário Cinza).



Nota: Meta *grainstone* oolítico e intraclástico, macroscopicamente apresenta vênulas de calcita cor rosa. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 54,6%; SiO₂ 1,2%; Al₂O₃ 0,2; Fe₂O₃ 0,2; MgO 1,9.

Figura 5.36 - Meta *grainstone* que apresenta macroscopicamente clastos de calcários.



Nota: Observado macroscopicamente clastos de calcário de 0,5 a 2cm de diâmetro com vênulas de calcita rosa. Mina INC Cota 110 (morro Vallemí).

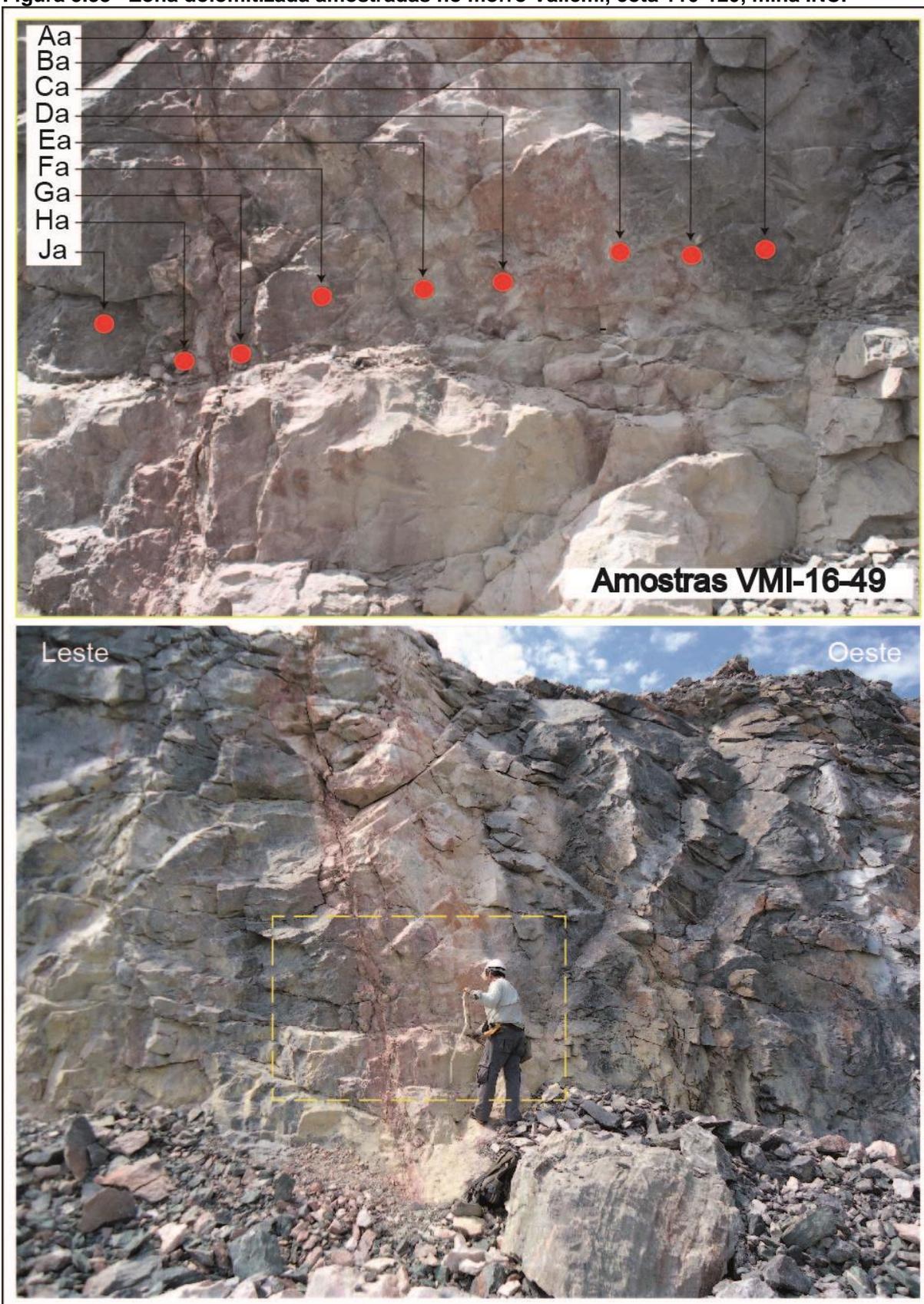
Figura 5.37 - Zona dolomitizada no morro Curuzú.



Nota: Corresponde ao Litotipo Dolomito. Cota 120-130, mina INC.

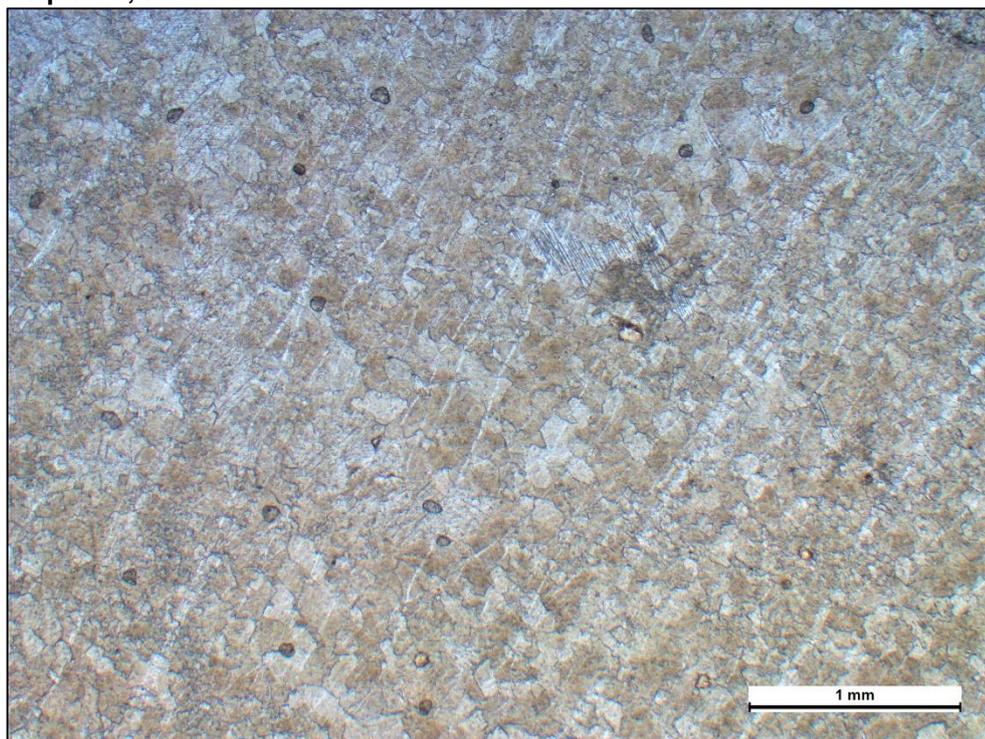
Fonte: Própria.

Figura 5.38 - Zona dolomitizada amostradas no morro Vallemí, cota 110-120, mina INC.



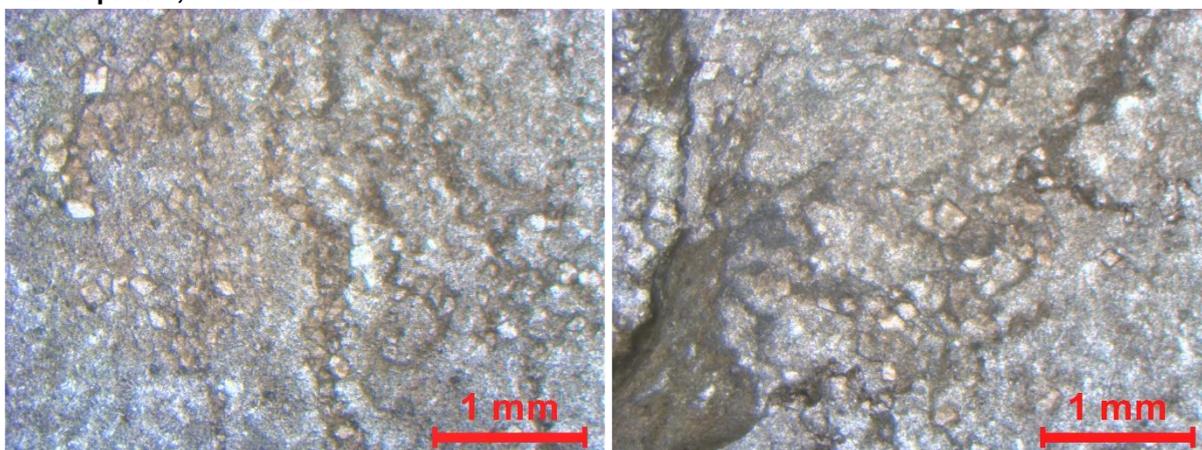
Nota: Zona dolomitizada. Conteúdo de MgO (%) nas amostras VMI-16-49, Aa: 1,3 - Ba: 11,3 - Ca: 10,7 - Da: 17,6 - Ea: 1,9 - Fa: 15,3 - Ga: 16,7 - Ha: 16,4 - Ja: 4,3.

Figura 5.39 – Seção delgada da amostra VMI-16-49 Da, que corresponde a um dolomito com textura não planar, anhedral.



Nota: Zona dolomitizada cota 110-120, morro Vallemí (ver figura 6.38). Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 42,5%; SiO₂ 2,0%; Al₂O₃ 0,5; Fe₂O₃ 0,8; MgO 17,6.

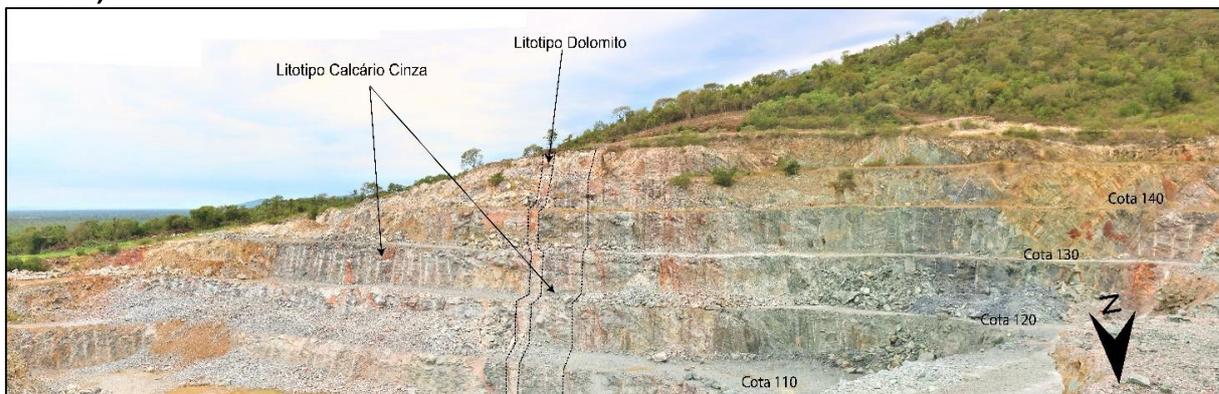
Figura 5.40 – Seção delgada da amostra VMI-16-49 Ja, que corresponde a um dolomito com textura planar, euhedral.



Nota: Zona dolomitizada cota 110-120, morro Vallemí (ver figura 6.38). Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 49,3%; SiO₂ 4,9%; Al₂O₃ 1,2; Fe₂O₃ 0,8; MgO 4,3.

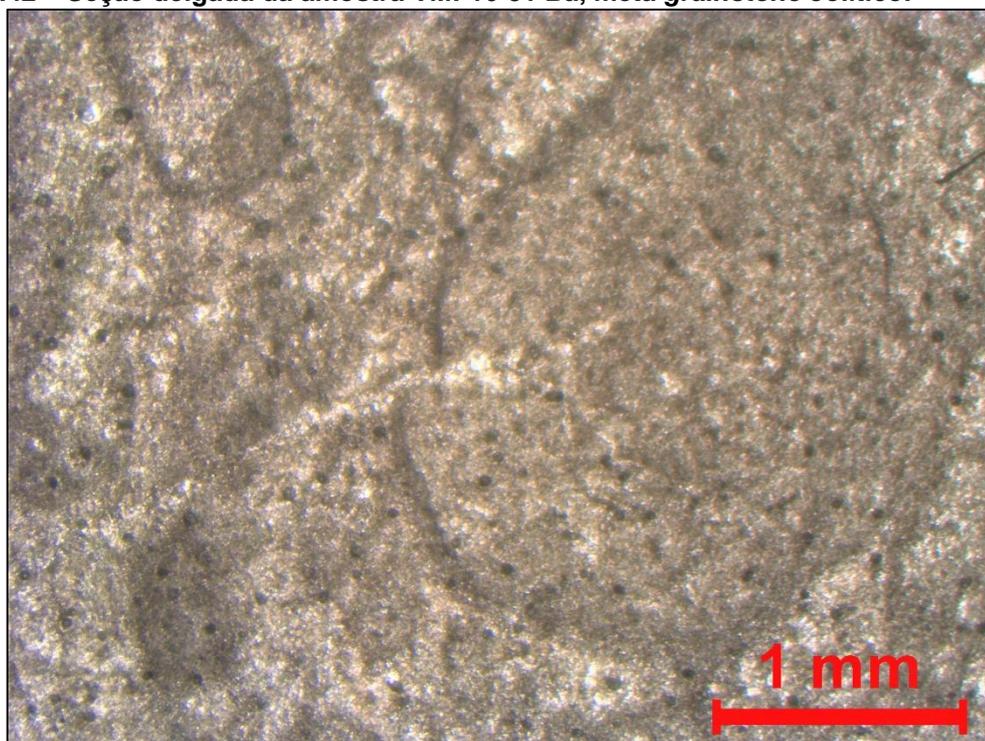
Acima da zona dolomitizada, no Litotipo Calcário Cinza, observa-se metacalcários cinza bandados e masiços (sem estruturação), compostos por meta *grainstones* oolíticos. Os oólitos foram dissolvidos com preservação apenas dos moldes, preenchidos por calcita cristalina fina (Figura 5.43). Também se observam oólitos fraturados preenchidos por calcitas (Figura 5.42). No topo encontram-se meta *mudstone* suportada por matriz carbonática (Figura 5.44).

Figura 5.41 - Exposições do Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito intercalado (morro Vallemi).



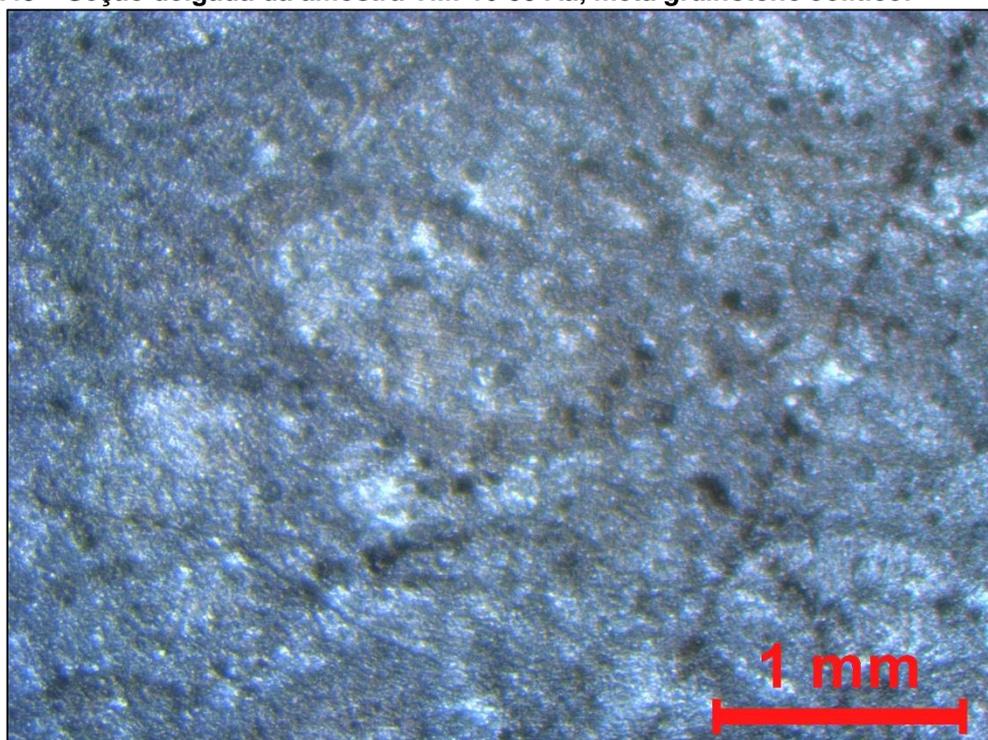
Nota: Sector de levantamento da coluna estratigráfica correspondente ao Litotipo Calcário Cinza e Litotipo Dolomito.

Figura 5.42 – Seção delgada da amostra VMI-16-51 Ba, meta *grainstone* oolítico.



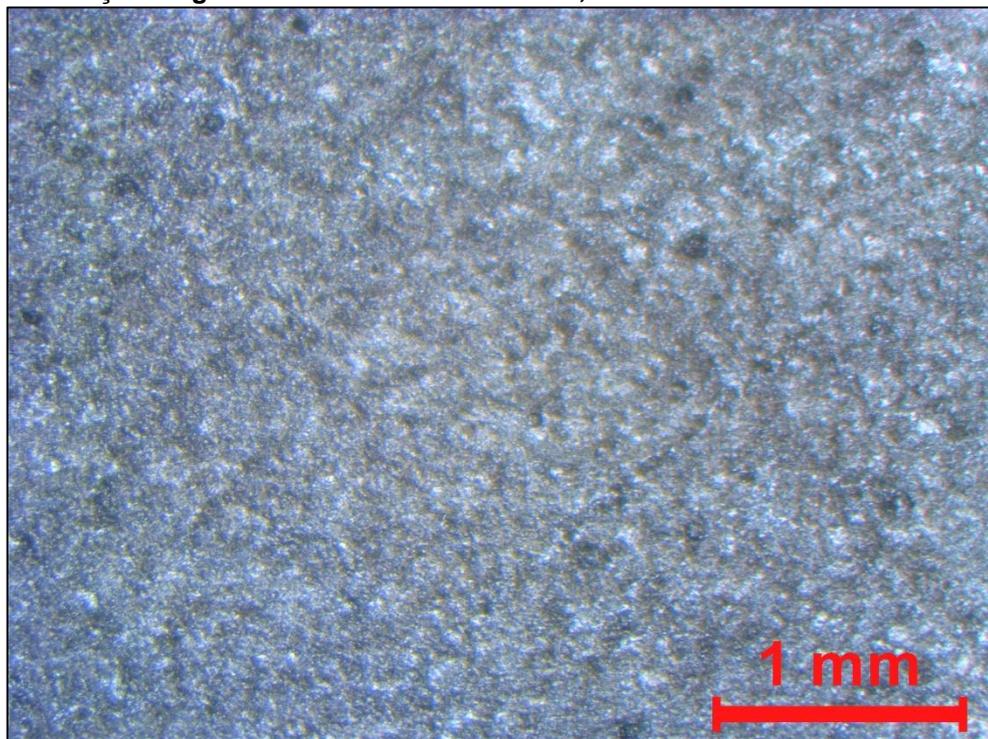
Nota: Meta *grainstone* oolítico, apresenta fratura que estão preenchidas por calcitas. Macroscopicamente observa-se calcário cinza bandeado. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 55,4%; SiO₂ 0,6%; Al₂O₃ 0,2; Fe₂O₃ 0,2; MgO 0,7.

Figura 5.43 – Seção delgada da amostra VMI-16-53 Aa, meta *grainstone* oolítico.



Nota: Meta *grainstone* oolítico. Macroscopicamente observa-se calcário cinza masivo. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 54,8%; SiO₂ 0,8%; Al₂O₃ 0,3; Fe₂O₃ 0,2; MgO 0,3.

Figura 5.44 – Seção delgada da amostra VMI-16-54 Aa, meta *Mudstone*.



Nota: Meta *mudstone*, topo da Formação Camba jhopo. Macroscopicamente observa-se calcário cinza masiço. Objetiva 2.5x, nicóis paralelos. Composição química: CaO 54,9%; SiO₂ 1,0%; Al₂O₃ 0,5; Fe₂O₃ 0,2; MgO 0,3.

Segundo a classificação qualitativa (Tabela 4.2), proposta por Asland (1985), e de acordo aos resultados das composições químicas, o Litotipo Calcário Cinza foi classificado como uma *Caliza* ou Calcário puro ($\text{CaO} > 49\%$), com conteúdo de CaO de 54,55%.

Com respeito à classificação de Bissel e Chilingar (1967) - Tabela 4.3, esse litotipo foi classificado como Calcário Calcítico (Figura 5.42), e conteúdo de MgO inferior a 1% (Tabela 5.8), ideal para a produção de cimento Portland.

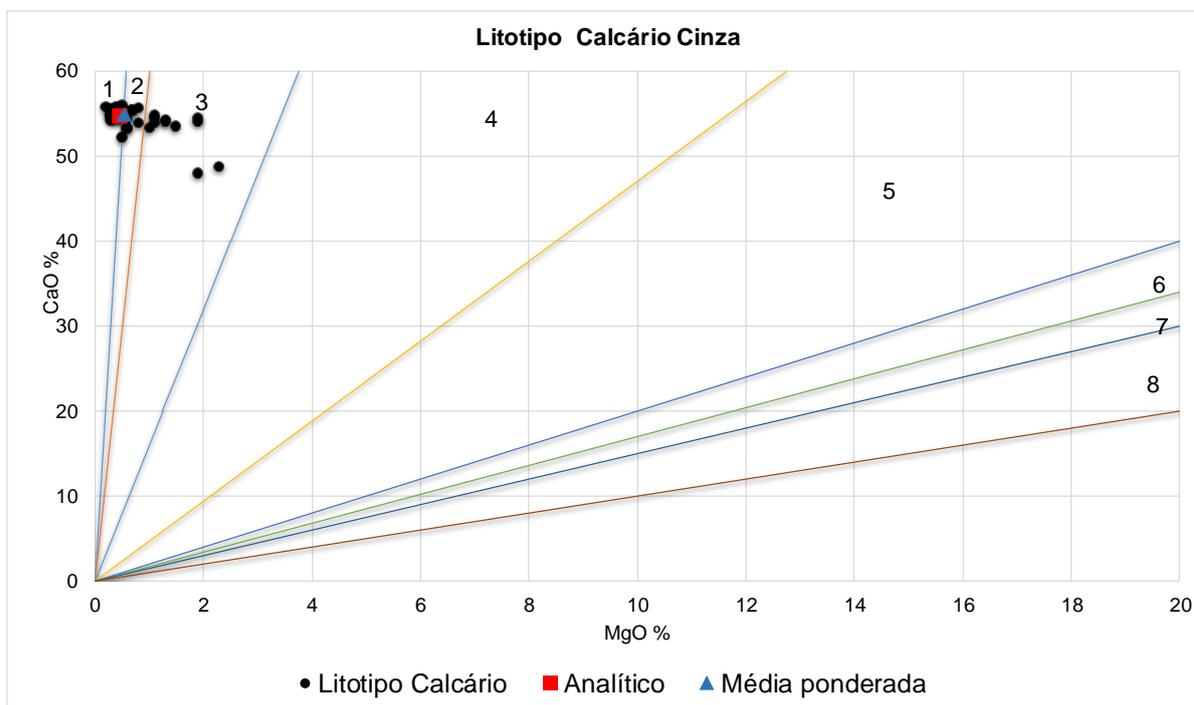
Referente ao Litotipo Dolomito, segundo a classificação de Bissel e Chilingar (1967), classifica como Dolomito calcítico (Figura 5.46), apresenta conteúdos médios de CaO 44,02% e MgO 13,25%.

Tabela 5.8 - Composição química do Litotipo Calcário Cinza.

Composição Química		Litotipo Calcário Cinza	
		*Análise química - conformação em %	**Agrupamento média ponderada elementos maiores
Óxido de cálcio	CaO	54,55	55,00
Dióxido de silício	SiO ₂	1,46	1,02
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	0,32	0,39
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,19	0,23
Anidrido sulfúrico	SO ₃	---	---
Óxido de magnésio	MgO	0,45	0,53
Óxido de potássio	K ₂ O	0,04	---
Óxido de titânio	TiO ₂	0,01	---
Óxido de sódio	Na ₂ O	< 0,02	---
Óxido de estrôncio	SrO	---	---
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,03	---
Óxido de manganês	MnO	0,00	---
Perda ao fogo	PF	42,27	---
Total		99,32	---
Módulos	FSC	1188,69	1586,98
	MS	2,86	1,65
	MA	1,68	1,70

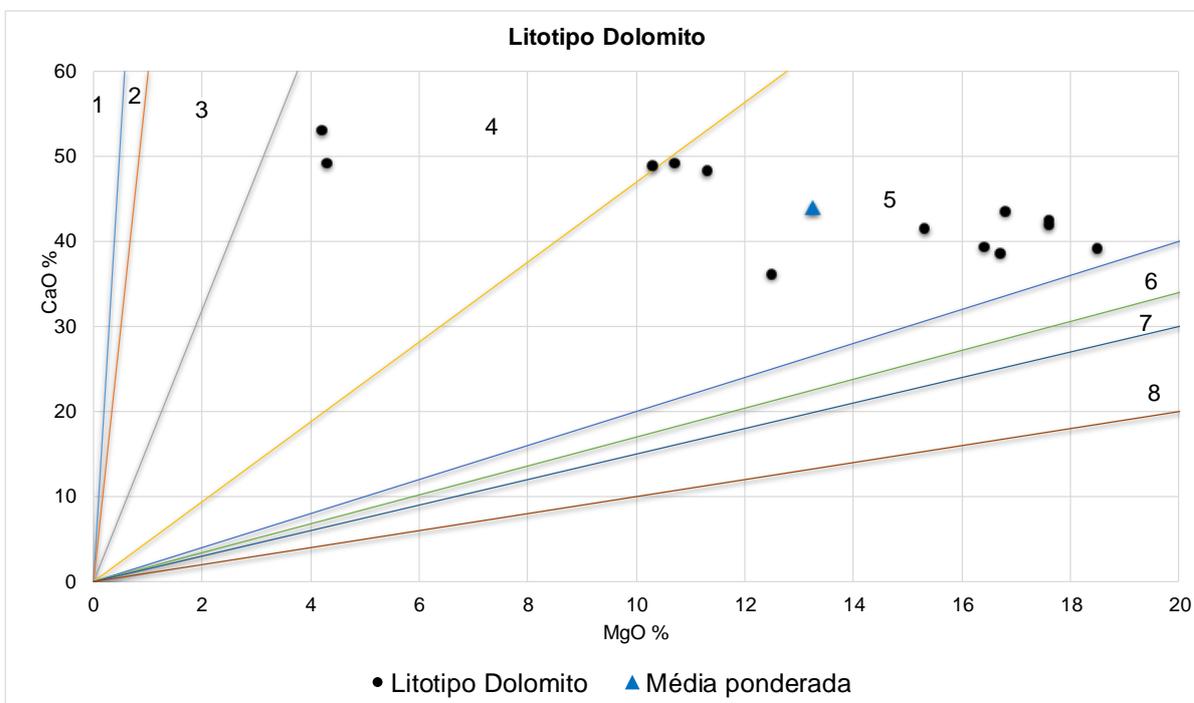
Nota: (*) conformada na ABCP e analisada no IGc-USP. (**) Cálculo teórico em base a composição química e espessuras das camadas.

Figura 5.45 - Classificação do Litotipo Calcário Cinza segundo Bissel e Chilingar (1967).



Nota: Campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. Resultados químicos: (■) Analítico; (▲) Média ponderada; (●) Dados gerais.

Figura 5.46 - Classificação do Litotipo Dolomito segundo Bissel e Chilingar (1967).



Nota: Campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. Resultados químicos: (▲) Média ponderada; (●) Dados gerais.

Na caracterização mineralógica do Litotipo Calcário Cinza indicaram a presença de calcita muito frequente, e traços de dolomita, quartzo, feldspato, biotita e piroxênio, como se mostra na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Caracterização mineralógica do Litotipo Calcário Cinza por difratometria de raios-X (DRX).

Minerais	Fórmulas químicas	Distância interplanar principal (Å)	Frequência Relativa Litotipo Calcário Cinza
Calcita	CaCO ₃	3,03	****
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	2,89	Tr
Quartzo	SiO ₂	3,34	Tr
Feldspato	KAlSi ₃ O ₈	3,20	Tr
Biotita	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH, F) ₂	3,37	Tr
Piroxênio	CaO.MgO.2SiO ₂	2,99	Tr

Simbologia: - = não detectado Tr = traços * = presente ** = pouco frequente *** = frequente
**** = muito frequente

Nota: A avaliação semi-quantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases está fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte.

5.5 Litotipo Calcrete (*Itá manduvi sa'yju*)

O Litotipo Calcrete, com denominação em Guarani *Itá manduvi sa'yju* (*Itá* – rocha, *manduvi* – amendoim, *sa'yju* - amarelo) corresponde a Formação San Lázaro correlata à Formação Xaraies do Brasil (SPINZI, 1987). Encontra-se na zona leste da mina INC, nos níveis das cotas 110 e 120 (Figura 5.49), tendo uma espessura de 15m aproximadamente.

O Litotipo Calcrete é muito heterogêneo, com aspecto de rocha brechada de cor amarela, com cimento carbonático e clastos ângulosos com diâmetros de 1,0 a 15cm, que segundo a classificação de Wentworth (1922), estaria no intervalo do tamanho de seixo e bloco. Os clastos são constituídos por calcários, pelitos e arenitos do Grupo Itapucumí (Figura 5.51).

Nas figuras 6.46 e 6.47, pode-se observar a dimensão e formas dos clastos presentes no Litotipo Calcrete.

Figura 5.47 – Vista aérea do Litotipo Calcrete, zona de extração atual.



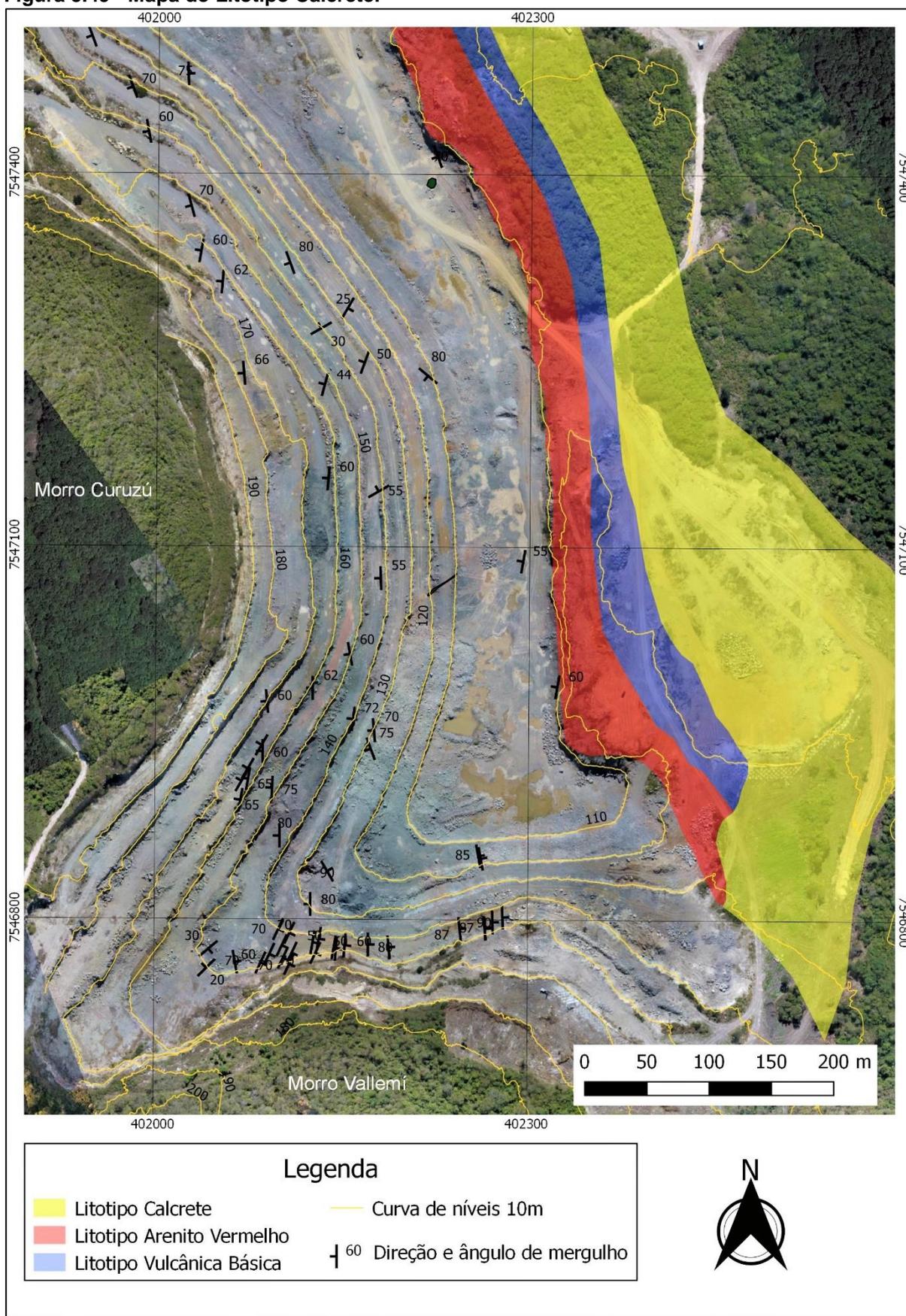
Nota: Setor leste da mina INC, cotas 110 - 120.

Figura 5.48 - Frente de lavra do Litotipo Calcrete.



Nota: Ponto VMI-16-30. Setor leste da mina INC, cota 110 - 120.

Figura 5.49 - Mapa do Litotipo Calcrete.



Nota: Elaborado no programa QGIS 2.18.

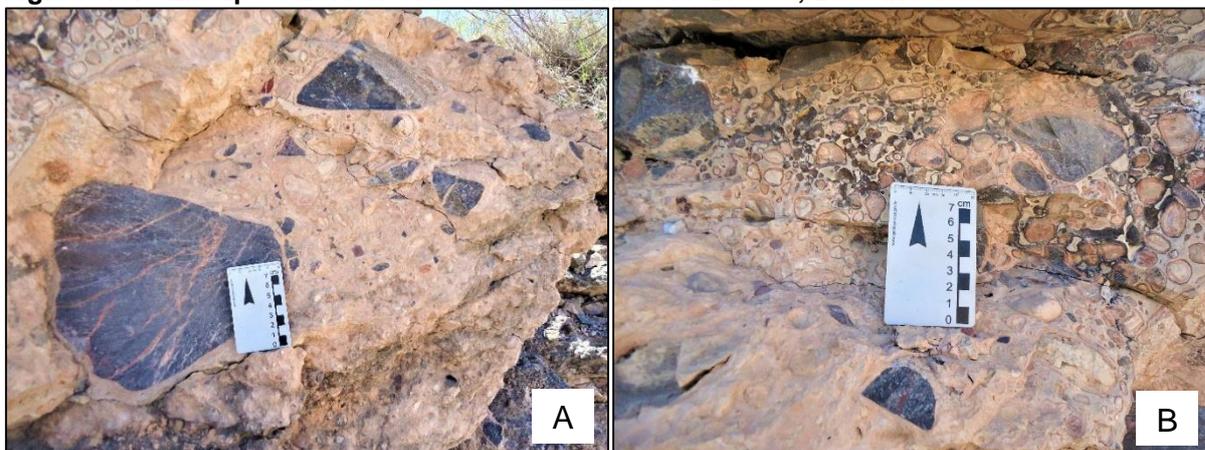
Fonte: Própria, mina da Indústria Nacional del Cemento (INC - Paraguai).

Figura 5.50 - Litotipo Calcrete onde se observa clastos com tamanhos de seixos e blocos.



Nota: Ponto VMI-16-29. Setor leste da mina INC, cota 120. Fotografia do lado direito mostra uma ampliação da área indicada no requadro do lado esquerdo.

Figura 5.51 - Litotipo Calcrete. Clastos de tamanhos A- Blocos; B- Seixos.



Nota: Ponto VMI-16-29. Setor leste da mina INC, cota 120.

Segundo a classificação qualitativa (Tabela 4.2) proposto por Asland (1985), e de acordo aos resultados das composições químicas, o Litotipo Calcrete classificou como *Marga* ($\text{CaO} > 49\%$), o conteúdo de CaO é de 49.94%.

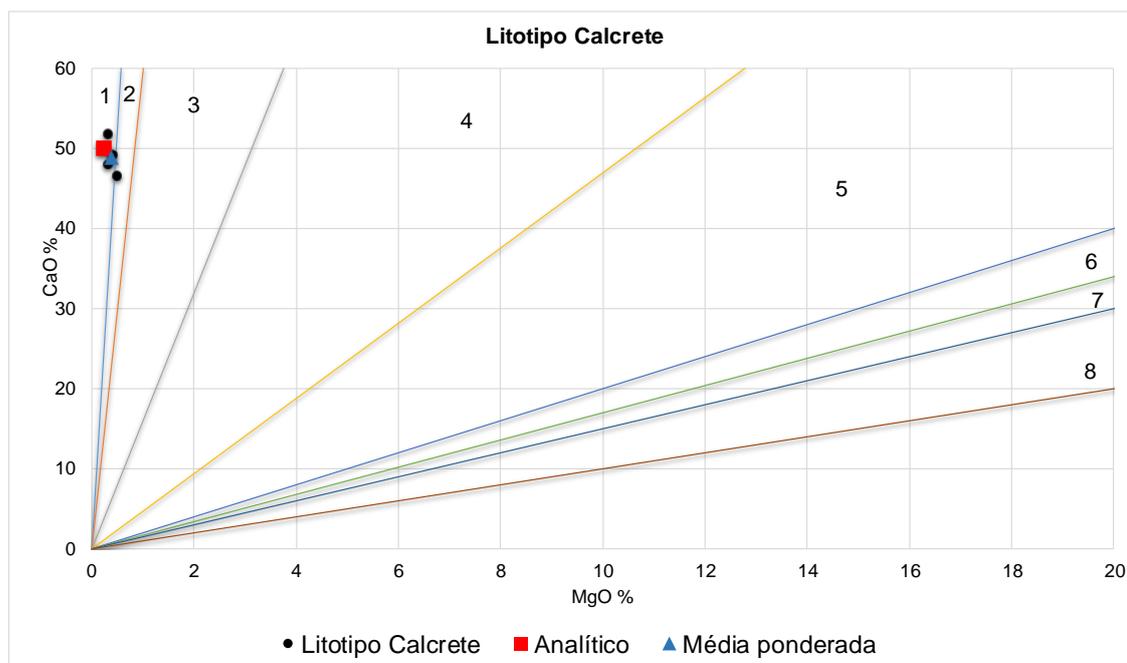
Com respeito a classificação de Bissel e Chilingar (1967) - Tabela 4.3, classificou como Calcário calcítico (Figura 5.52), apresenta um conteúdo de MgO inferior a 1% (Tabela 5.10), ideal para a produção de cimento Portland.

Tabela 5.10 - Composição química do Litotipo Calcrete.

Composição Química		Litotipo Calcrete	
		*Análise química - conformação em %	**Agrupamento média ponderada elementos maiores
Óxido de cálcio	CaO	49,94	48,95
Dióxido de silício	SiO ₂	7,58	10,10
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	1,36	1,90
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,81	1,10
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,07	---
Óxido de magnésio	MgO	0,51	0,38
Óxido de potássio	K ₂ O	0,12	---
Óxido de titânio	TiO ₂	0,12	---
Óxido de sódio	Na ₂ O	< 0,02	---
Óxido de estrôncio	SrO	0,02	---
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,03	---
Óxido de manganês	MnO	0,06	---
Perda ao fogo	PF	40,14	---
Total		100,76	---
Módulos	FSC	213,83	156,71
	MS	3,49	3,37
	MA	1,68	1,73

Nota: (*) conformada e analisada na ABCP. (**) Cálculo teórico com base a composição química e espessuras das camadas.

Figura 5.52 - Classificação do Litotipo Calcrete segundo Bissel e Chilingar (1967).



Nota: Campos: 1- Calcário calcítico; 2- Calcário magnesiano; 3- Calcário dolomítico; 4- Calcário muito dolomítico; 5- Dolomito calcítico; 6- Dolomito pouco calcítico; 7- Dolomito; 8- Dolomito magnesiano. Resultado químicos: (■) Analítico; (▲) Média ponderada; (●) Dados gerais.

Na caracterização mineralógica do Litotipo Calcrete, indicou presença de calcita muito frequente, e traços de dolomita, quartzo, feldspato, illita e piroxênio, como se mostra na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Caracterização mineralógica do Litotipo Calcrete por difratometria de raios-X (DRX).

Minerais	Fórmulas químicas	Distância interplanar principal (Å)	Frequência Relativa
			Litotipo Calcrete
Calcita	CaCO ₃	3,03	****
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	2,89	Tr
Quartzo	SiO ₂	3,34	Tr
Feldspato	KAlSi ₃ O ₈	3,20	Tr
Illita	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH, F) ₂	10,5	Tr
Piroxênio	CaO.MgO.2SiO ₂	2,99	Tr

Simbologia: - = não detectado tr = traços * = presente ** = pouco frequente *** = frequente
**** = muito frequente

Nota: A avaliação semi-quantitativa (expressa em número de asteriscos) das fases está fundamentada na altura dos picos de difração, cuja intensidade é função do teor, da simetria e do grau de cristalinidade do constituinte.

6 APTIDÃO À CLINQUERIZAÇÃO

Neste capítulo se mostra todos os resultados obtidos referente a aptidão à clinquerização das farinhas experimentais e industrial, começando pela preparação das amostras até a quantificação das fases dos clínqueres experimentais.

6.1 Amostras

Os diferentes litotipos que compõem esse estudo foram conformadas a partir das amostras coletadas no levantamento geológico dentro da mina INC. Essas foram agrupadas por litotipos de modo proporcional à espessura de sua camada correspondente (Anexo 2). Com base nas análises químicas realizadas no laboratório da INC e no método estatístico do peso ponderado foram calculadas as médias das composições químicas (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO) para cada litotipo.

Com base nesse procedimento, foram obtidos os seguintes resultados teóricos (média ponderada) - Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição química teórica dos litotipos.

Composição Química		Litotipos - Teor (% em massa)				
		L. Misto	L. Ritmito Verde	L. Ritmito Vermelho	L. Calcário Cinza	L. Calcrete
Óxido de cálcio	CaO	36,34	29,48	45,47	55,00	48,95
Dióxido de silício	SiO ₂	22,33	31,38	10,01	1,02	10,10
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,91	6,52	2,36	0,39	1,90
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	2,25	3,03	1,12	0,23	1,10
Óxido de magnésio	MgO	1,64	2,11	2,83	0,53	0,38
Módulos	FSC	52,08	30,23	144,16	1586,98	156,71
	MS	3,12	3,29	2,88	1,65	3,37
	MA	2,18	2,15	2,11	1,70	1,73

Nota: Análise químico (FRX) dos elementos maiores, realizado no laboratório de controle de qualidade da INC.

Inicialmente, cada amostra (coletada no campo) foi britada de forma independente, para logo ser misturada na porção correspondente. Para isso, utilizou-se uma balança de precisão com dois dígitos. Para o Calcário Cinza foi produzida uma amostra de 1500g e para os demais litotipos de 1000g. Posteriormente, cada amostra foi pulverizada em moinho de disco e moídas em moinhos de bolas.

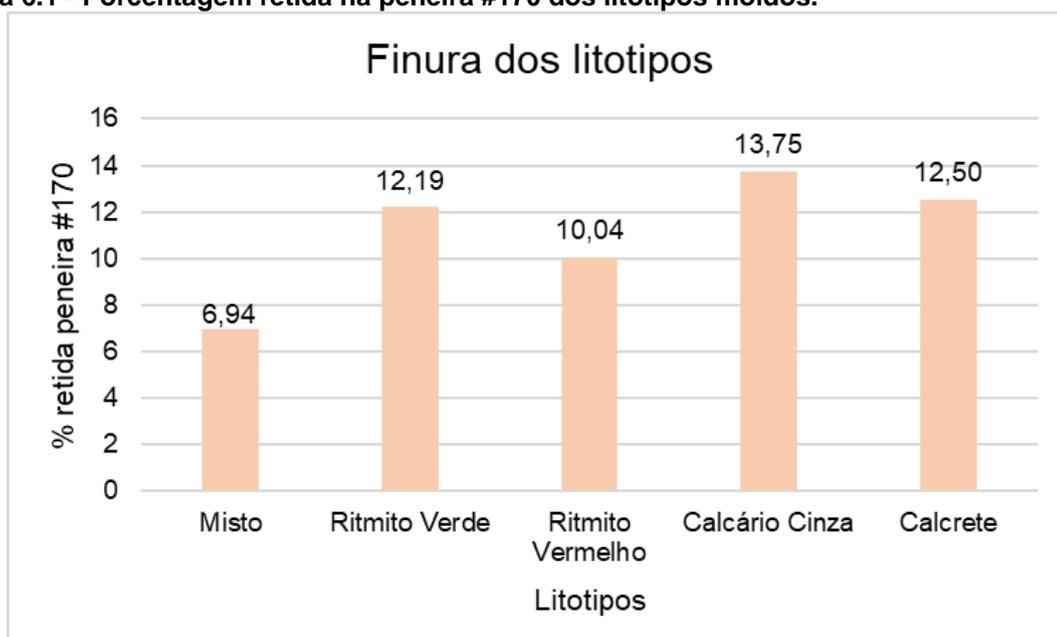
A finura de cada litotipo foi determinada por meio da porcentagem de retido na peneira de abertura de 0,088mm, conforme os resultados que podem ser observados na Tabela 6.2 e Figura 6.1.

Tabela 6.2 - Determinação de finura dos litotipos.

Litotipo	Porcentagem retida acumulada (%) peneira # 170 (abertura 0,088mm)
Misto	6,94
Ritmito Verde	12,19
Ritmito Vermelho	10,04
Calcário Cinza	13,75
Calcrete	12,50

Nota: Foi pesada 15g de amostra, peneirada durante 3 minutos no peneirador aerodinâmico, logo o material retido é pesado para determinar a porcentagem (%) retida. Fator de correção da peneira #170: 1,05.

Figura 6.1 - Porcentagem retida na peneira #170 dos litotipos moídos.



Nota: Peneira # 170 com abertura 0,088mm segundo a ABNT.

Os resultados das análises químicas de cada litotipo estão na Tabela 6.3. Também foram realizadas análises químicas semi-quantitativas que estão na Tabela 6.4.

Tabela 6.3 – Resultado da análise química quantitativa dos litotipos da mina INC.

Composição Química		Litotipos - Teor (% em massa)				
		L. Misto	L. Ritmito Verde	L. Ritmito Vermelho	L. Calcário Cinza	L. Calcrete
Óxido de cálcio	CaO	37,04	24,57	46,83	54,55	49,94(*)
Dióxido de silício	SiO ₂	22,43	37,68	10,28	1,46	7,58(*)
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,91	7,73	2,28	0,32	1,36(*)
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	1,89	2,84	0,94	0,19	0,81(*)
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,34	0,22	0,04	---	0,07
Óxido de magnésio	MgO	1,42	1,95	1,05	0,45	0,51
Óxido de potássio	K ₂ O	0,80	1,28	0,48	0,04	0,12
Óxido de titânio	TiO ₂	0,24	0,42	0,11	0,01	0,12
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,67	1,06	0,15	< 0,02	< 0,02
Óxido de estrôncio	SrO	0,22	0,15	0,18	---	0,02
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,08	0,11	0,08	0,03	0,03
Óxido de manganês	MnO	0,04	0,07	0,02	0,00	0,06
Perda ao fogo	PF	29,93	21,96	37,50	42,27	40,14
Total		100,02	100,04	99,94	99,32	100,76
Módulos	FSC	53,05	21,10	146,01	1188,69	213,83
	MS	3,30	3,56	3,19	2,86	3,49
	MA	2,60	2,72	2,42	1,68	1,68

Nota: Preparadas em pastilhas fundidas. Análises químicas realizadas pelos métodos de FRX.

(*) Valores determinados por complexometria e gravimetria (ABCP)

Tabela 6.4 - Resultado da análise química semi-quantitativa dos litotipos.

Composição Química		Litotipos - composição semi-quantitativa				
		L. Misto	L. Ritmito Verde	L. Ritmito Vermelho	L. Calcário Cinza	L. Calcrete
Óxido de cálcio	CaO	57,00	36,00	79,00	95,00	87,00
Dióxido de silício	SiO ₂	26,00	42,00	12,00	1,80	8,30
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	6,40	9,50	3,00	0,57	2,00
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	4,40	5,00	2,00	0,36	1,50
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,25	0,29	0,06	0,05	0,12
Óxido de magnésio	MgO	2,00	2,50	1,60	0,58	0,23
Óxido de potássio	K ₂ O	1,40	2,30	0,78	0,09	0,23
Óxido de titânio	TiO ₂	0,53	0,58	0,24	---	0,36
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,86	1,20	0,22	---	---
Óxido de estrôncio	SrO	1,00	0,38	0,68	1,60	0,09
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,14	0,19	0,13	0,11	0,07
Óxido de rubídio	Rb ₂ O	0,03	0,03	---	---	---
Óxido de níquel	NiO	0,04	0,03	---	---	0,04
Dióxido de zircão	ZrO ₂	---	0,11	---	---	0,05
Óxido de manganês	MnO	---	---	---	---	---
Total		100,05	100,10	99,71	100,16	99,99

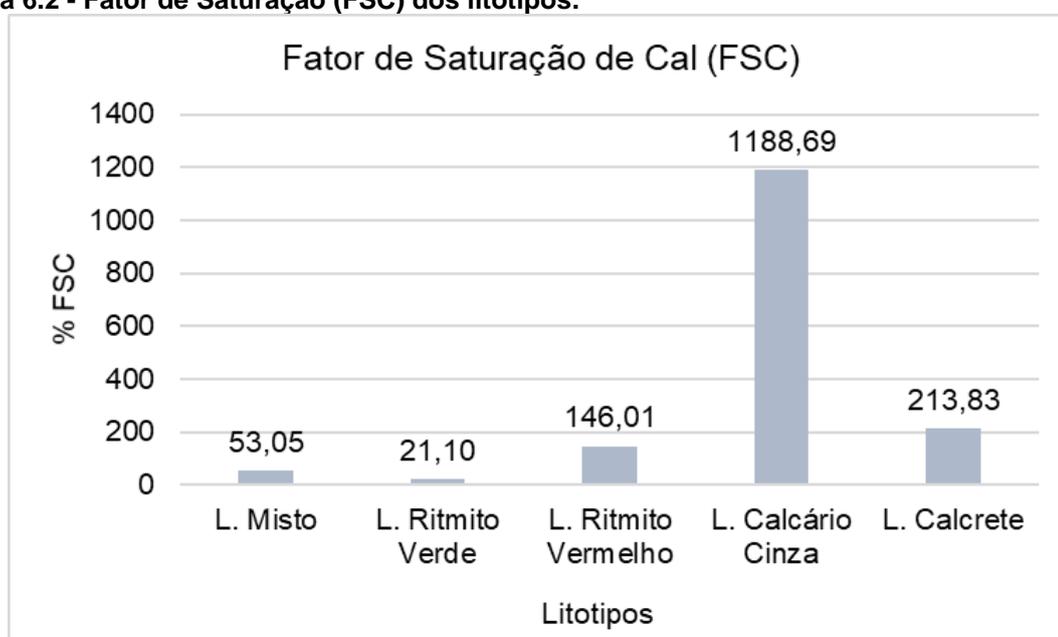
Nota: Preparadas em pastilhas prensada. Analizadas pelo método de FRX (ABCP).

6.2 Dosificação e homogeneização das farinhas experimentais

Com base na composição química de cada litotipo foram determinados os Fatores de Saturação em Cal (FSC). Desse modo, foi possível distinguir três matérias-primas com FSC maior que 100% (Figura 6.2), o Litotipo Calcário Cinza (1188,69%), Litotipo Calcrete (213,83%) e Litotipo Ritmito Vermelho (146,01%).

Também foram identificadas matérias-primas com FSC menor a 100% (Tabela 6.3), o Litotipo Ritmito Verde (21,10%) e Litotipo Misto (53,05%), estes materiais podem ser misturados com os litotipos de alto FSC, de modo a alcançar os parâmetros requeridos pela indústria cimenteira.

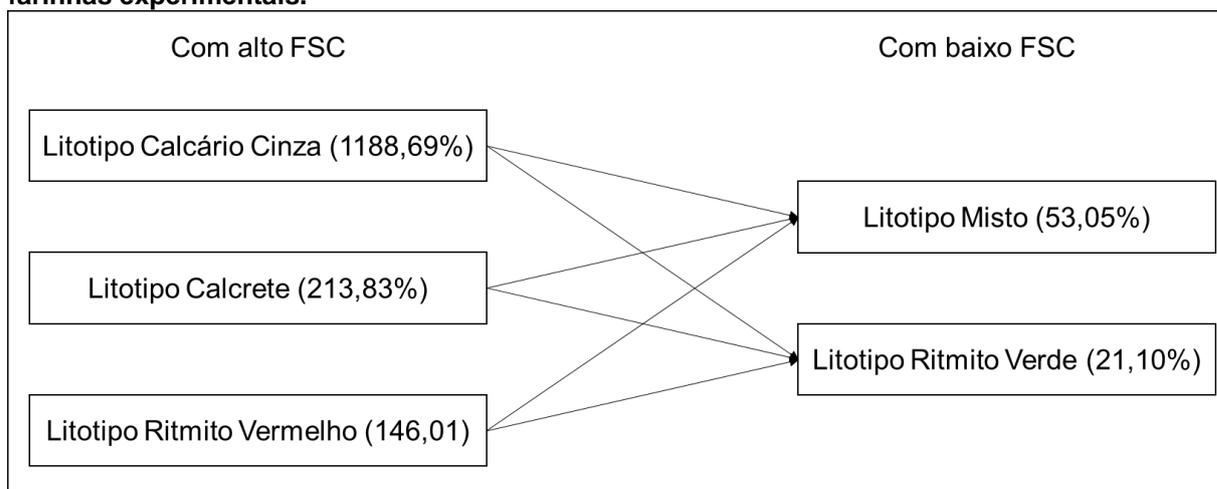
Figura 6.2 - Fator de Saturação (FSC) dos litotipos.



Nota: Com base nos resultados da análise química.

De acordo as avaliações iniciais dos cinco litotipos, propôs-se a elaboração de seis farinhas experimentais combinando-se os materiais com alto e baixo FSC (Figura 6.3). Outras combinações poderiam ser feitas, por exemplo, misturando-se três matérias-primas. Todavia, considerando-se a limitação de tempo e custo dos ensaios, optou-se pelas combinações de dois litotipos identificados e mapeados na mina INC com adição de mineral de ferro, para a elaboração de cada farinha.

Figura 6.3 - Combinações entre matérias-primas com alto e baixo FSC, para a preparação das farinhas experimentais.



Nota: Avaliação realizada com base ao FSC, MS e MA das matérias-primas, para a conformação de seis farinhas experimentais.

Para o cálculo teórico das farinhas experimentais projetadas, o parâmetro fixado foi o FSC em 93%, o minério de ferro foi adicionado (Tabela 6.5), com a finalidade de adequar os valores de MS e MA.

Tabela 6.5 - Composição química do Mineral de Ferro.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
10,44%	1,88%	84,03%	0,67%	0,20%

Nota: Mineral de ferro utilizado na ABCP.

As farinhas experimentais foram denominadas de D1, D2, D3, D4, D5b e D6b, e as combinações dos litotipos são detalhadas na Tabela 8.6.

Tabela 6.6 - Denominação das farinhas experimentais e as combinações dos litotipos.

Denominação das farinhas experimentais	Combinação de litotipos	
	FSC alto	FSC baixo
D1	Litotipo Calcário Cinza	Litotipo Misto
D2	Litotipo Calcário Cinza	Litotipo Ritmito Verde
D3	Litotipo Ritmito Vermelho	Litotipo Misto
D4	Litotipo Ritmito Vermelho	Litotipo Ritmito Verde
D5b	Litotipo Calcrete	Litotipo Misto
D6b	Litotipo Calcrete	Litotipo Ritmito Verde

Nota: Avaliação realizada em base ao FSC das matérias-primas, para a conformação de seis farinhas experimentais. A todas as farinhas foi adicionado mineral de ferro (Tabela 7.6).

A proporção de cada litotipo na composição das farinhas experimentais é apresentada na Tabela 6.7 e Figura 6.4. Já a composição química teórica das farinhas projetadas e seus módulos químicos estão na Tabela 6.8.

Tabela 6.7 - Proporção de dosagens para a conformação das farinhas experimentais.

Litotipos	Proporção de dosagem (%) - Farinhas					
	D1	D2	D3	D4	D5b	D6b
Lito. Misto	62,27	---	35,23	---	48,32	---
Lito. Ritmito Verde	---	35,94	---	15,45	---	23,89
Lito. Ritmito Vermelho	---	---	63,55	83,07	---	---
Lito. Calcário Cinza	36,50	62,43	---	---	---	---
Lito. Calcrete	---	---	---	---	50,17	74,52
Mineral de Ferro	1,23	1,63	1,22	1,48	1,52	1,59
Total	100	100	100	100	100	100

Nota: Proporção em relação da composição das farinhas projetadas.

Tabela 6.8 – Composição das farinhas projetadas.

Elem.	Farinhas projetadas					
	D1	D2	D3	D4	D5b	D6b
SiO ₂	14,63	14,62	14,56	14,51	14,78	14,86
Al ₂ O ₃	3,20	3,01	3,20	3,12	3,07	2,88
Fe ₂ O ₃	2,28	2,51	2,29	2,47	2,56	2,62
CaO	42,98	42,90	42,82	42,71	43,42	43,44
MgO	1,03	0,94	1,17	1,18	1,23	0,87
FSC	93%	93%	93%	93%	93%	93%
MS	2,67	2,65	2,65	2,60	2,62	2,70
MF	1,40	1,20	1,40	1,26	1,20	1,10

Nota: O FSC foi fixado em 93%.

Figura 6.4 - Dosagens das farinhas experimentais.



Nota: Proporções em %. Cada farinha experimental conte peso de 300g.

6.3 Análise química das farinhas

Os resultados da análise química das farinhas experimentais e industrial estão na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 - Análise química e módulos das farinhas.

Composição Química		Farinhas - Teor (% em massa)						
		D1*	D2*	D3*	D4*	D5b*	D6b*	INC**
Óxido de cálcio	CaO	43,05	43,55	42,85	43,04	42,46	42,93	42,05
Dióxido de silício	SiO ₂	14,22	14,23	13,91	13,77	14,32	14,36	14,03
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	2,92	2,73	2,96	2,80	2,90	2,34	3,34
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	2,28	2,59	2,33	2,55	2,80	2,87	2,33
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,22	0,11	0,14	0,07	0,2	0,11	0,1
Óxido de magnésio	MgO	0,99	0,91	1,13	1,15	0,72	0,51	1,37
Óxido de potássio	K ₂ O	0,89	0,84	0,89	0,88	0,78	0,68	0,69
Óxido de titânio	TiO ₂	0,15	0,15	0,16	0,16	0,18	0,18	0,33
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,42	0,39	0,33	0,29	0,33	0,27	0,34
Óxido de estrôncio	SrO	0,24	0,24	0,19	0,17	0,11	0,04	0,2
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,07	0,08	0,08	0,08	0,06	0,05	0,1
Óxido de manganês	MnO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,07	0,04
Perda ao fogo	PF	34,19	33,75	34,4	34,57	33,72	34,27	34,1
Total		99,67	99,60	99,40	99,56	98,63	98,68	99,02
Módulos	FSC	96,21	97,32	97,49	98,90	93,65	95,75	93,99
	MS	2,73	2,67	2,63	2,57	2,51	2,76	2,47
	MA	1,28	1,05	1,27	1,10	1,04	0,82	1,43

Nota: Análise de FRX feita na ABCP. (*) Farinha experimental; (**) Farinha industrial.

Com os resultados químicos das farinhas experimentais, fez-se uma comparação entre a composição química projetada e a de fato obtidas pelas análises (Tabela 6.10). Nota-se que a diferença entre os elementos químicos individuais é mínima, dentro de uma variação aceitável.

Considerando as diferenças entre as farinhas projetadas e analisadas, foram calculados os coeficientes de correlação das farinhas, obtendo resultados que demonstra uma alta correlação entre os dados projetados e analisados quimicamente. Deve-se considerar também que provavelmente que as análises químicas dos litotipos, que apresentaram um fechamento superior a 100%, devem ter acrescido os teores de sílica e alumínio principalmente o que explica o desvio encontrado.

Tabela 6.10 - Comparação entre as farinhas projetadas e as analisadas.

Elem.	Comparação Farinhas projetadas - Farinhas analisadas											
	D1*	D1	D2*	D2	D3*	D3	D4*	D4	D5b*	D5b	D6b*	D6b
SiO ₂	14,63	14,22	14,62	14,23	14,56	13,91	14,51	13,77	14,78	14,32	14,86	14,36
Al ₂ O ₃	3,2	2,92	3,01	2,73	3,2	2,96	3,12	2,8	3,07	2,9	2,88	2,34
Fe ₂ O ₃	2,28	2,28	2,51	2,59	2,29	2,33	2,47	2,55	2,56	2,8	2,62	2,87
CaO	42,98	43,05	42,9	43,55	42,82	42,85	42,71	43,04	43,42	42,46	43,44	42,93
MgO	1,03	0,99	0,94	0,91	1,17	1,13	1,18	1,15	1,23	0,72	0,87	0,51
FSC (%)	93,0	96,2	93,0	97,3	93,0	97,5	93,0	98,9	93,0	93,7	93,0	95,8
MS	2,67	2,73	2,65	2,67	2,65	2,63	2,60	2,57	2,63	2,51	2,70	2,76
MF	1,40	1,28	1,20	1,05	1,40	1,27	1,26	1,10	1,20	1,04	1,10	0,82
Coef. de Correlação	0,99993		0,99988		0,99987		0,99978		0,99989		0,99983	

Nota: (*) Farinhas projetadas.

6.4 Determinação da granulometria das farinhas

Os resultados do peneiramento das farinhas estão na Tabela 6.11 e Figura 6.5.

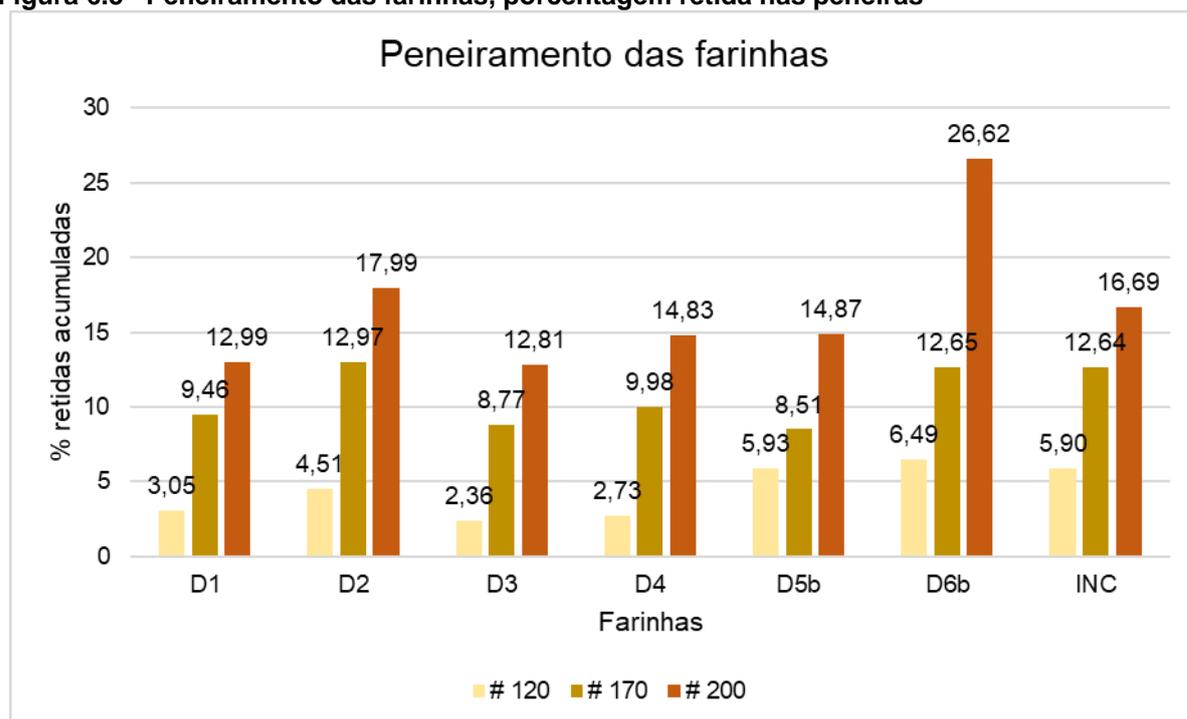
Tabela 6.11 – Resultados de peneiramentos das farinhas (malhas #120, #170 e #200).

Farinha	Porcentagem retida acumulada (%)		
	# 120	# 170	# 200
D1	3,05	9,46	12,99
D2	4,51	12,97	17,99
D3	2,36	8,77	12,81
D4	2,73	9,98	14,83
D5b	5,93	8,51	14,87
D6b	6,49	12,65	26,62
INC	5,90	12,64	16,69

Nota: Segundo ABNT à abertura das malhas #120 (0,125mm), #170 (0,088mm) e #200 (0,074mm).

(*) Farinha experimental; (**) Farinha industrial.

Figura 6.5 –Peneiramento das farinhas, porcentagem retida nas peneiras



Nota: Segundo ABNT à abertura das malhas #120 (0,125mm), #170 (0,088mm) e #200 (0,074mm).
 (*) Farinha experimental; (**) Farinha industrial.

As porcentagens retidas consideradas adequadas para a malha #170 é de 11% \pm 2,5, teoricamente considera-se que quando mais fina a farinha mais fácil será sua queima.

6.5 Determinação do índice de queimabilidade (IQ) das farinhas

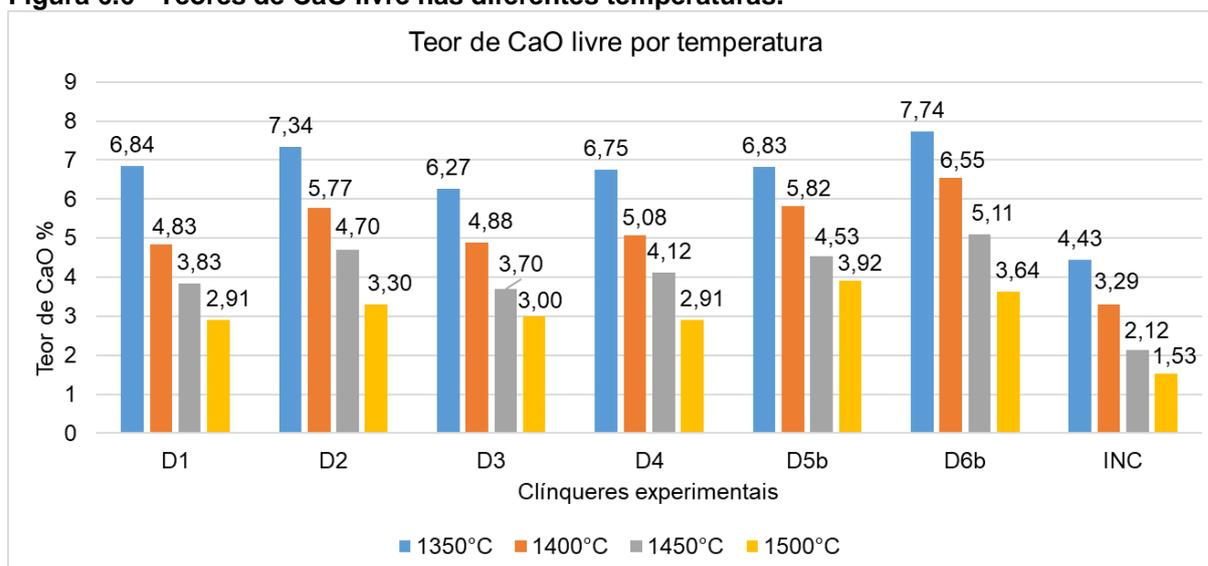
Para o cálculo do índice de queimabilidade (IQ) das farinhas experimentais e industrial, foram determinados os conteúdos de cal livre residual dos *pellets* correspondentes às farinhas calcinadas às temperaturas de 1350°C, 1400°C, 1450°C e 1500°C, durante 15 minutos (Tabela 6.12).

Tabela 6.12 - Índice de queimabilidade (IQ) e classificação das farinhas experimentais e industrial.

Farinha	Teor (%) de cal livre nas temperaturas				IQ	Queima
	1350°C	1400°C	1450°C	1500°C		
D1	6,84	4,83	3,83	2,91	74,34	Fácil
D2	7,34	5,77	4,70	3,30	85,27	Normal
D3	6,27	4,88	3,70	3,00	76,42	Fácil
D4	6,75	5,08	4,12	2,91	76,74	Fácil
D5b	6,83	5,82	4,53	3,92	95,54	Normal
D6b	7,74	6,55	5,11	3,64	92,78	Normal
INC	4,43	3,29	2,12	1,53	47,38	Muito fácil

Nota: Tempo de queima 15 minutos para cada temperatura. Classificação Krupp Polysius (s.d.), ABCP. Conforme a norma NBR NM 13:2012 (Versão corrigida:2013), Cimento Portland – Análise química – Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol (ABNT, 2013).

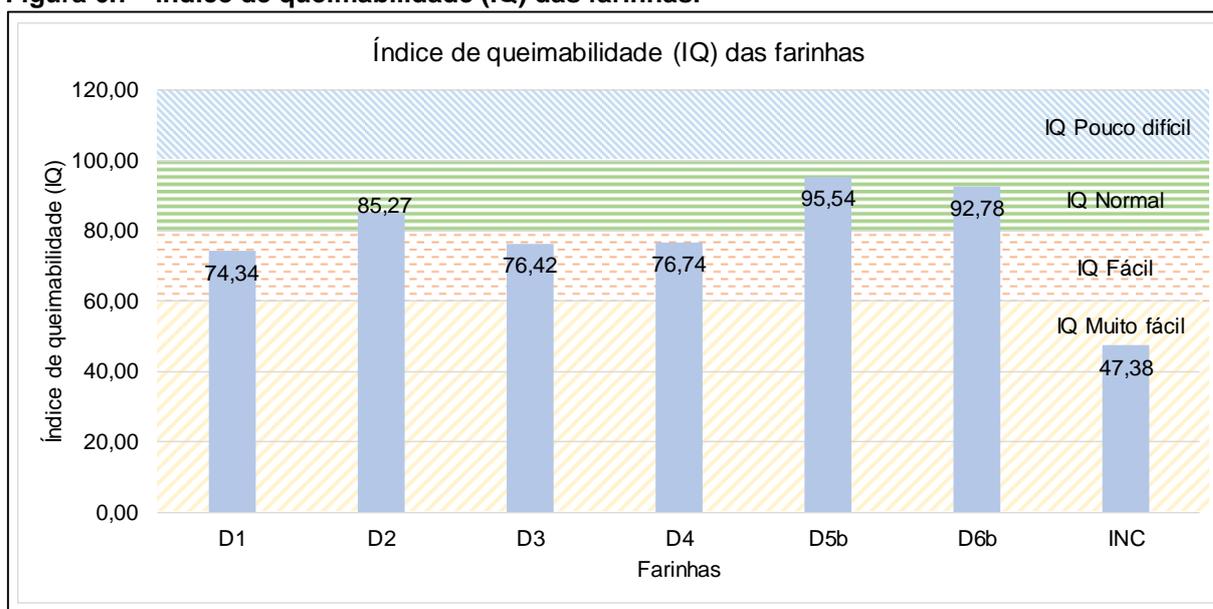
Figura 6.6 - Teores de CaO livre nas diferentes temperaturas.



Nota: Conforme a norma NBR NM 13:2012 (Versão corrigida:2013), Cimento Portland – Análise química – Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol (ABNT, 2013).

A Figura 6.7 mostra que as farinhas D2, D5b e D6b classificaram com IQ normal, as farinhas D1, D3 e D4 com IQ fácil e a farinha INC (industrial) com IQ muito fácil. Pode-se dizer que todas foram classificadas dentro dos parâmetros requeridos para a fabricação de clínquer Portland (normal, fácil e muito fácil).

Figura 6.7 - Índice de queimabilidade (IQ) das farinhas.



Nota: Tempo de queima 15 minutos para cada temperatura. INC (farinha industrial). Classificação Krupp Polysius (s.d.), ABCP.

6.6 Análise química dos clínques experimentais

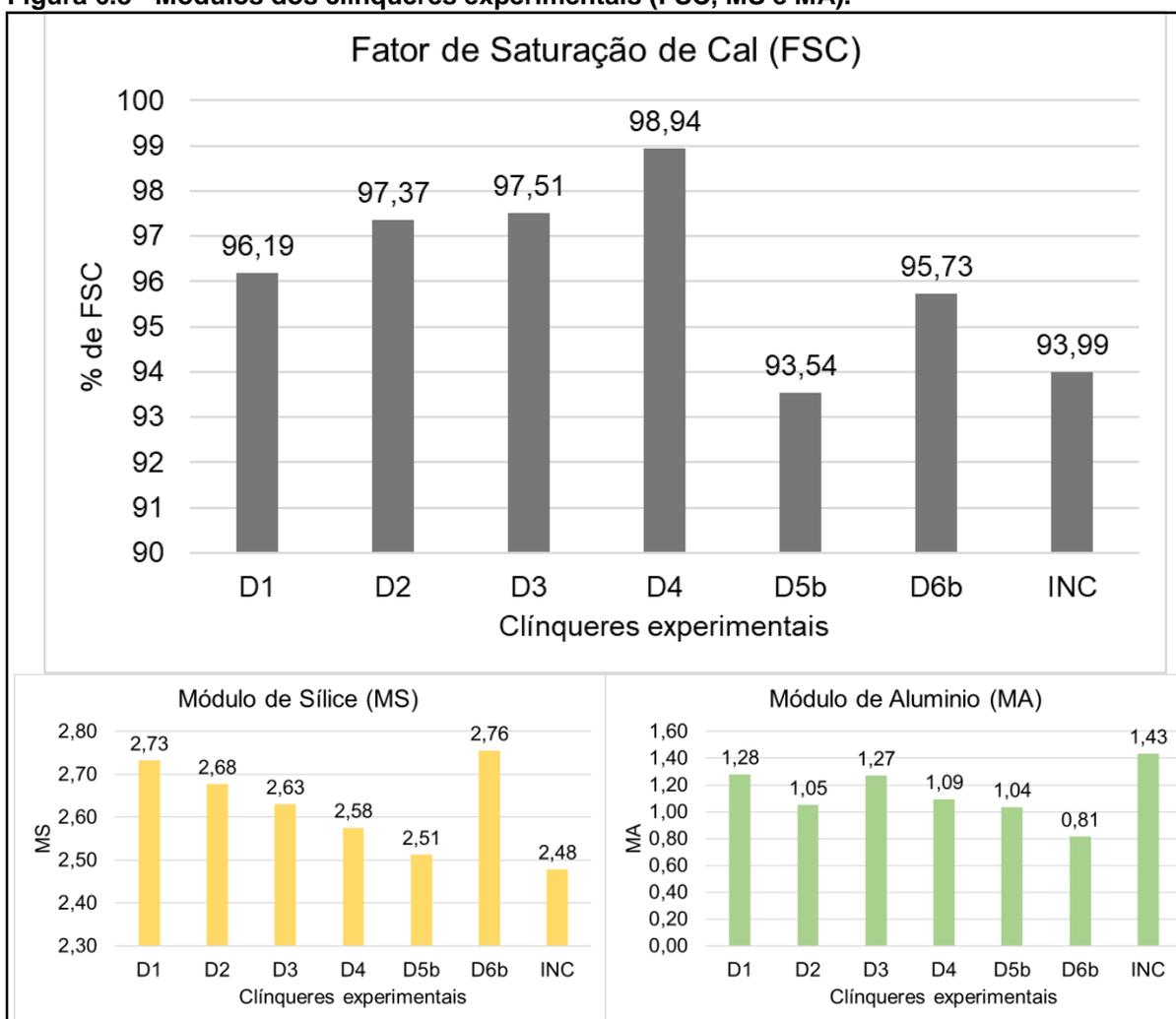
A partir da sinterização das farinhas foram produzidos clínques experimentais, as composições químicas são mostradas na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 - Composição química dos clínques experimentais.

Composição Química		Clinker - Teor (% em massa)						
		D1	D2	D3	D4	D5b	D6b	INC*
Óxido de cálcio	CaO	65,41	65,73	65,32	65,78	64,06	65,31	63,80
Dióxido de silício	SiO ₂	21,61	21,47	21,20	21,04	21,63	21,85	21,29
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	4,44	4,11	4,51	4,27	4,38	3,56	5,06
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	3,47	3,91	3,55	3,90	4,23	4,37	3,53
Anidrido sulfúrico	SO ₃	0,33	0,16	0,22	0,10	0,31	0,17	0,15
Óxido de magnésio	MgO	1,51	1,38	1,72	1,76	1,08	0,78	2,08
Óxido de potássio	K ₂ O	1,35	1,27	1,35	1,34	1,18	1,03	1,04
Óxido de titânio	TiO ₂	0,23	0,23	0,25	0,24	0,27	0,28	0,50
Óxido de estrôncio	SrO	0,37	0,36	0,29	0,26	0,17	0,06	0,30
Anidrido fosfórico	P ₂ O ₅	0,11	0,12	0,12	0,12	0,09	0,08	0,15
Óxido de manganês	MnO	0,04	0,04	0,05	0,05	0,08	0,10	0,06
Módulos	FSC	96,19	97,37	97,51	98,94	93,54	95,73	93,99
	MS	2,73	2,68	2,63	2,58	2,51	2,76	2,48
	MA	1,28	1,05	1,27	1,09	1,04	0,81	1,43

Nota: Análise de FRX feita na ABCP.

Figura 6.8 - Módulos dos clínqueres experimentais (FSC, MS e MA).



Nota: Análise de FRX feita na ABCP.

6.7 Microscopia óptica dos clínqueres experimentais

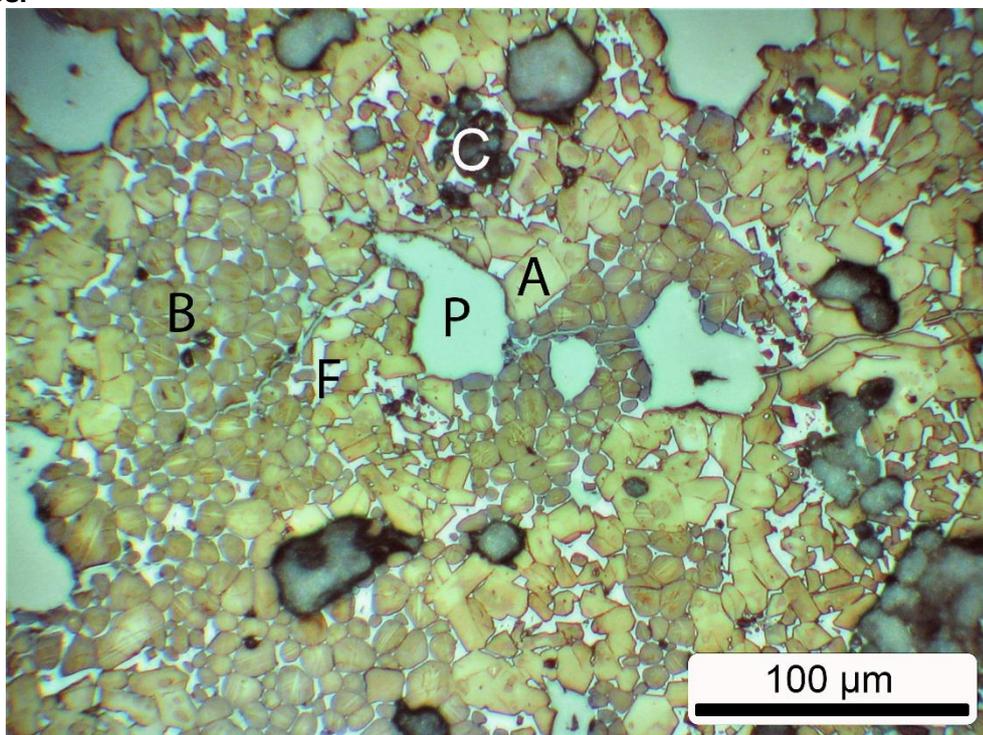
A Tabela 6.14 contém a descrição das principais características morfológicas dos clínqueres: grau de idiomorfismo dos cristais de alita, grau de arredondamento da belita, forma de distribuição da belita e cal livrel. As características qualitativas, mas representativas identificadas nos clínqueres experimentais são ilustradas nas Figura 6.9 a Figura 6.14.

Tabela 6.14 - Descrição qualitativa das características morfológicas das fases principais dos clínqueres experimentais.

Clínquer	Alita	Belita		Cal livre
	Idiomorfismo	Arredondamento	Forma de distribuição	Forma de distribuição
D1	Sub-idiomórfico	Arredondado	Zona irregular	Dispersa
D2	Sub-idiomórfico	Arredondado/início de digitação	Zona irregular	Dispersa
D3	Sub-idiomórfico /Xenomórfico	Arredondado	Zona irregular	Dispersa
D4	idiomórfico	Início de digitação	Zona irregular	Dispersa
D5b	Idiomórfico/ Sub-idiomórfico	Início de digitação	Zona irregular	Dispersa
D6b	Idiomórfico/Sub-idiomórfico	Arredondado/Início de digitação	Zona irregular	Dispersa
INC	Sub-idiomórfico	Arredondado/Início de digitação	Zona irregular	Dispersa

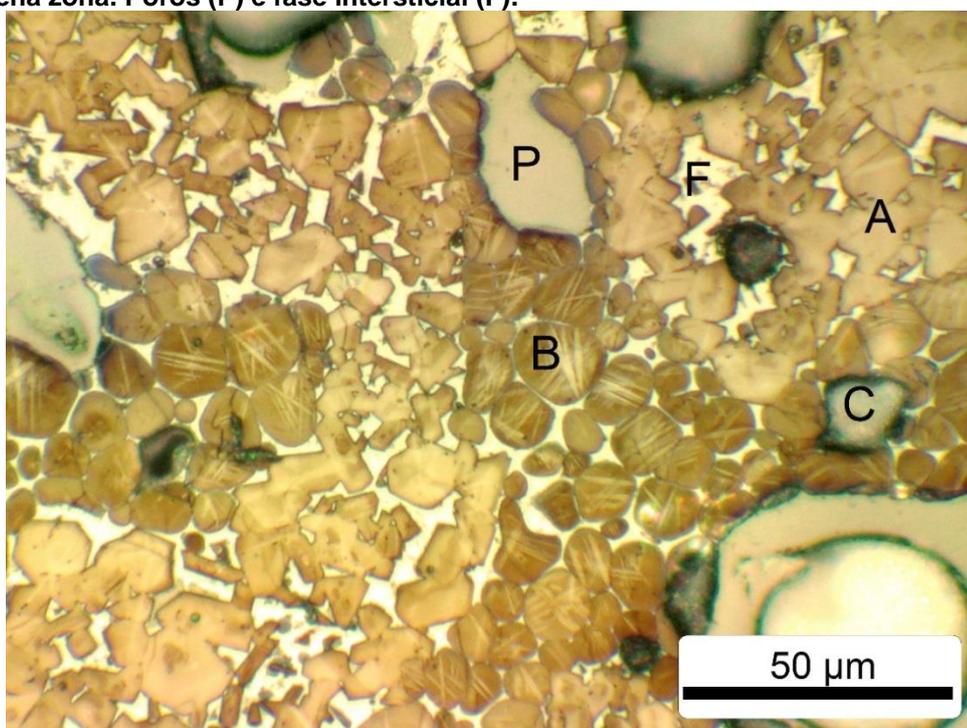
Nota: Idiomorfismo dos cristais de alita (idiomórfico, sub-idiomórficos ou xenomórficos); Grau de arredondamento da belita (arredondada, em início de digitação ou digitada); Cristalização do C₃A (vítrea, semicristalina ou cristalina); Forma de distribuição (dispersa ou em zonas).

Figura 6.9 – Fotomicrografia do clínquer D1, no qual se observam cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondados distribuidos em zonas irregulares, fase intersticial (F) com grau de cristalização vítrea, cal livre (C) dispersas ou em zonas. Poros (P) dispersos.



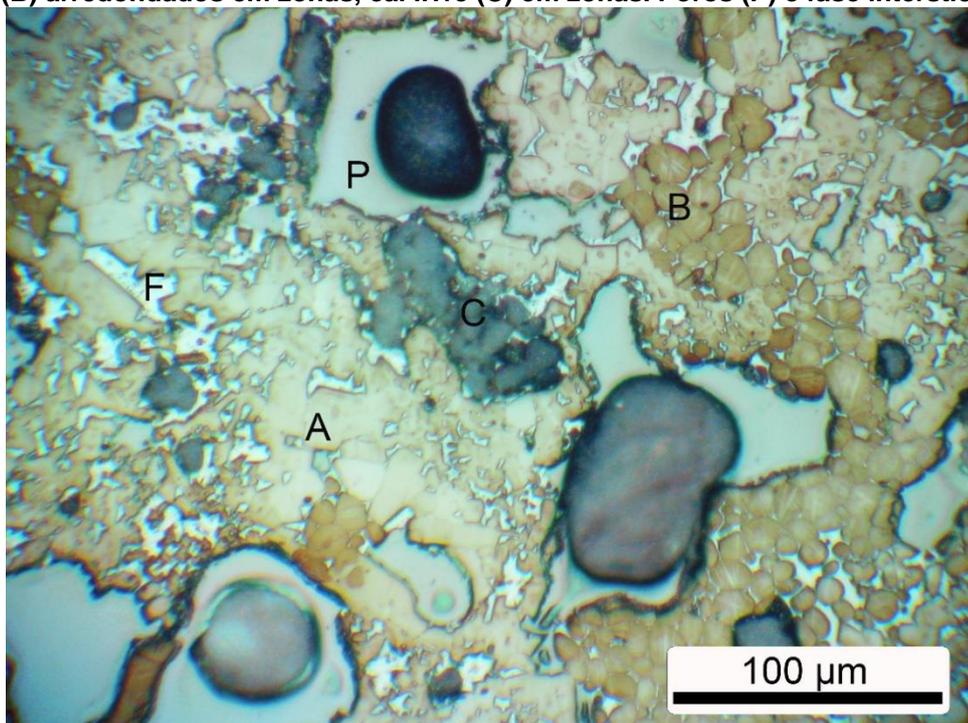
Nota: Ataque químico de HNO_3 1% em álcool + H_2O . Microscópio óptico de luz refletida, ampliação 200x.

Figura 6.10 - Fotomicrografia do clínquer D2, onde se mostram cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondados/início de digitação, cal livre (C) dispersas em pequena zona. Poros (P) e fase intersticial (F).



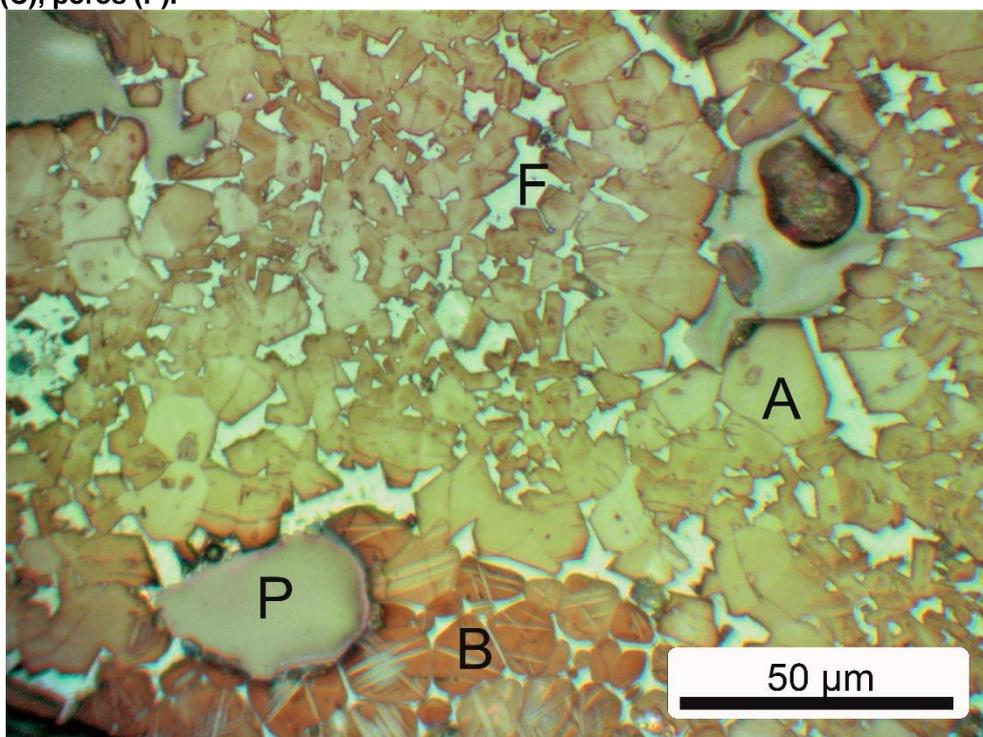
Nota: Ataque químico de HNO_3 1% em álcool + H_2O . Microscópio óptico de luz refletida, ampl. 400x.

Figura 6.11 - Fotomicrografia do clínquer D3, mostra cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondados em zonas, cal livre (C) em zonas. Poros (P) e fase intersticial (F).



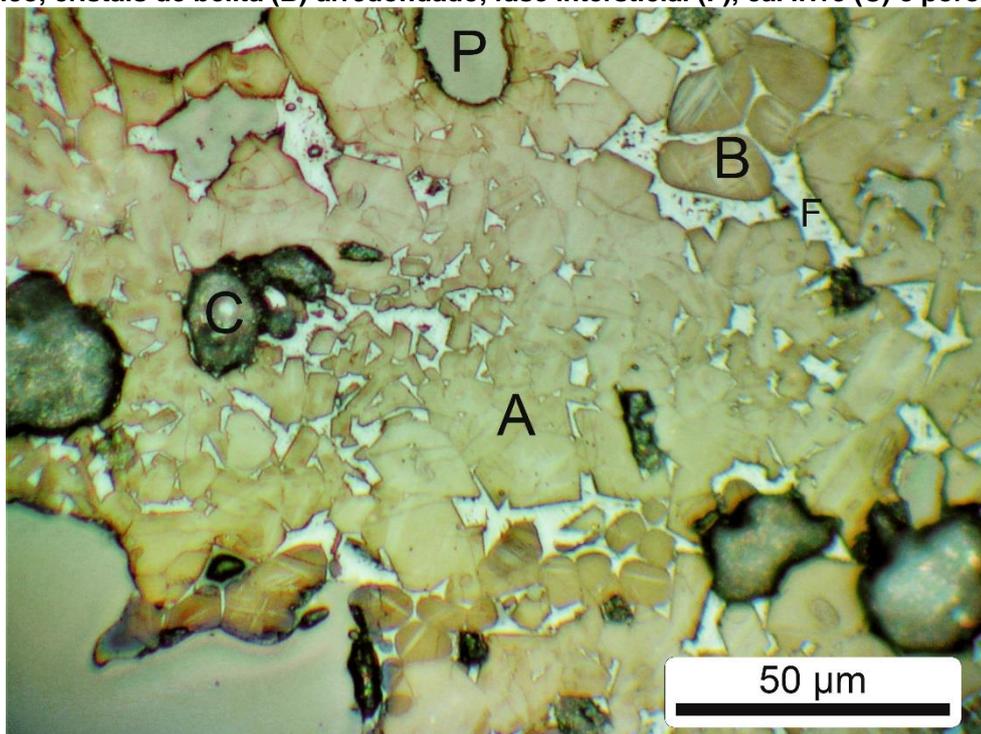
Nota: Ataque químico de HNO₃ 1% em álcool + H₂O. Microscópio óptico de luz refletida, ampliação 200x.

Figura 6.12 - Fotomicrografia do clínquer D5b, na qual se observa cristais de alita (A) idiomórfico/sub-idiomórfico, cristais de belita (B) com início de digitação, fase intersticial (F), cal livre (C), poros (P).



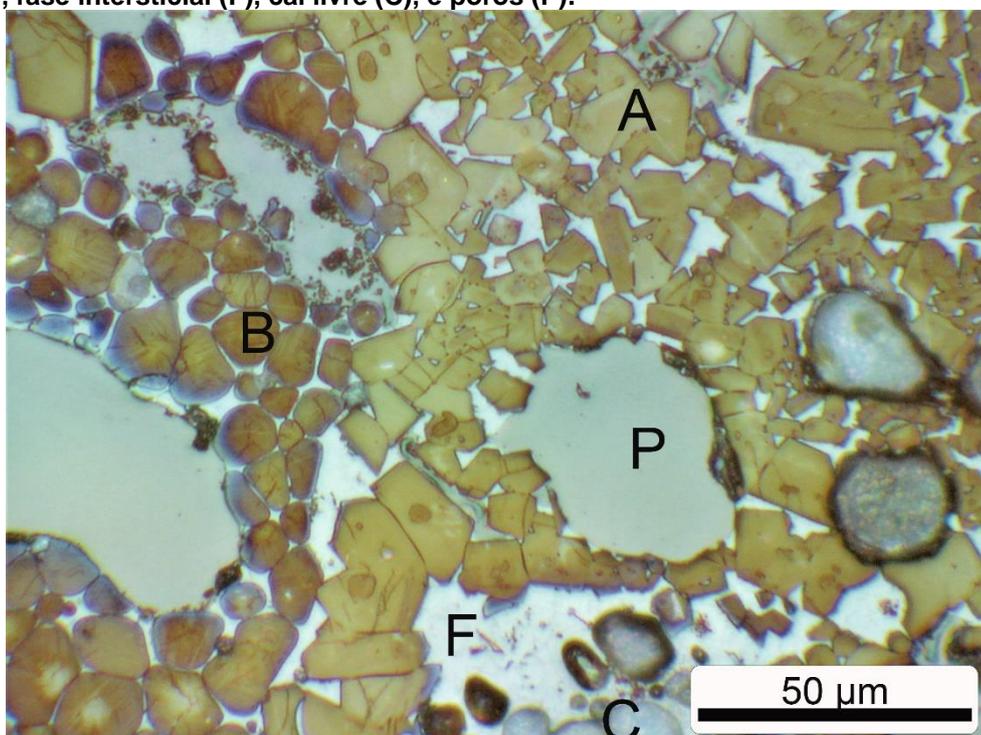
Nota: Ataque químico de HNO₃ 1% em álcool + H₂O. Microscópio óptico de luz refletida, ampliação 400x.

Figura 6.13 - Fotomicrografia do clínquer D6b, mostra cristais de alita (A) idiomórfico/sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondado, fase intersticial (F), cal livre (C) e poros (P).



Nota: Ataque químico de HNO_3 1% em álcool + H_2O . Microscópio óptico de luz refletida, ampliação 400x.

Figura 6.14 - Fotomicrografia do clínquer INC, na qual se observa cristais de alita (A) sub-idiomórfico, cristais de belita (B) arredondado/início de digitação com distribuição zona irregular, fase intersticial (F), cal livre (C), e poros (P).



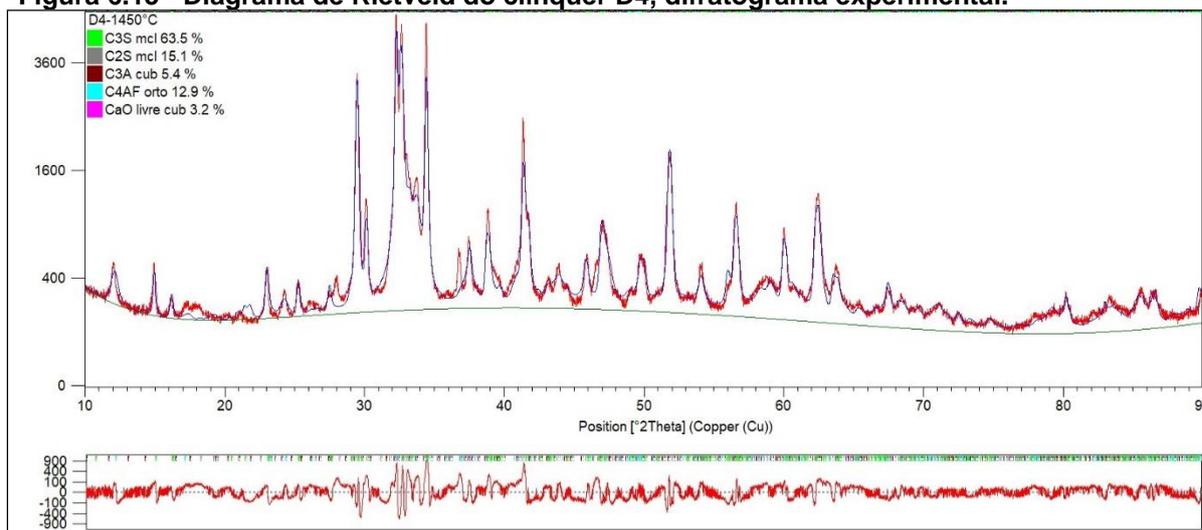
Nota: Ataque químico de HNO_3 1% em álcool + H_2O . Microscópio óptico de luz refletida, ampl. 400x.

6.8 Quantificação das fases principais dos clínqueres pelo método de difração de raios-X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld

Com a difratometria de raios-X (DRX) e posterior refinamento através do método de Rietveld foram quantificadas as principais fases dos clínqueres experimentais (Anexo 7).

A Figura 6.15 mostra um diagrama de Rietveld correspondente ao clínquer D4, onde se observa o difratograma experimental, a linha vermelha é a observada, e a linhas azul a calculada, na esquina superior lado esquerdo está o resultado da quantificação dessa amostra, com Rwp de 14,38 e GOF (*goodness of fit*) 7,94. Os resultados da quantificação das fases do clínqueres experimentais estão na Tabela 6.15.

Figura 6.15 - Diagrama de Rietveld do clínquer D4, difratograma experimental.



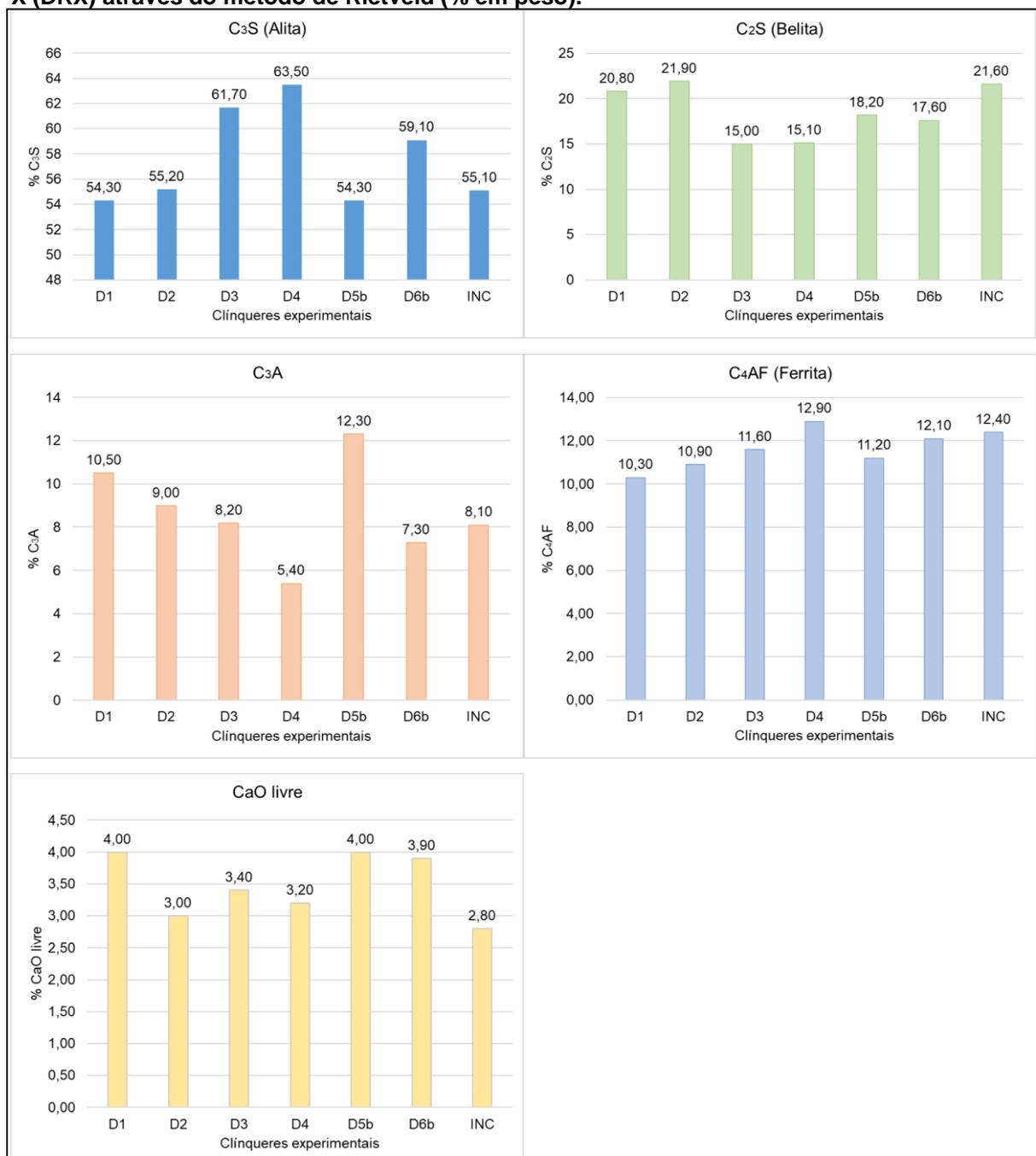
Nota: Linha vermelha é o difratograma observado, e a linha azul a calculada. Processado no programa *High Score Plus 3.0*.

Tabela 6.15 - Quantificação de compostos do clínquer obtida por difração de raios-X através do método de Rietveld (% em peso).

Clínquer	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO livre	Rwp (%)	GOF
D1	54,30	20,80	10,50	10,30	4,00	13,91	7,43
D2	55,20	21,90	9,00	10,90	3,00	15,29	8,97
D3	61,70	15,00	8,20	11,60	3,40	13,85	7,37
D4	63,50	15,10	5,40	12,90	3,20	14,38	7,94
D5b	54,30	18,20	12,30	11,20	4,00	14,60	8,06
D6b	59,10	17,60	7,30	12,10	3,90	14,33	7,80
INC	55,10	21,60	8,10	12,40	2,80	14,00	7,46

Nota: Rwp: perfil ponderado; GOF (*Goodness of fit*) qualidade de ajuste (quando menor o GOF melhor o ajuste). Processado no programa *High Score Plus 3.0*.

Figura 6.16 – Teores de compostos dos clínqueres experimentais, obtida por difração de raios-X (DRX) através do método de Rietveld (% em peso).



Nota: Método de Rietveld. Rwp (média): 14,3; GOF (média): 7,86.

7 DISCUSSÃO

O levantamento detalhado da geologia da mina da INC (*Industria Nacional del Cemento*) foi fundamental para o presente trabalho. A pesquisa mineral foi realizada entre 1981 e 1985, com complementações pontuais na década de 1990 e início do ano 2000, sem mais atualizações. A partir da identificação e delimitação dos principais litotipos, ali presentes, foi possível, a partir das análises químicas, compor amostra ponderada, representativa de cada litotipo, que embasaram os estudos posteriores com farinhas de diferentes misturas de litotipos.

Entre os litotipos identificados, o que pode ser considerado estéril é o Litotipo Arenito Vermelho, devido à elevada abrasão, com teor de SiO_2 de 61,1%. Devido à cor vermelha, pensou-se que poderia ser um aditivo de Ferro, mas o teor de Fe_2O_3 é muito baixo (6,5%). Esse litotipo não seria necessário também para completar teor de sílica, porque os demais suprem adequadamente, especialmente os Litotipos Misto e Ritmito Verde. Dada à disposição geológica do corpo de arenito, este não limita a lavra e serve, inclusive, de barreira natural do lado leste da mina, sugerindo-se mantê-lo intacto.

Para planejamento da lavra, deve-se considerar de forma distinta os litotipos nos morros Vallemí e Curuzú (Anexo 5 e 6). No Morro Curuzú, o Litotipo Calcário Cinza se encontra abaixo dos demais litotipos, de tal forma que para sua lavra, deve-se avançar sobre os litotipos Misto, Ritmito Verde e Ritmito Vermelho. O presente estudo, demonstrou que é possível obter bons resultados apenas utilizando misturas com o Litotipo Ritmito Vermelho e os Litotipos Misto e Ritmito Verde, sem a necessidade do Calcário Cinza, como identificado nas farinhas D3 e D4. Desta forma, pode-se avançar a lavra no Morro Curuzú, sem a necessidade de aprofundar no corpo do Litotipo Calcário Cinza, que se encontra atualmente limitado à cota de 95m. Devido a esta complexidade, ocorreu a necessidade de se avançar a lavra mais ao sul, no Morro Vallemí, mais distante do britador.

O Morro Vallemí, apesar de mais distante da britadora, apresenta situação geológica mais favorável, com camadas verticais e exposição de todos litotipos numa mesma bancada, o que facilita o planejamento da lavra.

Atualmente, não existe padronização na mistura para conformação da farinha. A prática é de apenas misturar o Litotipo Calcário Cinza com os demais litotipos,

denominados informalmente de “margas”, mas sem padronização e planejamento de médio prazo. Apesar deste procedimento, os ensaios realizados com uma amostra da farinha industrial em uso, mostraram bons resultados, mas com dependência do uso do Litotipo Calcário Cinza. Esse procedimento prático implica também maior variabilidade do fator de saturação de cal (FSC).

Inicialmente, pensava-se que a presença de dolomitos na Mina pudesse vir a ser um problema. Isto porque o corpo se alonga no sentido norte-sul, paralelo à direção das bancadas no Morro Curuzú. Essa disposição levou à falsa impressão de que seria um corpo significativo, o que não se mostrou durante o detalhamento prévio da geologia da mina. Constatou-se que o Litotipo dolomito é localizado e de pequena dimensão e que pode ser misturado ao Litotipo Calcário Cinza, sem comprometer as especificações técnicas, o qual não implicaria problemas para a produção de cimento. O mesmo procedimento é sugerido para o Litotipo Lamprófire, face à sua composição química e relativa pouca dimensão do corpo.

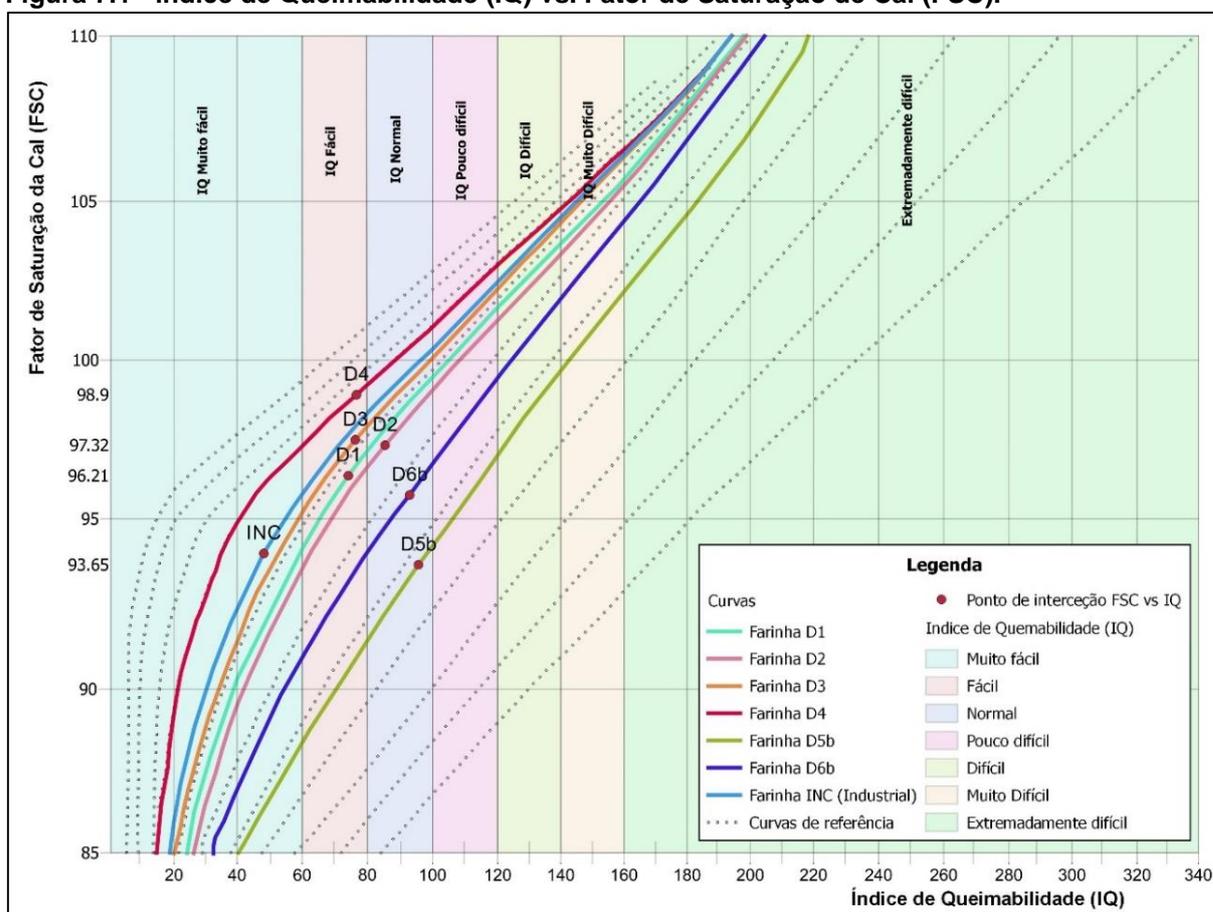
O Litotipo Calcrete, apesar dos bons parâmetros químicos, apresentou problemas na moagem e granulação não homogênea. Ao apresentar esses problemas na parte experimental, supõe-se que ocorrerão também no uso industrial, motivo pelo qual, poderia ser utilizado, mas de acordo com as necessidades do planejamento da lavra. Devido ao fato de ser um material geológico superficial, face à sua gênese, sobre o qual se desenvolve a vegetação, esse material seria melhor empregado na recuperação de áreas lavradas e recomposição da paisagem. Nas farinhas D5b e D6b, com emprego desse litotipo, obteve-se baixo rendimento em relação à queimabilidade das farinhas.

As farinhas obtidas da mistura de diferentes litotipos foram produzidas a partir do estudo das análises químicas ponderadas dos diferentes litotipos. Essa ponderação levou em consideração o levantamento geológico, a fim de se obter uma amostra representativa de cada litotipo. Portanto, para a escolha das misturas levou-se em consideração a geologia da mina e as análises químicas realizadas durante o levantamento (174 análises químicas – Anexo 1).

Cinco litotipos foram identificados como apropriados, três com elevado Fator de Saturação de Cal (FSC > 100%) – Litotipo Calcário Cinza, Litotipo Ritmito Vermelho e Litotipo Calcrete, e dois com baixo FSC < 100% – Litotipo Misto e Litotipo Ritmito Verde. A partir dessa classificação, foram produzidas seis farinhas experimentais com diferentes misturas.

Para fazer uma comparação entre os Fatores de Saturação de Cal (FSC) e Índice de Queimabilidade (IQ), das diferentes farinhas experimentais e da farinha industrial INC, foram plotados os resultados no gráfico de curvas de referências de Krupp Polysius (s.d.) – Figura 7.1. Ao longo de cada curva os valores de IQ se correlacionam com os de FSC, uma vez mantidas as mesmas matérias-primas. A análise das curvas do referido gráfico, relativos às farinhas D4, D3, D1 e D2, mostram variações próximas à curva da farinha industrial INC, e resultados que podem ser considerados bons. Já as curvas correspondentes às farinhas D5b e D6b, apresentam comportamento diferente e relativamente piores, sendo portanto, consideradas misturas não adequadas, com uso do Litotipo Calcrete.

Figura 7.1 - Índice de Queimabilidade (IQ) vs. Fator de Saturação de Cal (FSC).



Nota: Método Krupp Polysius (s.d.).

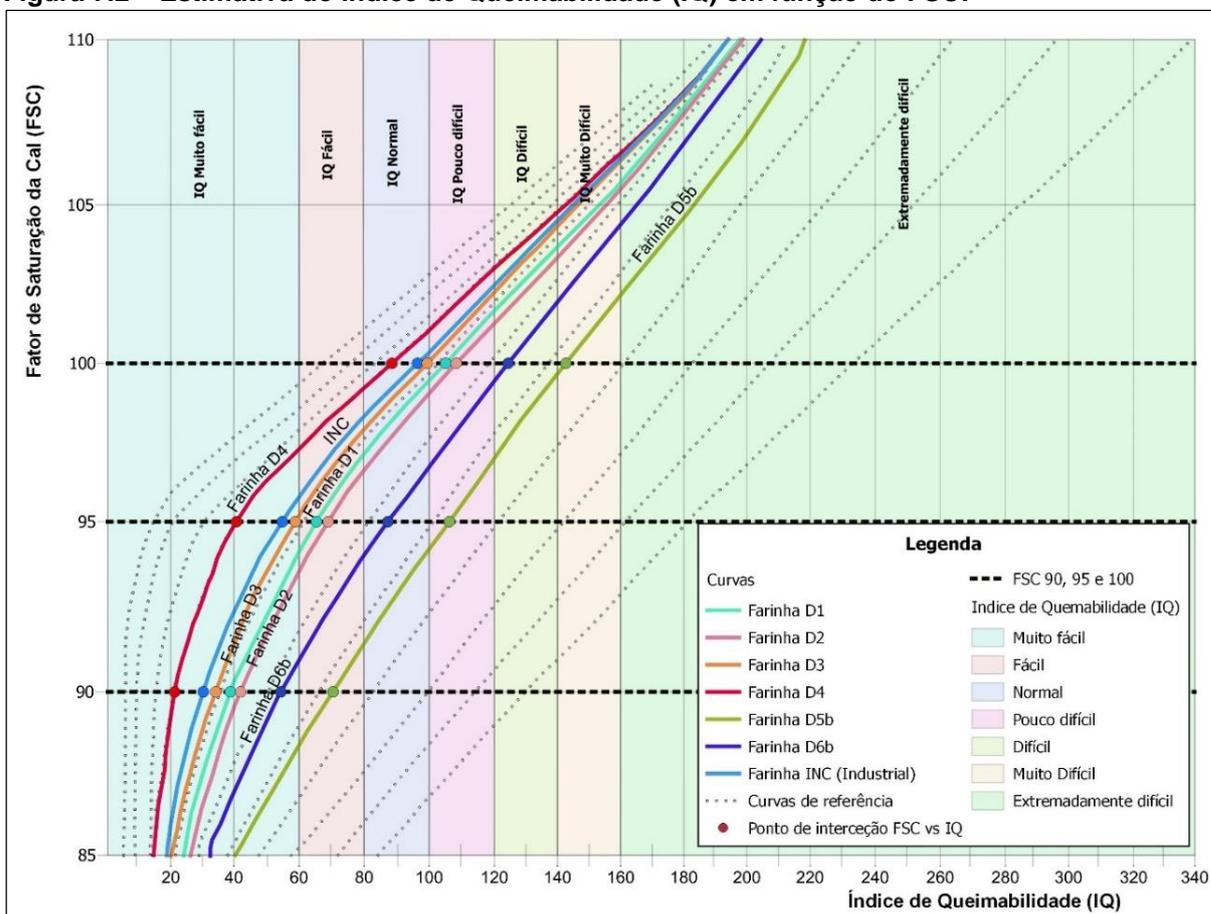
Para observar melhor o comportamento das distintas farinhas, foi estimado o Índice de Queimabilidade (IQ) das farinhas experimentais com base em diferentes Fatores de Saturação de Cal (FSC), ou seja, de 90, 95 e 100% (Figura 7.2 e Tabela 7.1).

Para o FSC de 90%, observa-se que o índice de queimabilidade (IQ) é melhor, classificando as seis como muito fácil de queimar (MF), e a farinha D5b apenas com um resultado relativamente inferior, como fácil de queimar (F). Diante desse resultado, a manutenção de FSC de 90% é recomendado na formação do parque de pré-homogeneização.

Para FSC de 95%, mais usual na indústria de cimento, as farinhas D3, D4, e INC apresentam comportamento muito fácil de queimar (MF), as farinhas D1 e D2 fácil de queimar (F), a farinha D6b queima normal (N). Já a farinha D5b resulta em pouco difícil de queimar (PD).

Com o FSC 100%, as farinhas D3, D4 e INC, apresentaram queima normal (N), as farinhas D1 e D2 pouco difícil de queimar (PD), a D6b difícil de queimar (D), e a farinha D5b muito difícil de queimar (MD), neste FSC que é considerado máximo, três farinhas apresentam condições para a queima normal, o que evidencia a boa qualidade das farinhas D3, D4 e INC, enquanto que as demais farinhas apresentam dificuldade para a queima, especialmente a D5b que classificou como muito difícil de queimar.

Figura 7.2 – Estimativa do Índice de Queimabilidade (IQ) em função do FSC.



Nota: Método Krupp Polysius (s.d.).

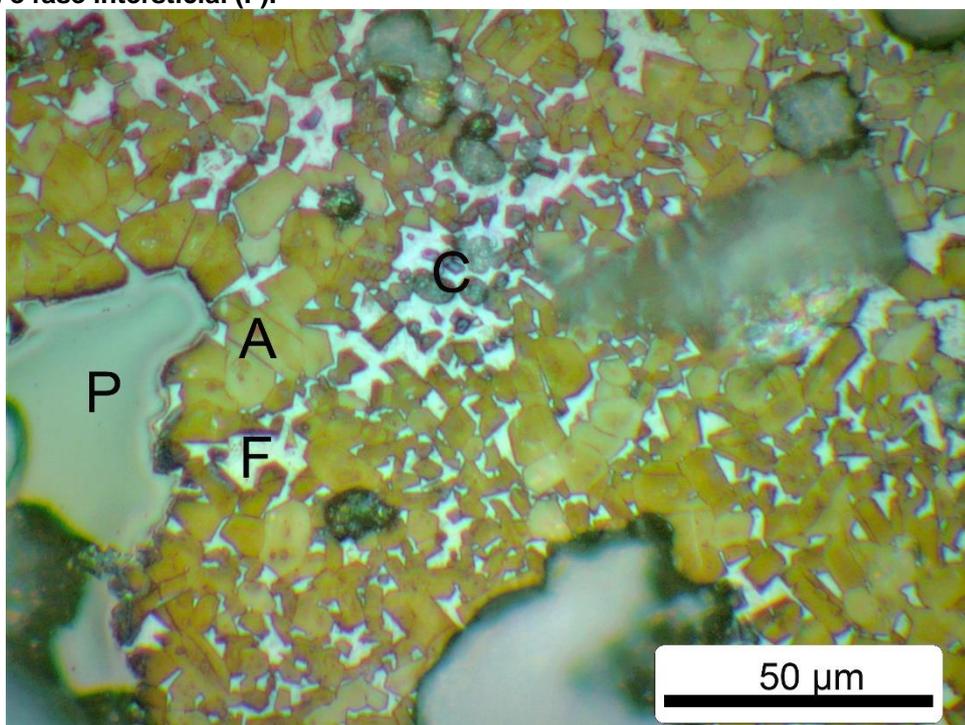
Tabela 7.1 - Fator de Saturação de Cal (FSC) vs Índice de Queimabilidade (IQ) estimados.

FSC	IQ estimados						
	D1	D2	D3	D4	D5b	D6b	INC*
90	39 (MF)	42 (MF)	34 (MF)	21 (MF)	71 (F)	54 (MF)	30 (MF)
95	66 (F)	69 (F)	59 (MF)	41 (MF)	106 (PD)	87 (N)	55 (MF)
100	105 (PD)	109 (PD)	99 (N)	88 (N)	143 (MD)	124 (D)	96 (N)

Nota: Método Krupp Polysius (s.d.). Classificação IQ: Muito fácil (MF), Fácil (F), Normal (N), Pouco difícil (PD), Difícil (D), Muito difícil (MD), e Extremadamente difícil (ED).

Com a análise qualitativa pelo método de microscopia óptica, foi demonstrado a formação das principais fases cristalográficas nos clínqueres experimentais, com cristais de alita, belita e fase intersticial, ressaltando que o clínquer experimental D4, apresentou cristais de alita idiomórficos (Figura 7.3).

Figura 7.3 - Fotomicrografia do clínquer D4, mostra cristais de alita (A) idiomórfico, cal livre (C), poros (P) e fase intersticial (F).



Nota: Ataque químico de HNO₃ 1% em álcool + H₂O. Microscópio óptico de luz refletida, ampliação 400x.

Na quantificação dos principais compostos dos clínqueres experimentais, pelo método de difração de raios-X (DRX) e refinamento pelo método de Rietveld, os teores de alita variam de 54,3 e 63,5%, o mais elevado corresponde ao clínquer experimental

D4 (63,5%), seguida pelo D3 (61,7%), e com menor teor de alita os clínqueres D1 e D5b, com 54,3% e, de forma intermediária, os clínqueres INC e D2 com 55,1%, e 55,2%, respectivamente.

Os teores de belita variaram entre 15 e 21,9%, com o clínquer D2 com a maior porcentagem (21,9%), seguido pelo clínquer INC (21,6%), e os menores teores nos clínqueres D3 (15%) e D4 (15,1%). O clínqueres D1, D5b e D6b apresentara teores de 20,8%, 18,2% e 17,6% respectivamente.

Segundo os resultados, os silicatos cálcicos representam a maior proporção de compostos dos clínqueres experimentais, superando 70% da composição (Tabela 7.2 e Figura 7.4).

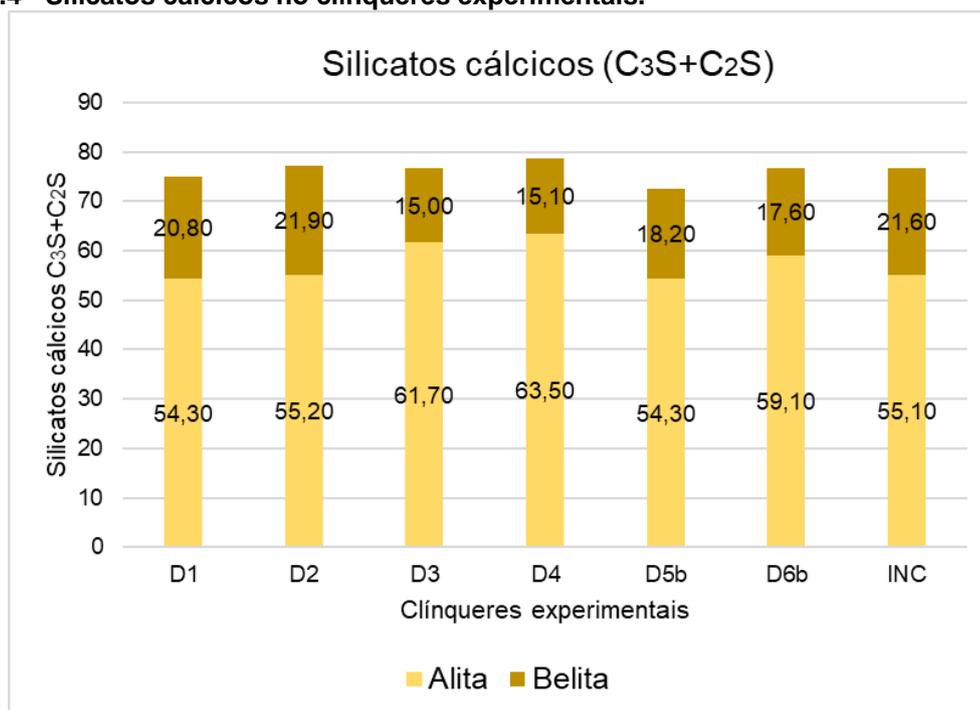
Tabela 7.2 - Proporção de silicatos cálcicos nos clínqueres experimentais.

Clínquer	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	Silicatos cálcicos (%)
D1	54,30	20,80	75,10
D2	55,20	21,90	77,10
D3	61,70	15,00	76,70
D4	63,50	15,10	78,60
D5b	54,30	18,20	72,50
D6b	59,10	17,60	76,70
INC	55,10	21,60	76,70

Nota: Silicatos cálcicos (C₃S + C₂S). Quantificação realizada pelo método de Rietveld.

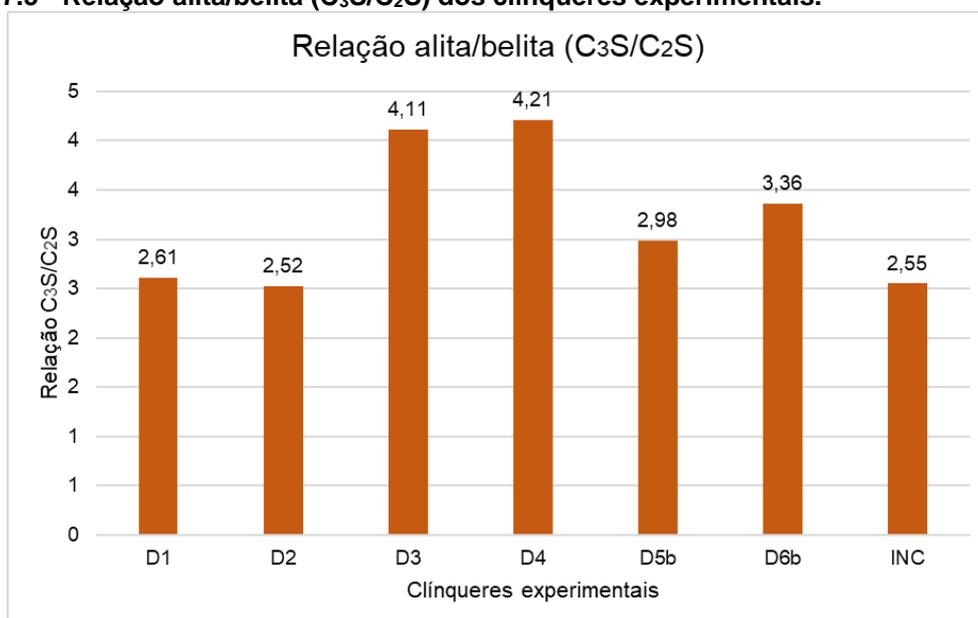
Na Figura 7.5, observa-se as relações de alita/belita (C₃S/C₂S) dos clínqueres experimentais, o clínquer D4 apresenta a maior relação alita/belita (4,21), e a menor relação corresponde ao clínquer D2 (2,52) seguido pelo clínquer INC (2,55), estes fatores podem influir no rendimento da moagem de clínquer, uma vez que quando maior a relação alita/belita, a moagem é mais fácil, já que a belita é relativamente mais difícil de moer.

Figura 7.4 - Silicatos cálcicos no clínqueres experimentais.



Nota: Silicatos cálcicos ($C_3S + C_2S$). Quantificação realizada pelo método de Rietveld.

Figura 7.5 - Relação alita/belita (C_3S/C_2S) dos clínqueres experimentais.



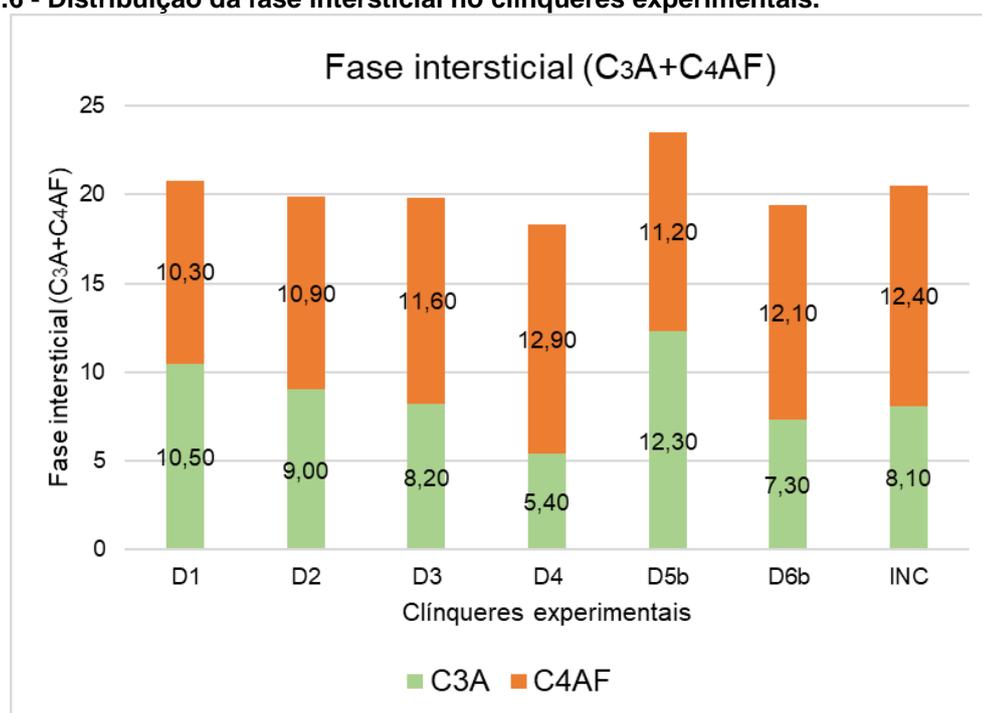
Nota: Calculada em base a quantificação realizada pelo método de Rietveld.

A fase intersticial (C_3A+C_4AF), nos clínqueres experimentais, apresentam valores entre 18,3 e 23,5%, sendo que o clínquer que apresenta maior porcentagem é o D5b (23,5%), e o com menor porcentagem o D4 (18,3%), os demais resultados são mostrados na Tabela 7.3 e Figura 7.6.

Tabela 7.3 - Fase intersticial no clínqueres experimentais.

Clínquer	C ₃ A	C ₄ AF	Fase intersticial (%)
D1	10,50	10,30	20,80
D2	9,00	10,90	19,90
D3	8,20	11,60	19,80
D4	5,40	12,90	18,30
D5b	12,30	11,20	23,50
D6b	7,30	12,10	19,40
INC	8,10	12,40	20,50

Nota: C₃A+C₄AF. Quantificação realizada pelo método de Rietveld.

Figura 7.6 - Distribuição da fase intersticial no clínqueres experimentais.

Nota: C₃A+C₄AF. Quantificação realizada pelo método de Rietveld.

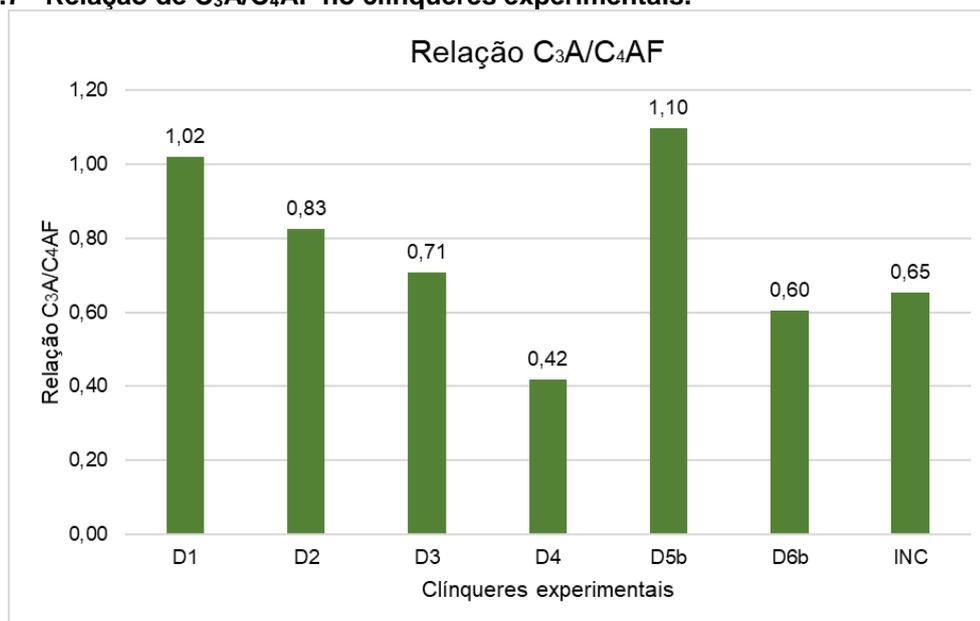
O C₃A apresenta variações de composição entre 5,4 e 12,3%, sendo o clínquer D4 que apresentou o menor conteúdo (5,4%), e o D5b o maior conteúdo (12,3%), seguido pelo D1 (10,5%), enquanto nos demais a variação é pequena D3 (9%), D3 (8,2%), D6b (7,3%) e INC (8,1%).

Referente ao C₄AF, a composição varia de 10,3 a 12,9%, sendo que o clínquer D4 apresenta a maior porcentagem 12,9%, e o D1 a menor (10,3%). Os demais

apresentam pequenas variações D2 (10,9%), D3 (11,6%), D5b (11,2%), D6b (12,1%) e INC (12,4%).

A relação C_3A/C_4AF nos clínqueres experimentais variam entre 0,70 e 1,22, sendo que a menor relação corresponde ao clínquer D4, e a maior, no clínquer D1 (Figura 7.7).

Figura 7.7 - Relação de C_3A/C_4AF no clínqueres experimentais.



Nota: Relação C_3A/C_4AF . Quantificação realizada pelo método de Rietveld.

Quanto à cal livre, foram verificados teores entre 2,8 e 4%, sendo que o clínquer INC apresentou o menor conteúdo (2,8%), e os maiores foram observados nos clínqueres D1 e D5b, ambos com 4%.

Na quantificação dos constituintes não foi detectado periclásio nos clínqueres experimentais, o que reforça a interpretação com base nos resultados obtidos pela análise química, mineralógica e microscopia óptica.

A comparação entre os parâmetros de FSC, Índice de queimabilidade (IQ) e a composição mineralógicas dos clínqueres, quantificadas pelo método de Rietveld, observa-se que as farinhas experimentais D3 e D4 são as que apresentam melhor comportamento nas curvas experimentais (FSC vs IQ). Estas duas farinhas são também a que apresentaram maior quantidade de alita (C_3S) na sua composição, 61,7 e 63,5% respectivamente. Com relação à farinha D5b, com comportamento não muito bom, em comparação às outras farinhas, é a que apresenta menor quantidade de alita (C_3S), com apenas 54,3%. As farinhas D3 e D4 são também as que apresentam

melhor relação alita/belita, com valores de 4,11 e 4,21 respectivamente, e a D5b o mais baixo, correspondente a 2,98.

Já a farinha INC, amostra da mistura atualmente empregada na indústria, apesar de apresentar ótimo comportamento na curva experimentais (FSC vs IQ), na quantificação das composições mineralógicas demonstra ter apenas 55,1% de alita, e na relação de alita/belita 2,55, valor este abaixo do obtido para o clínquer da farinha D5b. A causa poderia ser o baixo FSC de 93,99%, cujo aumento poderia vir a melhorar a composição mineralógica do clínquer. Apesar da mistura atualmente empregada na fabricação de cimento Portland na INC apresentar bons índices de qualidade, o presente estudo demonstra que pode ser melhorada, o que estaria influenciando diretamente na qualidade do cimento.

8 CONCLUSÕES

A partir do levantamento geológico realizado na mina INC, com base no interesse em fabricação de cimento Portland, foram identificados nove litotipos 1) Litotipo Misto (*Itá jopara*); 2) Litotipo Ritmito Verde (*Itá hovyũ*); 3) Litotipo Ritmito Vermelho (*Itá pytã*); 4) Litotipo Calcário Cinza (*Itá hungy*); 5) Litotipo Calcrete (*Itá manduvi sa'yju*); 6) Litotipo Dolomito (*Itá pytãngy*); 7) Litotipo Arenito Vermelho (*Itá atã pytã*); 8) Litotipo Lamprofiro (*Itá hũ*) e Litotipo Vulcânica Básica (*Itá kui sa'yju*), todos foram delimitados e representados no Mapa de Litotipos (escala 1:2000) – Anexo 5, e no Modelo Geológico 3D da mina – Anexo 6. Os cinco primeiros litotipos foram considerados os mais apropriados para uso, tendo em conta a otimização da lavra, volume e características químicas e mineralógicas.

Com base nos litotipos caracterizados, foram elaboradas seis misturas que deram origem a respectivas farinhas experimentais (D1, D2, D4, D5b e D6b), que foram comparadas a uma amostra da farinha atualmente em uso na INC (farinha INC) tida como referência. Os testes de queimabilidade dessas farinhas demonstraram que todos litotipos possibilitam farinhas de boa qualidade. De acordo com índice de queimabilidade (IQ), as farinhas D1, D3 e D4 foram classificadas como fácil de queimar (F), as farinhas D2, D5b e D6b apresentam queima normal, e a farinha industrial INC muito fácil de queimar (MF).

Na análise conjunta do Fator de Saturação de Cal (FSC) e o Índice de Queimabilidade (IQ), observa-se que o comportamento das farinhas para FSC de 90%, são praticamente o mesmo – muito fácil de queimar (MF), exceto a farinha D5b que apresenta relativamente pouco inferior - fácil de queimar (F). Para um FSC de 95%, três farinhas apresentam comportamento similares (D4, D3 e INC) - muito fáceis de queimar (MF) - e as farinhas D1 e D2 são fáceis de queimar (F), já as farinhas D6b e D5b se diferenciam das demais farinhas, apresentando queima normal (N) e pouco difícil (PD) de queimar respectivamente, ressaltando que são as farinhas com uso do Litotipo Calcrete. Com FSC de 100%, mantem quase o mesmo comportamento, com a diferença que as farinhas D3, D4 e INC passam a apresentar queima normal (N), e as farinhas D1 e D2 se tornam pouco difícil (PD) de queimar, e as farinhas D6b e D5b apresentam as piores condições, apresentando queima difícil (D) e muito difícil de queimar (MD), respectivamente.

A quantificação das fases do clínquer demonstrou-se que a farinha D4, que é composta por 83,07% do Litotipo Ritmito Vermelho, 15% do Litotipo Ritmito Verde e 1,48% de mineral de ferro, apresentou o melhor comportamento entre as farinhas experimentais

e obteve a maior proporção de alita (C_3S) 63,5% e melhor relação alita/belita (C_3S/C_2S) 4,21. Esta farinha não utiliza o Litotipo Calcário Cinza o que demonstra que também é possível elaborar farinhas e produzir clínquer de boa qualidade, sem depender do Litotipo Calcário Cinza, hoje a principal matéria-prima da planta. Esse é um novo aspecto a ser considerado para os futuros planejamentos de lavra na mina INC.

A farinha D5b apresentou o pior comportamento nas curvas experimentais (FSC vs IQ) em comparação as demais farinhas, como também apresentou menor teor de alita (C_3S) 54,3%. A farinha D5b é composta por o Litotipo Calcrete 50,17%, Litotipo Misto 48,32% e mineral de ferro 1,52%. Da mesma maneira, a farinha D6b, que também é composta pelo Litotipo Calcrete, também não apresentou comportamento favorável mesmo mantidos os mesmos parâmetros de dosagem e granulometria. Desse modo, acredita-se que o Litotipo Calcrete apresente problemas para a conformação das farinhas. O porque desse comportamento e as características que desabonam seu uso não ficaram perfeitamente elucidadas no estudo.

Com base nos resultados da presente dissertação, recomenda-se que sejam aproveitados os Litotipos Ritmito Vermelho em substituição ao calcário puro, misturado aos litotipos Misto e Ritmito Verde para a elaboração de farinhas nas proporções das farinhas experimentais D3 e D4 respectivamente, os quais demonstraram a melhor qualidade em comparação as demais composições, isso implica um melhor aproveitamento dos materiais que se encontram nas cotas superiores do morro Curuzú e por cima do calcário puro.

No morro Vallemí, onde se apresenta outra situação geológica, com a presença de todos litotipos numa mesma bancada, devido ao posicionamento vertical das camadas, é possível realizar misturas nas proporções usadas para as farinhas experimentais D1, D2, D3 e D4, que apresentaram ótimo desempenho nos ensaios de queimabilidade, com potencial para gerar clínqueres de boa qualidade.

O presente estudo reforça a necessidade de detalhado conhecimento prévio da geologia da jazida, ou seja: boa caracterização prévia das matérias-primas, identificação e delimitação dos litotipos, análise química, testes de queimabilidade das farinhas experimentais e análise dos clínqueres gerados. Essas informações permitem otimizar a lavra, evitando-se desperdícios e com economia de combustível, com melhora da qualidade do cimento produzido.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 12826:2014, A. B. D. N. T. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação de finura por índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico. [S.l.]: [s.n.], 2014 versão corrigida.
- ABNT, A. B. D. N. T. Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol - NM 13. Versão Corregida 2013. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2013.
- ALMEIDA, F. M. Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso), Brasil. Boletim de Geologia e Mineralogia DNPM, n. 219, p. 1-96, 1965.
- AMTHOR, J. E. et al. Extinction of Cloudina and Namacalathus at the Precambrian-Cambrian boundary in Oman. *Geology*, p. 431-434, 2003.
- ASLAND. Estudio Geológico, valoración y bosquejo de explotación del yacimiento Calcareo de Vallemí (Republica del Paraguay) Nº 305/1985. Villaluenga: ASLAND - Centro de Investigación y Desarrollo, 1985.
- BISSEL, H. J.; CHILINGAR, G. V. Classification of sedimentary carbonate rocks. In: *Development in Sedimentology 9A - Carbonate Rocks (Origin, Occurrence and Classification)*. [S.l.]: [s.n.]. 1967.
- BOETTNER, R. Estúdio geológico desde Puerto Fonciére hasta Toldo-Cué. Asunción: Revista de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Nacional del Paraguay, 1947.
- BOGGIANI, P. C. Análise Estratigráfica da Bacia Corumba (Neoproterozoico) – Mato Grosso do Sul. São Paulo: Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1998. 181 p.
- BOGGIANI, P. C.; GAUCHER, C. Cloudina from the Itapucumi Group (Vendian, Paraguay): Age and Correlations. In: *1st Symposium on Neoproterozoic - Early Paleozoic Events in SW-Gondwana -São Paulo*, p. 13-15, 2004.
- BOGUE, R. H. *The chemistry of portland cement*. New York: Reinhold Pub Corp., 1947.
- CAMPANHA, G. et al. Structural analysis of the Itapucumí Group in the Vallemí region, northern Paraguay: Evidence of a new Brasiliano/Pan-African mobile belt. *Journal of South American Earth Sciences*, p. 1-11, 2010.
- CAMPBELL, D. H. *Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker*. Skokie: Portland Cement Association, 1999. 202 p.
- CARVALHO, F. M. Refinamento da estrutura cristalina de quartzo, corindon e criptomelana utilizando o método de Rietveld. São Paulo: Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da USP, 1996. 73 p.
- CENTURIONE, S. L. Influência das características das matérias primas no processo de sinterização do clínquer portland. São Paulo: Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências., 1993.
- CORDANI, U.; TASSINARU, C. C.; ROLIM, D. R. The basement of the Rio Apa Craton on Mato Grosso do Sul (Brazil) and northern Paraguay: a geochronological correlation with the tectonic provinces of the south-western Amazonian Craton. In: *Gondwana 12*. Mendoza, Argentina: [s.n.]. 2005. p. 112-112.
- DUDA, W. H. *Manual Tecnológico del Cemento*. Barcelona: Editores Técnicos asociados S.A., 1977.
- DUDA, W. H. *Cement Data Book*. Berlin: Bauverlag, v. I, 1985.

- DUNHAM, R. J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: Classification of Carbonate Rocks. Am Ass. Petro. Geol. Mem. [S.I.]: Ham, W.E. ed. 1962. p. 108-121.
- ECKEL, E. B. Geology and Mineral Resources of Paraguay: a reconnaissance. Washington: USGS Professional Papers, 1959.
- GAUCHER, C. et al. Integrated correlation of the Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications. Precambrian Research, p. 241-278, 2003.
- GOBBO, L. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de Raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. São Paulo: Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências., 2003.
- GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-x e método de rietveld no estudo de cimento portland. São Paulo: Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2009.
- GOUDA, G. R. Influence des matières premières de cimenterie sur la consommation de combustibles. Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, Paris, n. 712, p. 151-154, 1978.
- GRANT, S. W. F. Shell structure and distribution of Cloudina, a potential index fossil for the terminal. American Journal of Science, n. 290, p. 261-294, 1990.
- GROTZINGER, J. P.; KNOLL, A. H. Anomalous marine carbonate precipitates: Is the Precambrian the key to the. Palaios, p. 578-596, 1995.
- HARRINGTON, H. J. Geología del Paraguay Oriental. Contribuciones Científicas. Buenos Aires: Serie E: Geología. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, 1950. 82 p.
- JOHANSEN, V. Cocción de clínker de cemento portland en hornos rotativos. Materiales de construcción, Madrid, n. 166-1667, p. 85-101, Abril/Setiembre 1977.
- KAWASHITA, K. Rochas Carbonáticas Neoproterozóicas da América do Sul: Idades e Inferências Químioestratigráficas. São Paulo: Tese de Livre docência, Universidade de São Paulo, Brasil, 1996. 126 p.
- KIHARA, Y. et al. Aptidão à clínquerização de farinhas de cimento; fator de controle e qualidade do cimento. São Paulo: ABCP, v. ET-48, 1983.
- KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O cimento Portland. Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações, p. 295-322, 2005.
- KIHARA, Y.; MARCIANO JR., E. Qualidade e Produtividade na Indústria de Cimento. Informativo ABESC, p. 14-20, Outubro 1995.
- KNÖFEL, D. Relationships between chemism, phase content and strengtth in portland cements. Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 32, n. 9, p. 246-247, Sept. 1979.
- KRUPP POLYSIUS, A. An empirical method to determinig the burnability index (BI) of a raw mix. [S.I.]: Publicação Interna, s.d.
- LONG, G. R. Clinker quality characterization by reflected lígth techniques. In: International conference on cement microscopy 6th. Duncaville: [s.n.]. 1982.
- LUDWIG, U. Influence on the sintering behaviour of cement raw meal. zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, v. 34, n. 4, p. 175-186, April 1981.
- MILLER, F. M. Microscopy as an aid in evaluation of mix burnability and clinker formation. Ciments, Bétons, Plastres, Chaux, Paris, n. 731, p. 213-218, 1981.
- MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Acta Crystallogr., n. B31, p. 689-697, 1975.

- MUMME, W. G. Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte*, v. 4, p. 145-160, 1995.
- MUMME, W. G. et al. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *N. Jb. Miner. Abh*, n. 169 (1), p. 35-68, 1995.
- NATTA, G.; PASSERINI, L. Soluzioni solide, isomorfismo e simorfismo tragliossidi dei metalli bivalenti -1. Sistemi: CaO-CdO, CaO-MnO, CaO-CoO, CaO-NiO, CaO-MgO. *Gazzetta Chimica Italiana*, v. 59, p. 129-154, 1929.
- OEA - ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS. Cuenca del Plata, Estudio para su Planificación y Desarrollo: Republica del Paraguay, Proyecto Aquidabán, Desarrollo de la Región Nororiental. Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1975. 197 p.
- OLIVEIRA, D. M. Caracterização geoquímica elemental e isotópica de rochas carbonáticas neoproterozóicas: Inferências quimioestratigrafica - sequências sedimentares do Mato Grosso do Sul e Paraguai. São Paulo: Monografia de Trabalho de Formatura, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2004. 51 p.
- ORUÉ, D. Síntese da geologia do Paraguai Oriental, com ênfase para o magmatismo alcalino associado. São Paulo: Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1996. 163 p.
- PALMIERI, J. H. El gran Pantanal del Paraguay - Geologia. In: Mereles M.F. (ed). In: Mereles M.F. (ed), Iniciativas transfronterizas para el Pantanal (Paraguay). [S.l.]: Fundación para el desarrollo sustentable del Chaco. 2000. p. 32-42.
- PECCHIO, M. A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer portland. São Paulo: Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2013.
- PETTIJOHN, F. J.; POTTER, P. E.; SEIVER, R. Sand and sandstones. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 553 p.
- PUTZER, H. Geologie Von Paraguay. Berlin – Nikolassee: Gebrüder Borntraeger, 1962. 118 p.
- SPINZI, Á. Proyecto de Evaluación Calcárea de la Industria Nacional del Cemento. Vallemí: Relatorio Interno, 1987. 48 p.
- STRUNGE, J.; KNÖFEL, D.; DREIZLER, I. Influence of alkalis and sulphur on the propierties of cement, part IV. *Zement-Kalk-Gips*, Wiesbaden, v. 43, n. 4, p. 151-154, April 1990.
- TERRA, G. et al. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. *Boletim de Geociencias - Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p. 9-29, Maio 2010.
- WAERENBORGH, J. C. et al. Fe(4+) formation in brownmillerite $\text{Ca Al}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{O}_{2.5+d}$. *Materials Letters*, v. 57, p. 4388-4393, 2003.
- WARREN, L. Tectônica e sedimentação do Grupo Itapucumi, Neoproterozoico, Paraguai setentrional. São Paulo: Tese Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2011. 215 p.
- WARREN, L. et al. Corumbella and in situ Cloudina in association with thrombolites in the Ediacaran Itapucumi Group, Paraguay. *TERRA Nova*, v. 23, p. 382-389, 2011.
- WARREN, L. et al. Cloudina-Corumbella-Namacalathus association from the Itapucumi Group, Paraguay: Increasing ecosystem complexity and tiering at the end of the Ediacaran. *Precambrian Research*, n. 298, p. 79-87, Maio 2017.

- WARREN, L. V. et al. First occurrence of in situ Cloudina, thrombolites, and possible soft-bodied organisms in Ediacaran sediments (Itapucumi Group, Paraguay). *Terra Nova*, 2011.
- WARREN, L. V. et al. The dawn of animal skeletogenesis: Ultrastructural analysis of the Ediacaran metazoan *Corumbella weneri*. *Geology* - V 40, No. 8, p. 691-694, 2012.
- WIENS, F. Zur lithostratigraphischen, petrographischen und strukturellen entwicklung dès Rio Apa-Hochlandes, Nordost-Paraguay. [S.l.]: Clausthaler Geowissenschaftliche Dissertationen, Herausgegeben von den, 1986. 280 p.
- WOLTER, A. Influence of the kiln system on the clinker properties. *Zement Kalks-Gips*, v. 37, p. 327-329, 1985.

ANEXO

Anexo 1 – Resultados químicos das amostras coletadas em campo. Fluorescências de raios-X, laboratório da INC.

Amostras Campo VMI-16

Nro.	Ponto	Código da amostra	E (X)	N (Y)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1	VMI-16-01	VMI-16-01 Ab	402241	7546979	2,4	0,3	0,3	53,2	0,6
2	VMI-16-02	VMI-16-02 Ab	402251	7546999	1,5	0,7	0,3	54	0,8
3	VMI-16-03	VMI-16-03 Ab	402246	7547007	11,1	2,3	1,8	36,2	12,5
4	VMI-16-04	VMI-16-04 Ab	402244	7547022	0,4	0,1	0,2	54,9	0,3
5	VMI-16-05	VMI-16-05 Ab	402243	7547049	1,2	0,2	0,2	54,1	1,3
6	VMI-16-06	VMI-16-06 Ab	402251	7547095	0,4	0,1	0,2	55,6	0,3
7	VMI-16-07	VMI-16-07 Ab	402243	7547151	0,9	0,04	0,2	54	1,1
8	VMI-16-08 (1)	VMI-16-08 Ab	402214	7547256	1,9	0,4	0,2	54,4	0,6
9	VMI-16-08 (1)	VMI-16-08 Bb	402214	7547256	3,7	0,9	0,4	53,4	1
10	VMI-16-08 (1)	VMI-16-08 Cb	402214	7547256	1	0,2	0,3	53,2	4,2
11	VMI-16-08 (2)	VMI-16-08 B	402220	7547247	0,7	0	0,2	55,5	0,4
12	VMI-16-08 (2)	VMI-16-08 C	402220	7547247	4,3	0,5	0,3	52,2	0,5
13	VMI-16-09	VMI-16-09 Ab	402207	7547279	1,5	0	0,1	54,3	0,3
14	VMI-16-10	VMI-16-10 Ab	402190	7547295	0,6	0	0,1	55,3	0,4
15	VMI-16-11	VMI-16-11 Ab	402178	7547310	0,4	0	0,1	55,6	0,4
16	VMI-16-12	VMI-16-12 Ab	402151	7547357	0,7	0,2	0,3	54,9	1,1
17	VMI-16-13	VMI-16-13 Ab	402136	7547383	0,3	0	0,2	55,6	0,4
18	VMI-16-14	VMI-16-14 Ab	402107	7547416	0,2	0,3	0,3	55,5	0,7
19	VMI-16-15	VMI-16-15 Ab	402100	7547424	0,1	0,1	0,2	55,7	0,8
20	VMI-16-15	VMI-16-15 Bb	402100	7547424	0,2	0,1	0,2	56	0,5
21	VMI-16-16	VMI-16-16 Ab	402089	7547443	0,6	0,1	0,2	54,1	1,9
22	VMI-16-16	VMI-16-16 Bb							
23	VMI-16-17	VMI-16-17 Ab	402061	7547470	2,5	0,7	0,4	53,4	0,6
24	VMI-16-17	VMI-16-17 Bb	402061	7547470	3,6	0,4	0,9	39,2	18,5
25	VMI-16-17	VMI-16-17 Cb	402061	7547470	1,4	0,1	0,7	42	17,6
26	VMI-16-17	VMI-16-17 Db	402061	7547470	1,3	0,4	0,6	49	10,3
27	VMI-16-18	VMI-16-18 Ab	402036	7547487	1,2	0,3	0,3	54,9	0,4
28	VMI-16-19	VMI-16-19 Ab	402014	7547502	0	0	0,11	55,8	0,2
29	VMI-16-20	VMI-16-20 Ab	402007	7547515	0,8	0,1	0,2	54,6	1,1
30	VMI-16-21	VMI-16-21 Ab	401990	7547522	15,4	3,4	1,6	41	2,5
31	VMI-16-22	VMI-16-22 Ab	401986	7547533	26	4,5	2,5	30	4,8

Nro.	Ponto	Código da amostra	E (X)	N (Y)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
32	VMI-16-23	VMI-16-23 Ab	401954	7547554	19,1	3,9	1,9	36,6	4
33	VMI-16-23	VMI-16-23 Bb	401954	7547554	8,1	1,8	0,9	46,3	3,7
34	VMI-16-24	VMI-16-24 Ab	402332	7546990	61,1	14,8	6,5	1,5	4
35	VMI-16-27	VMI-16-27 Ab	402219	7547391	30,7	9,7	16,4	12,9	17,4
36	VMI-16-29	VMI-16-29 Ba							
37	VMI-16-30	VMI-16-30 Ab	402495	7546940	8,8	1,8	1,3	58	0,3
38	VMI-16-31	VMI-16-31 Ab	402035	7546780	51,9	11,9	5,9	8,6	3,9
39	VMI-16-31	VMI-16-31 Bb	402035	7546780	23,4	5	2,2	35,3	1,6
40	VMI-16-32	VMI-16-32 Bb	402057	7546760	47,4	11,1	5,3	12,1	3,7
41	VMI-16-32	VMI-16-32 Ab							
42	VMI-16-33	VMI-16-33 Ab	402076	7546765	29,4	6,8	2,3	31,1	2,3
43	VMI-16-34	VMI-16-34 Ab	402083	7546772	2,9	0,8	0,5	53,4	0,5
44	VMI-16-35	VMI-16-35 Ab	402093	7546779	12,1	2,7	1,3	45,1	1,2
45	VMI-16-35 (1)	VMI-16-35 Bb	402090	7546792	4,5	1	0,6	50,9	2,8
46	VMI-16-36	VMI-16-36 Ab	402099	7546789	60,4	11,6	4,9	4,4	3
47	VMI-16-36	VMI-16-36 Cb							
48	VMI-16-36	VMI-16-36 Cd							
49	VMI-16-36 (1)	VMI-16-36 Bb	402094	7546769	54,5	11,4	4,9	8,4	2,7
50	VMI-16-36 (2)	VMI-16-36 Cb	402101	7546773	56,6	12,5	5,6	4,5	3,7
51	VMI-16-37	VMI-16-37 Ab	402099	7546764	3	0,8	0,3	54,2	0,3
52	VMI-16-37	VMI-16-36 Cb							
53	VMI-16-38	VMI-16-38 Bb 1	402123	7546782	26,1	5	2,3	33,3	1,4
54	VMI-16-38	VMI-16-38 Cb 2	402135	7546775	48,6	9,4	4,6	17,3	1,6
55	VMI-16-38	VMI-16-38 Db	402123	7546782	27,8	6,4	3,7	35,6	1,9
56	VMI-16-38	VMI-16-38 Eb	402118	7546779	34,3	5,7	2,5	27,6	2
57	VMI-16-38	VMI-16-38 Ab							
58	VMI-16-39	VMI-16-39 Ab	402137	7546773	63	12,6	2,5	2,5	2,7
59	VMI-16-39	VMI-16-39 Bb	402139	7546773	23,2	3,4	0,9	37,8	1
60	VMI-16-39	VMI-16-39 Db	402142	7546776	33,9	7	2,8	26,2	1,8
61	VMI-16-39 (1)	VMI-16-39 Cb	402144	7546776	41,3	7,5	3,5	22	2,3
62	VMI-16-40	VMI-16-40 Bb	402144	7546776	54,4	13,9	6,6	4,6	3,3
63	VMI-16-41	VMI-16-41 Ab	402163	7546776	24,2	5,4	1,6	36,1	2

Nro.	Ponto	Código da amostra	E (X)	N (Y)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
64	VMI-16-41	VMI-16-41 Bb	402165	7546776	26,9	5,5	3,2	37,9	2,1
65	VMI-16-42	VMI-16-42 Ab	402180	7546773	40,7	9,2	4,3	18,9	2,8
66	VMI-16-42	VMI-16-42 Bb	402180	7546773	11,4	2,8	1,4	43,9	1,5
67	VMI-16-42	VMI-16-42 Cb	402180	7546773	56,7	13,1	7,2	3,6	4,5
68	VMI-16-42	VMI-16-42 Db	402180	7546773	26	5,8	2,5	32,1	1,7
69	VMI-16-42	VMI-16-42 Eb	402180	7546773	31,2	6,4	3,3	33,4	1,4
70	VMI-16-43	VMI-16-43 Ab	402237	7546788	12,4	3,1	1,1	45,4	1
71	VMI-16-43	VMI-16-43 Bb	402247	7546789	5,4	0,7	0,9	39,7	16,3
72	VMI-16-43	VMI-16-43 Cb	402257	7546789	34,5	9,2	13,7	12,1	16,7
73	VMI-16-43	VMI-16-43 Db	402257	7546789	20,3	5,3	2,4	36,2	3,4
74	VMI-16-44	VMI-16-44 Ab	402257	7546789	3,5	0,4	0,4	51,8	0,7
75	VMI-16-44	VMI-16-44 Bb	402263	7546794	38,9	8,7	3,7	20,4	3,7
76	VMI-16-44	VMI-16-44 Cb	402271	7546798	1,2	0,4	0,3	54,9	0,7
77	VMI-16-45	VMI-16-45 Ab	402275	7546798	2,6	0,7	0,5	53,6	1,5
78	VMI-16-45	VMI-16-45 Bb	402275	7546798	1,2	0,2	0,2	54,6	1,9
79	VMI-16-46	VMI-16-46 Ab	402234	7546844	6,9	1,5	0,8	48,7	2,3
80	VMI-16-46 (1)	VMI-16-46 Bb	402245	7546844	54,8	15,3	4,4	5,7	2,6
81	VMI-16-47	VMI-16-47 Ab	402252	7546846	0	0	0,1	55,4	0,3
82	VMI-16-47 (1)	VMI-16-47 Bb	402254	7546844	1,5	0,3	0,6	43,5	16,8
83	VMI-16-48	VMI-16-48 Ab	402252	7546849	1,2	0,3	0,2	54,6	0,4
84	VMI-16-49	VMI-16-49 Ab	402261	7546850	1,5	0,4	0,3	54,3	1,3
85	VMI-16-49	VMI-16-49 Bb	402261	7546850	0,9	0,2	0,4	48,4	11,3
86	VMI-16-49	VMI-16-49 Cb	402261	7546850	0,7	0,2	0,3	49,3	10,7
87	VMI-16-49	VMI-16-49 Db	402261	7546850	2	0,5	0,8	42,5	17,6
88	VMI-16-49	VMI-16-49 Eb	402261	7546850	7,9	1,7	0,9	48,1	1,9
89	VMI-16-49	VMI-16-49 Fb	402261	7546850	3,3	0,4	0,7	41,5	15,3
90	VMI-16-49	VMI-16-49 Gb	402261	7546850	5,9	0,8	1,2	38,7	16,7
91	VMI-16-49	VMI-16-49 Hb	402261	7546850	5,9	0,8	1,4	39,4	16,4
92	VMI-16-49	VMI-16-49 Jb	402261	7546850	4,9	1,2	0,8	49,3	4,3
93	VMI-16-50	VMI-16-50 Ab	402284	7546855	0,6	0,2	0,2	55,8	0,5
94	VMI-16-51	VMI-16-51 Ab	402323	7546861	0,9	0,4	0,1	55,9	0,4
95	VMI-16-51	VMI-16-51 Bb	402323	7546861	0,6	0,2	0,2	55,4	0,7

Nro.	Ponto	Código da amostra	E (X)	N (Y)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
96	VMI-16-52	VMI-16-52 Ab	402355	7546861	1,3	0,5	0,3	54,8	0,5
97	VMI-16-52	VMI-16-52 Bb							
98	VMI-16-53	VMI-16-53 Ab	402379	7546862	0,8	0,3	0,2	54,8	0,3
99	VMI-16-54	VMI-16-54 Ab	402399	7546877	1	0,5	0,2	54,9	0,3
100	VMI-17-85	100 B (VMI-16-85 Ab)	402014	7546918	26,6	4,6	2,6	29,2	5,1
101	VMI-17-86	101 B (VMI-17-86 Ab)	402078	7547030	58,9	12,1	5,4	5,4	2,7
102	VMI-17-87	102 B (VMI-17-85 Ab)	402100	7547083	12,1	2,5	1,2	46,3	1,4
103	VMI-17-88	103 B (VMI-17-85 Ab)	402079	7547169	61,5	12,5	5,4	2	3,1
104	VMI-17-89	104 B (VMI-17-85 Ab)	402044	7547243	57,6	13	6,1	3,4	3,6
105	VMI-17-90	105 B1 (VMI-17-85 Ab)	402033	7547269	19,4	4	2,2	38,8	1,3
106	VMI-17-90	105 B2 (VMI-17-85 Bb)	402033	7547269	26,2	5,8	2,5	32,7	1,5

Amostras Campo Vmi17

Nro.	Punto	X	Y	Z	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO
1	Vmi17-01	401936	7547540	121,745	0,80	0,20	0,20	55,10	1,00
2	Vmi17-02	402014	7547478	120,912	7,30	1,70	0,90	48,20	2,90
3	Vmi17-03	402077	7547416	121,134	9,80	2,10	0,90	47,40	1,10
4	Vmi17-04	402138	7547337	121,714	4,20	0,60	1,30	39,10	17,00
5	Vmi17-05	402204	7547233	121,551	2,10	0,60	0,30	55,30	0,60
6	Vmi17-06	402220	7547141	120,785	3,60	1,00	0,40	54,00	0,80
7	Vmi17-07	402224	7547053	120,172	47,40	10,60	4,70	12,60	2,30
8	Vmi17-08	401917	7547531	127,635	2,20	0,50	0,30	52,80	0,60
9	Vmi17-09	402015	7547459	131,28	42,40	6,80	3,40	19,30	3,20
10	Vmi17-10	402071	7547390	132,043	9,50	1,00	0,60	47,20	0,50
11	Vmi17-11	402158	7547275	134,337	29,90	6,50	2,80	29,00	1,80
12	Vmi17-12	402195	7547203	132,011	1,80	0,50	0,40	53,30	3,70
13	Vmi17-13	402207	7547057	131,83	4,50	0,60	1,00	38,00	16,90
14	Vmi17-14	401949	7547455	140,864	55,60	10,50	4,80	7,20	2,50
15	Vmi17-15	402043	7547399	141,792	46,80	11,10	5,20	13,70	2,70
16	Vmi17-16	402155	7547247	141,927	20,00	3,70	1,60	39,30	1,30
17	Vmi17-17	402189	7547123	143,124	1,00	0,20	0,20	54,40	2,10
18	Vmi17-18	402173	7546984	138,945	8,80	1,70	1,30	42,60	8,50
19	Vmi17-19	402132	7546899	138,527	41,10	7,20	3,50	18,10	4,40
20	Vmi17-20	402111	7546798	138,971	55,20	12,50	4,80	8,20	2,40
21	Vmi17-21	402250	7546802	137,727	13,70	3,10	1,20	44,70	1,10
22	Vmi17-22	402035	7547380	153,448	0,00	0,00	0,10	55,20	0,20
23	Vmi17-23	402138	7547247	152,692	45,60	12,50	2,80	14,10	1,80
24	Vmi17-24	402174	7547060	153,103	10,80	2,40	1,10	45,70	1,10
25	Vmi17-25	402156	7546993	149,018	55,50	13,30	6,60	3,90	4,00
26	Vmi17-26	402052	7547330	159,431	0,50	0,10	0,20	55,10	0,30
27	Vmi17-27	402148	7547186	157,047	16,00	3,50	1,90	41,10	1,70
28	Vmi17-28	402147	7547023	159,026	19,70	4,00	1,80	38,50	1,40
29	Vmi17-29	402057	7547290	169,002	2,00	0,60	0,30	54,60	0,40
30	Vmi17-30	402123	7547122	168,541	24,10	3,10	1,50	36,30	1,50
31	Vmi17-31	402101	7546986	168,341	4,30	1,10	0,50	54,50	0,50
32	Vmi17-32	402093	7547149	178,778	51,00	10,70	5,10	6,60	4,00
33	Vmi17-33	402090	7547001	179,811					
34	Vmi17-34	402000	7546872	178,502	19,60	3,30	1,80	36,20	4,60
35	Vmi17-35	402070	7547171	180	44,60	8,50	3,50	16,40	2,40
36	Vmi17-36	402078	7547110	180	3,50	0,70	0,50	53,20	0,80
37	Vmi17-37	402055	7546913	190	19,00	3,20	1,60	38,80	2,80
38	Vmi17-38	401982	7546913	190	40,20	7,70	4,10	17,00	4,90
39	Vmi17-39	402064	7547153	190	21,30	4,20	2,30	32,60	1,20
40	Vmi17-35 copia	402070	7547171	180	45,00	8,40	3,80	18,00	2,00
41	Vmi17-36 copia	402078	7547110	180	7,00	1,40	0,80	49,90	1,60
42	Vmi17-37 copia	402055	7546913	190	19,20	3,50	1,70	38,80	2,90

Nro.	Punto	X	Y	Z	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO
43	Vmi17-38 copia	401982	7546913	190	33,80	6,20	3,70	21,90	6,10
44	Vmi17-39 copia	402064	7547153	190	28,90	6,00	2,30	30,30	1,60
45	Vmi17-40	402363	7546990	120	10,00	1,90	1,00	49,30	0,40
46	Vmi17-41	402549	7546968	120	12,20	2,50	1,70	46,60	0,50
47	Vmi17-42	402538	7546957	120	6,60	1,40	0,80	51,90	0,30
48	Vmi17-43	402514	7546930	120	11,60	1,80	0,90	48,00	0,30
49	Vmi17-44	402467	7546938	120	82,60	6,30	7,00	4,70	0,70
50	Vmi17-45	402439	7546940	120	44,20	22,90	11,30	3,50	2,10
51	Vmi17-46	402317	7546940	120	51,50	12,60	8,90	10,60	1,70
52	Vmi17-47	402372	7547034	120	49,70	16,10	11,70	6,70	3,60
53	Vmi17-48	402361	7547086	120	50,30	15,60	11,30	6,10	2,60
54	Vmi17-49	402372	7547134	120	49,80	15,50	11,60	6,20	3,00
55	Vmi17-50	402359	7547170	120	47,40	8,00	8,30	17,00	1,60
56	Vmi17-51	402193	7547259	110	1,20	0,20	0,30	54,40	3,20
57	Vmi17-52	402218	7547209	110	2,10	0,50	0,30	55,20	0,90
58	Vmi17-53	402203	7547168	120	3,10	0,50	0,60	49,10	7,80
59	Vmi17-54	402205	7547156	120	4,20	0,20	0,80	42,00	16,10
60	Vmi17-55	402209	7547126	120	0,60	0,10	0,30	52,30	7,00
61	Vmi17-56	402211	7547102	120	2,30	0,70	0,50	53,90	2,10
62	Vmi17-57	402207	7547078	120	1,80	0,70	0,50	54,70	2,40
63	Vmi17-58	402210	7547048	120	2,10	0,60	0,30	54,70	0,80
64	Vmi17-59	402204	7547035	120	2,30	0,50	0,40	54,20	0,80
65	Vmi17-60	402205	7547023	120	3,00	0,40	0,70	47,60	10,20
66	Vmi17-61	402201	7547011	120	3,20	0,80	0,50	53,40	2,50
67	Vmi17-62	402051	7596883	160	24,20	3,90	2,30	32,70	4,20
68	Vmi17-63	401987	7546776	160	35,10	6,70	3,30	24,00	3,40
69	Vmi17-64	401935	7546702	160	32,90	2,00	3,90	28,10	1,40
70	Vmi17-65	401997	7546699	160	45,00	1,10	0,60	51,80	0,70
71	Vmi17-66	402026	7546909	170	21,40	2,20	1,80	36,20	4,40
72	Vmi17-67	401935	7546762	170	20,50	4,20	1,90	36,60	5,10
73	Vmi17-68	401912	7546683	170	47,70	8,60	3,90	15,80	2,30
74	Vmi17-69	401945	7546670	170	1,80	0,40	0,30	54,90	0,50
75	Vmi17-70	401978	7546877	180	16,80	3,20	1,70	40,60	3,60
76	Vmi17-71	401892	7546754	180	6,10	1,30	0,70	51,10	1,20

Anexo 2 – Agrupamento dos litotipos, cálculo da média ponderada, composição química.

Agrupamento Litotipo Misto

Amostra	De	A	Espessura (m)	Proporção %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-31 Ab	0	2,5	2,5	9,6	51,9	11,9	5,9	8,6	3,9	5,27	2,92	2,02
VMI-16-31 Bb	2,5	5,5	3	11,5	23,4	5	2,2	35,3	1,6	48,46	3,25	2,27
VMI-16-32 Bb	5,5	7,5	2	7,7	47,4	11,1	5,3	12,1	3,7	8,11	2,89	2,09
VMI-16-34 Ab	7,5	10	2,5	9,6	2,9	0,8	0,5	53,4	0,5	568,75	2,23	1,60
VMI-16-35 Ab	10	11	1	3,8	12,1	2,7	1,3	45,1	1,2	118,96	3,03	2,08
VMI-16-35 Bb	11	12	1	3,8	4,5	1	0,6	50,9	2,8	359,21	2,81	1,67
VMI-16-36 Ba	12	13	1	3,8	54,5	11,4	4,9	8,4	2,7	4,96	3,34	2,33
VMI-16-36 Aa	13	15	2	7,7	60,4	11,6	4,9	4,4	3	2,37	3,66	2,37
VMI-16-36 Ca	15	16	1	3,8	56,6	12,5	5,6	4,5	3,7	2,54	3,13	2,23
VMI-16-37 Ab	16	26	10	38,5	3	0,8	0,3	54,2	0,3	568,19	2,73	2,67
Espessura Total			26	100,0								
Média ponderada					22,33	4,91	2,25	36,34	1,64	52,08	3,12	2,18
Desv. Standar					23,38	4,97	2,24	20,79	1,28			
Coef. De Variação					104,7%	101,1%	99,8%	57,2%	77,9%			

Agrupamento Litotipo Ritimito Verde

Amostra	De	A	Espessura (m)	Proporção %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-38 Eb	0	2	2	3,8	34,30	5,70	2,50	27,60	2,00	26,44	4,18	2,28
VMI-16-39 Bb	2	7	5	9,4	23,20	3,40	0,90	37,80	1,00	54,34	5,40	3,78
VMI-16-39 Cb	7	12	5	9,4	41,30	7,50	3,50	22,00	2,30	17,35	3,75	2,14
VMI-16-39 Db	12	16	4	7,5	33,90	7,00	2,80	26,20	1,80	24,95	3,46	2,50
VMI-16-41 Ab	16	22	6	11,3	24,20	5,40	1,60	36,10	2,00	48,02	3,46	3,38
VMI-16-41 Bb	22	28	6	11,3	26,90	5,50	3,20	37,90	2,10	45,18	3,09	1,72
VMI-16-42 Ab	28	33	5	9,4	40,70	9,20	4,30	18,90	2,80	14,81	3,01	2,14
VMI-16-42 Bb	33	38	5	9,4	11,40	2,80	1,40	43,90	1,50	121,49	2,71	2,00
VMI-16-42 Cb	38	43	5	9,4	56,70	13,10	7,20	3,60	4,50	2,01	2,79	1,82
VMI-16-42 Db	43	48	5	9,4	26,00	5,80	2,50	32,10	1,70	39,50	3,13	2,32
VMI-16-42 E	48	53	5	9,4	31,20	6,40	3,30	33,40	1,40	34,41	3,22	1,94
Espessura Total			53	100,0								
Promedio Ponderado					31,38	6,52	3,03	29,48	2,11	30,22	3,29	2,15
Desv. Standar					11,86	2,81	1,71	11,24	0,93			
Coef. De Variação					37,8%	43,0%	56,4%	38,1%	44,0%			

Agrupamento Litotipo Ritimito Vermelho

Amostra	De	A	Espessura (m)	Proporção %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-43 Ab	85	90	5	22,0	12,40	3,10	1,10	45,40	1,00	116,13	2,95	2,82
VMI-16-43 Bb	90	92	2	8,8	5,40	0,70	0,90	39,70	16,30	240,15	3,38	0,78
VMI-16-43 Db	92	97	5	22,0	20,30	5,30	2,40	36,20	3,40	55,99	2,64	2,21
VMI-16-44 Ab	97	103	6	26,4	3,50	0,40	0,40	51,80	0,70	491,83	4,38	1,00
VMI-16-44 Bb	103	103,7	0,7	3,1	38,90	8,70	3,70	20,40	3,70	16,78	3,14	2,35
VMI-16-44 Cb	103,7	107,7	4	17,6	1,20	0,40	0,30	54,90	0,70	1363,30	1,71	1,33
Espessura Total			22,7	100,0								
Promedio Ponderado					10,01	2,36	1,12	45,47	2,83	144,16	2,88	2,11
Desv. Standar					14,21	3,36	1,33	12,47	6,03			
Coef. De Variação					141,9%	142,7%	118,2%	27,4%	213,3%			

Agrupamento Litotipo Calcário Cinza

Amostra	De	A	Espessura (m)	Proporção %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-45 Ab	107,7	111,7	4	4,1	2,60	0,70	0,50	53,60	1,50	635,75	2,17	1,40
VMI-16-45 Bb	108,7	113,7	5	5,2	1,20	0,20	0,20	54,60	1,90	1465,38	3,00	1,00
VMI-16-50 Ab	109,7	119,7	10	10,3	0,60	0,20	0,20	55,80	0,50	2727,27	1,50	1,00
VMI-16-51 Ab	110,7	118,2	7,5	7,7	0,90	0,40	0,10	55,90	0,40	1828,59	1,80	4,00
VMI-16-51 Bb	111,7	119,2	7,5	7,7	0,60	0,20	0,20	55,40	0,70	2707,72	1,50	1,00
VMI-16-52 Ab	112,7	132,7	20	20,6	1,30	0,50	0,30	54,80	0,50	1238,42	1,63	1,67
VMI-16-53 Ab	113,7	131,7	18	18,6	0,80	0,30	0,20	54,80	0,30	2011,75	1,60	1,50
VMI-16-54 Ab	114,7	139,7	25	25,8	1,00	0,50	0,20	54,90	0,30	1559,66	1,43	2,50
Espessura Total			97	100,0								
Promedio Ponderado					1,02	0,39	0,23	55,00	0,53	1584,98	1,65	1,70
Desv. Standar					0,65	0,18	0,12	0,74	0,60			
Coef. De Variação					63,4%	46,5%	52,7%	1,3%	113,1%			

Agrupamento Litotipo Calcrete

Amostra	De	A	Espessura (m)	Proporção %	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-17-40	0	25	25	25	10,00	1,90	1,00	49,30	0,40	1604,77	1,50	0,50
VMI-17-41	25	50	25	25	12,20	2,50	1,70	46,60	0,50	2061,90	1,40	0,67
VMI-17-42	50	75	25	25	6,60	1,40	0,80	51,90	0,30	633,38	1,54	0,63
VMI-17-43	75	100	25	25	11,60	1,80	0,90	48,00	0,30	408,18	3,00	0,57
Espessura Total			100,00	100,00								
Promedio Ponderado					10,10	1,90	1,10	48,95	0,38	156,71	3,37	1,73
Desv. Standar					2,51	0,45	0,41	2,25	0,10	785,84	0,76	0,07
Coef. De Variação					24,9%	23,9%	37,1%	4,6%	25,5%	501,5%	22,6%	4,2%

Agrupamento Litotipo Dolomito

Amostra	De	A	Espessura (m)	Proporção %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-49 Bb	107,7	108,15	0,45	16,7	0,90	0,20	0,40	48,40	11,30	1604,77	1,50	0,50
VMI-16-49 Cb	108,7	109,15	0,45	16,7	0,70	0,20	0,30	49,30	10,70	2061,90	1,40	0,67
VMI-16-49 Db	109,7	110,15	0,45	16,7	2,00	0,50	0,80	42,50	17,60	633,38	1,54	0,63
VMI-16-49 Fb	110,7	111,15	0,45	16,7	3,30	0,40	0,70	41,50	15,30	408,18	3,00	0,57
VMI-16-49 Gb	111,7	112,15	0,45	16,7	5,90	0,80	1,20	38,70	16,70	212,12	2,95	0,67
VMI-16-49 Hb	112,7	113,15	0,45	16,7	5,90	0,80	1,40	39,40	16,40	214,43	2,68	0,57
Espessura Total			2,70	100,00								
Promedio Ponderado					3,12	0,48	0,80	43,30	14,67	441,07	2,43	0,60
Desv. Standar					2,35	0,27	0,43	4,52	2,94			
Coef. De Variação					75,3%	56,2%	54,2%	10,4%	20,0%			

Anexo 3 – Resultados de análise química dos litotipos
Arenito Vermelho, Lamprófiro e Vulcânica Básica.

Composição química do Litotipo Arenito Vermelho

Ponto	Código da Amostra	E (X)	N (Y)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-24	VMI-16-24 Ab	402332	7546990	61,10	14,80	6,50	1,50	4,00	0,78	2,87	2,28

Nota: Analisada por fluorescências de raios-X no Laboratório INC.

Composição química do Litotipo Lamprófiro

Ponto	Código da Amostra	E (X)	N (Y)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
VMI-16-27	VMI-16-27 Ab	402219	7547391	30,70	9,70	16,40	12,90	17,40	11,94	1,18	0,59

Nota: Analisada por fluorescências de raios-X no Laboratório INC.

Resultado analítico composicional do Litotipo Lamprófito obtido no laboratório de Fluorescência de Raio-X

Elementos	Lamprófito Vallemí	LD
SiO₂	37,48	0,03
Al₂O₃	10,24	0,01
MnO	0,227	0,002
MgO	11,88	0,01
CaO	12,21	0,01
Na₂O	2,62	0,02
K₂O	2,09	0,01
TiO₂	2,425	0,007
P₂O₅	1,012	0,003
Fe₂O₃	13,36	0,01
Loi	6,47	0,01
Total	100,017	

Nota: Analisado no Laboratório do IGc-USP.

Composição química do Litotipo Vulcânica Básica

Amostra	X	Y	Z	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FSC	MS	MA
Vmi17-45	402439	7546940	120	44,20	22,90	11,30	3,50	2,10	2,21	1,29	2,03
Vmi17-46	402317	7546940	120	51,50	12,60	8,90	10,60	1,70	6,43	2,40	1,42
Vmi17-47	402372	7547034	120	49,70	16,10	11,70	6,70	3,60	4,04	1,79	1,38
Vmi17-48	402361	7547086	120	50,30	15,60	11,30	6,10	2,60	3,66	1,87	1,38
Vmi17-49	402372	7547134	120	49,80	15,50	11,60	6,20	3,00	3,75	1,84	1,34
Vmi17-50	402359	7547170	120	47,40	8,00	8,30	17,00	1,60	11,52	2,91	0,96

Nota: Analisadas por fluorescências de raios-X, no laboratório da INC.

Anexo 4 – Listado de lâminas delgadas.

Listado de lâminas delgadas

Nro	Seção Delgada - Código da amostra	Partida	Nro	Seção Delgada - Código da amostra	Partida
1	VMI-16-01 Aa	4	51	VMI-16-38 Da	3
2	VMI-16-02 Aa	4	52	VMI-16-38 Ea	3
3	VMI-16-03 Aa	4	53	VMI-16-39 Aa	2
4	VMI-16-04 Aa	4	54	VMI-16-39 Ba	2
5	VMI-16-05 Aa	4	55	VMI-16-39 Ca	3
6	VMI-16-06 Aa	4	56	VMI-16-39 Da	3
7	VMI-16-06 B	4	57	VMI-16-40 Ba	1
8	VMI-16-07 Aa	4	58	VMI-16-41 Aa	2
9	VMI-16-08 Aa	4	59	VMI-16-41 Ba	3
10	VMI-16-08 Ba	4	60	VMI-16-42 Aa	1
11	VMI-16-08 Ca	4	61	VMI-16-42 Ba	2
12	VMI-16-09 Aa	4	62	VMI-16-42 Ca	2
13	VMI-16-10 Aa	4	63	VMI-16-42 Da	2
14	VMI-16-11 Aa	5	64	VMI-16-42 Ea	2
15	VMI-16-12 Aa	5	65	VMI-16-43 Aa	3
16	VMI-16-13 Aa	5	66	VMI-16-43 Ba	3
17	VMI-16-14 Aa	5	67	VMI-16-43 Ca	2
18	VMI-16-15 Ca	5	68	VMI-16-43 Da	3
19	VMI-16-16 Aa	5	69	VMI-16-44 Aa	3
20	VMI-16-16 Ba	3	70	VMI-16-44 Ba	1
21	VMI-16-17 Ca	5	71	VMI-16-44 Ca	3
22	VMI-16-17 Ca	5	72	VMI-16-45 Aa	3
23	VMI-16-17 Da	2	73	VMI-16-45 Ba	2
24	VMI-16-18 Ba	5	74	VMI-16-46 Aa	1
25	VMI-16-19 Aa	5	75	VMI-16-46 Ba	3
26	VMI-16-20 Aa	5	76	VMI-16-47 Aa	4
27	VMI-16-21 Aa	5	77	VMI-16-47 Ba	1
28	VMI-16-22 Aa	5	78	VMI-16-48 Aa	4
29	VMI-16-23 B	5	79	VMI-16-49 Aa	1
30	VMI-16-24 Aa	1	80	VMI-16-49 Ba	1
31	VMI-16-27 Aa	2	81	VMI-16-49 Ca	1
32	VMI-16-28 Aa	1	82	VMI-16-49 Da	1
33	VMI-16-29 Ba	2	83	VMI-16-49 Ea	1
34	VMI-16-31 Aa	2	84	VMI-16-49 Fa	1
35	VMI-16-31 Ac	4	85	VMI-16-49 Ga	1
36	VMI-16-32 Aa	4	86	VMI-16-49 Há	1
37	VMI-16-33 Aa	1	87	VMI-16-49 Já	1
38	VMI-16-34 Aa	2	88	VMI-16-50 Aa	3
39	VMI-16-35 Aa	2	89	VMI-16-51 Aa	3
40	VMI-16-35 Ba	2	90	VMI-16-51 Ba	3
41	VMI-16-36 Aa	2	91	VMI-16-52 Aa	3
42	VMI-16-36 Ba	3	92	VMI-16-52 Bb	3
43	VMI-16-36 Ba	4	93	VMI-16-53 Aa	1
44	VMI-16-36 Ca	3	94	VMI-16-54 Aa	4
45	VMI-16-36 Cd	1	95	VMI-100 A	5
46	VMI-16-37 Aa	2	96	VMI-101 A	5
47	VMI-16-37 Ca	4	97	VMI-102 A	5
48	VMI-16-38 Aa	2	98	VMI-103 A1	5
49	VMI-16-38 Ba	2	99	VMI-104 A1	5
50	VMI-16-38 CA2	1	100	VMI-105 A2	5

Nota: Confeccionadas no laboratório de laminação do IGc-USP.

Anexo 5 – Mapa de Litotipos da Mina INC
Escala 1:2000

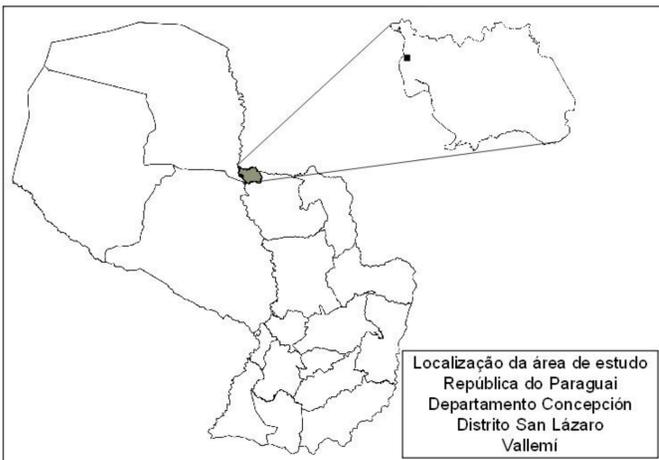
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-graduação - Recursos Minerais e Hidrogeologia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

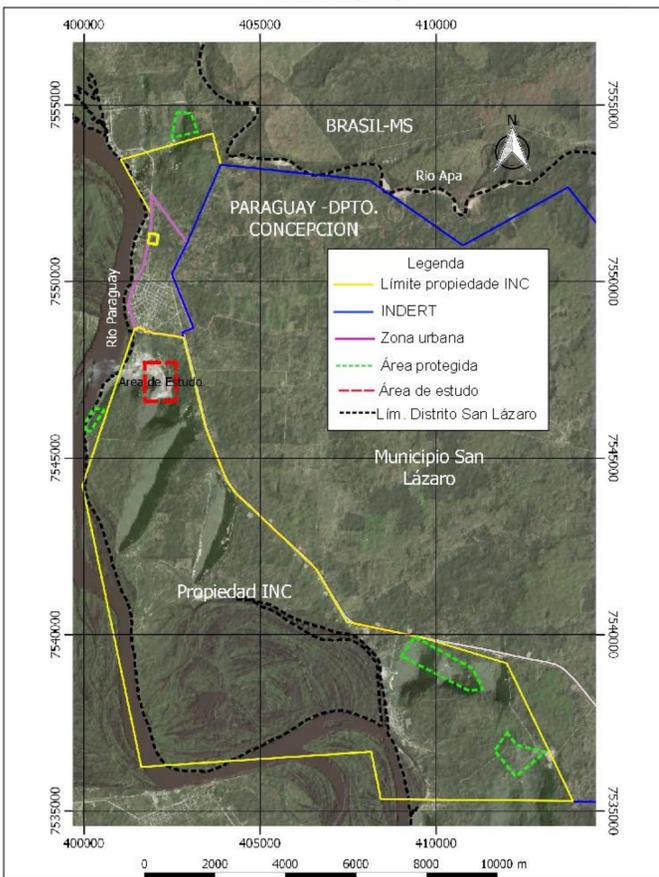
Caracterização da matéria-prima (Grupo Itapucumi) e sua queimabilidade para a produção de cimento Portland na Indústria Nacional del Cemento (Paraguai)

Alberto Eulogio Arias Cáceres
Orientador: Prof. Dr. Paulo César Boggiani

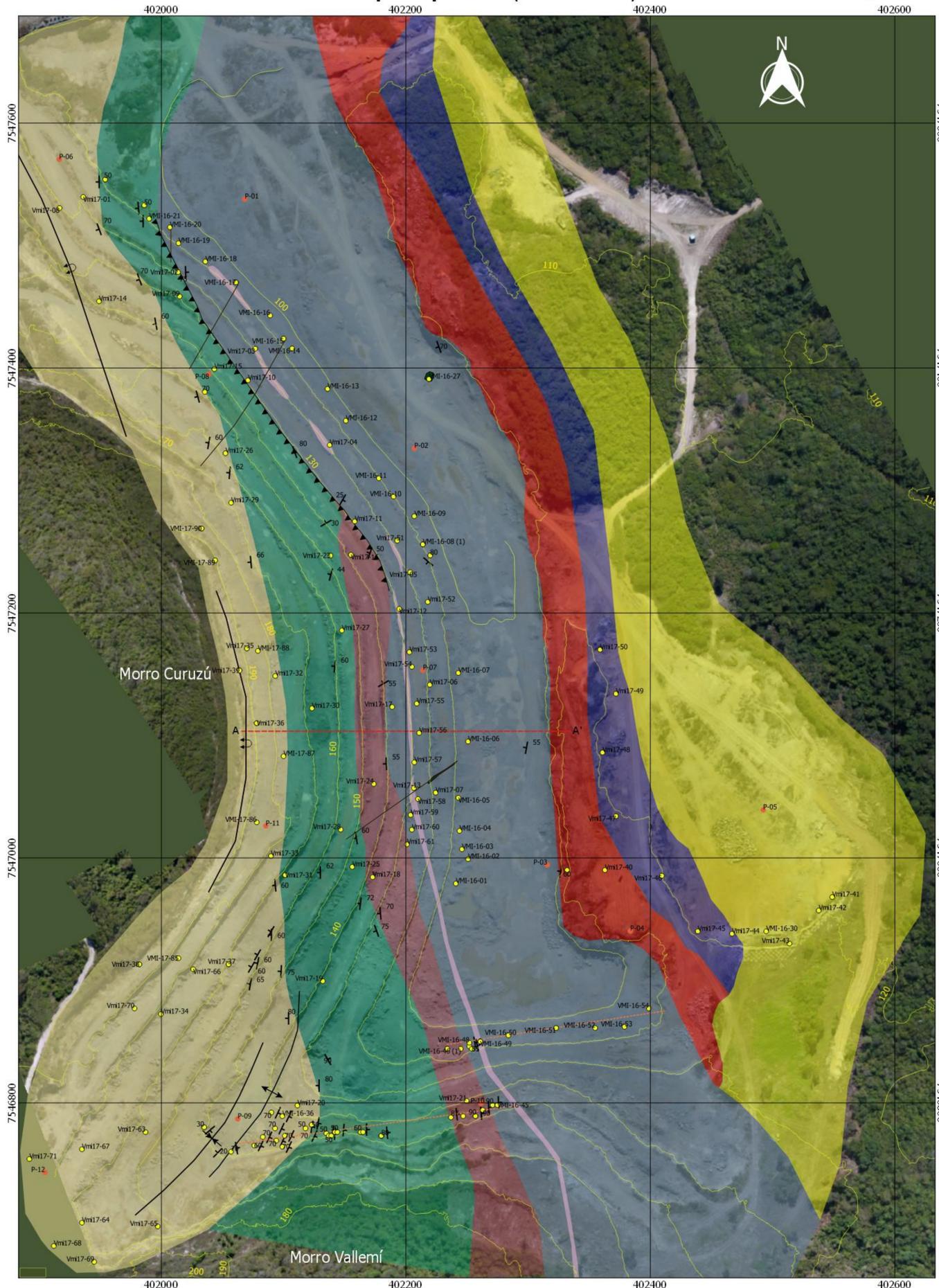
ANEXO 5
São Paulo - 2018



Área de estudo dentro da propriedade da Indústria Nacional del Cemento (INC)

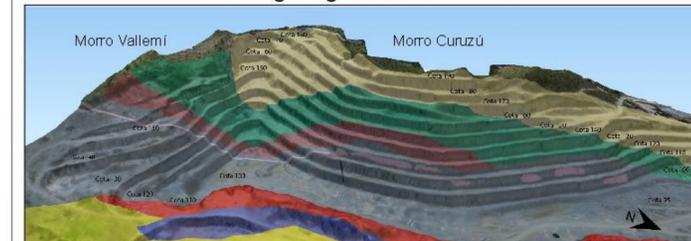


FAPESP MAPA DE LITOTIPOS (MATÉRIAS-PRIMAS) - MINA INC (VALLEMÍ)
Grupo Itapucumi (Ediacarano)

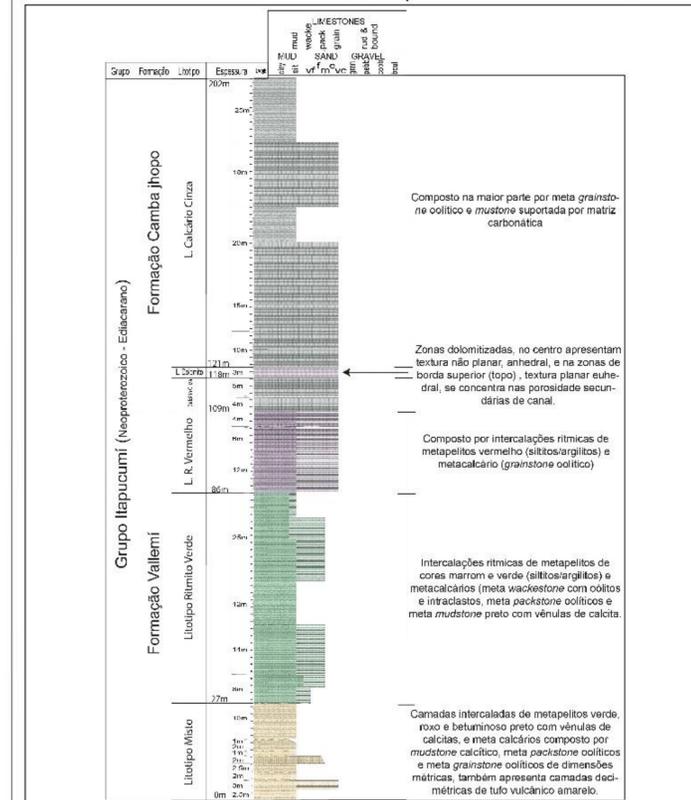


SRC: WGS84/UTM zona 21S
Procesado no programa QGIS 2.18.10
Imagem obtida por aerofotogrametria

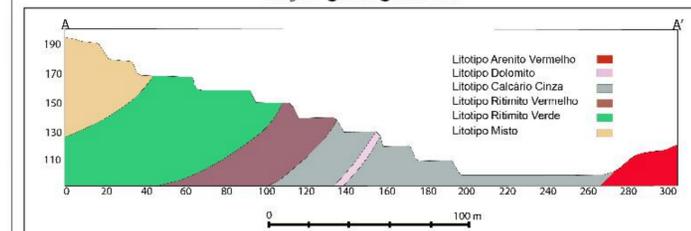
Modelo geológico 3D da Mina INC



Coluna estratigráfica Grupo Itapucumi - Mina INC (Morro Vallemi Cota 140 e 110)



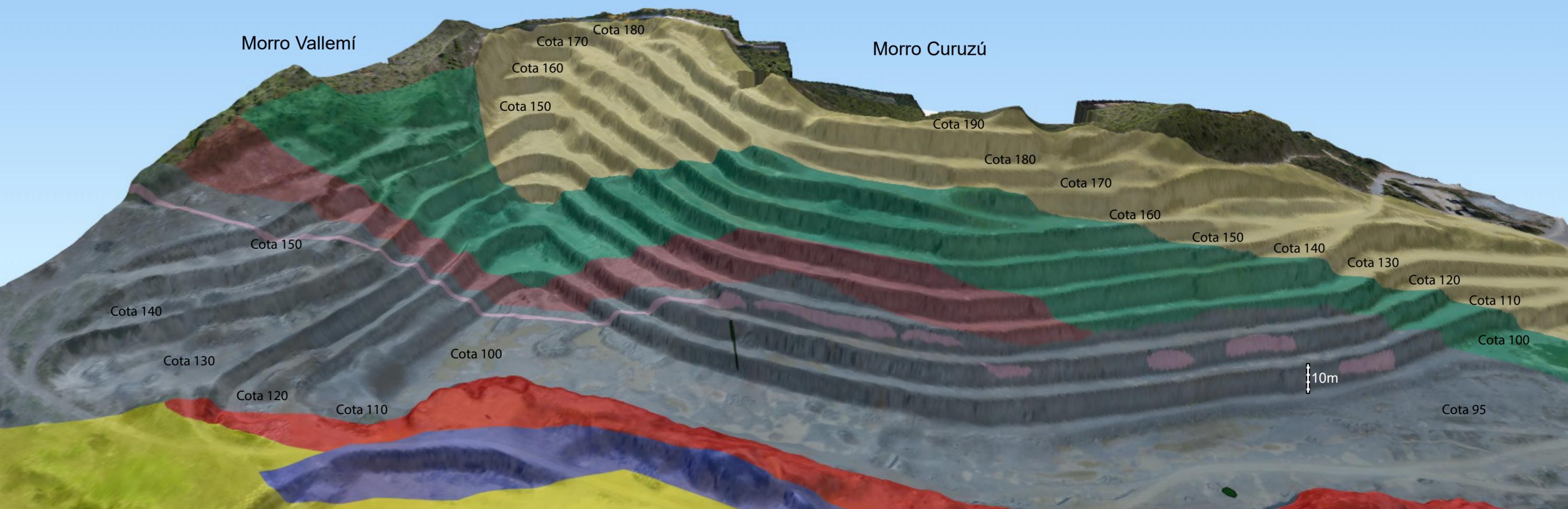
Seção geológica A-A'



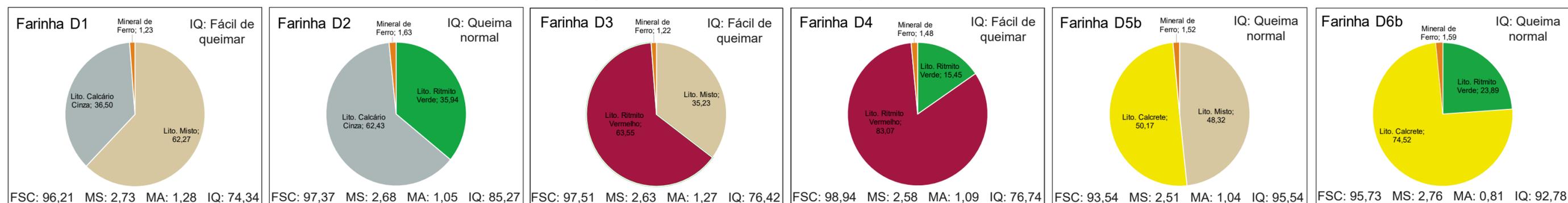
Legenda

- Litolito Vulcânica Básica
- Litolito Lamprófiro
- Litolito Calcrete (Fm. San Lázaro)
- Litolito Arenito Vermelho
- Litolito Dolomito
- Litolito Calcário Cinza
- Litolito Ritmito Vermelho
- Litolito Ritmito Verde
- Litolito Misto
- Curva de níveis 10m
- Direção e ângulo de mergulho
- Levantamento coluna estratigráfica
- Seção geológica A-A'
- Pontos controle topográfico
- Falha
- Falha (Thrust Fault)
- Antiforme
- Sinforme
- Antiforme overturned

Anexo 6 – Modelo geológico 3D da Mina INC, com dados de dosagens e Índice de Queimabilidade (IQ) das farinhas experimentais.

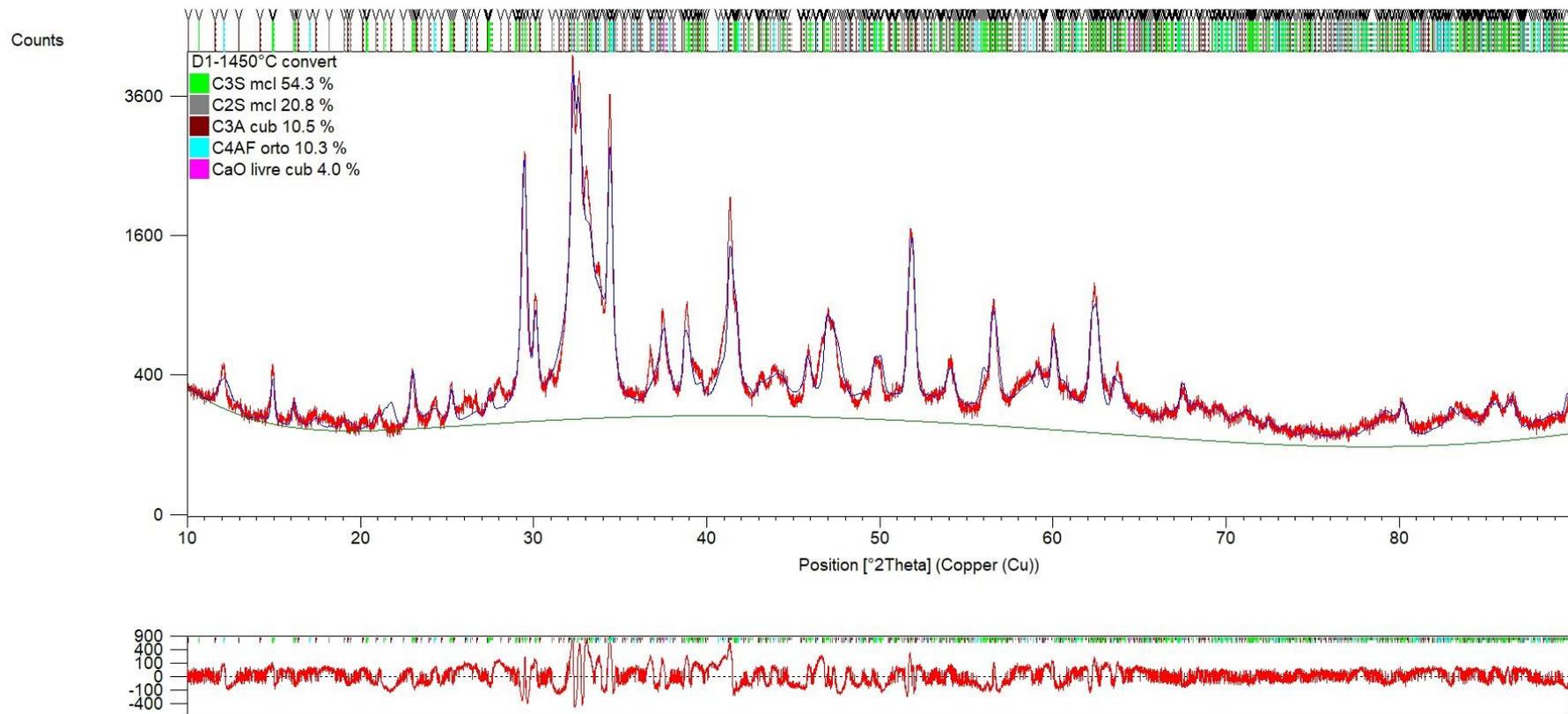


Dosagens e Índice de Queimabilidade (IQ) das farinhas experimentais



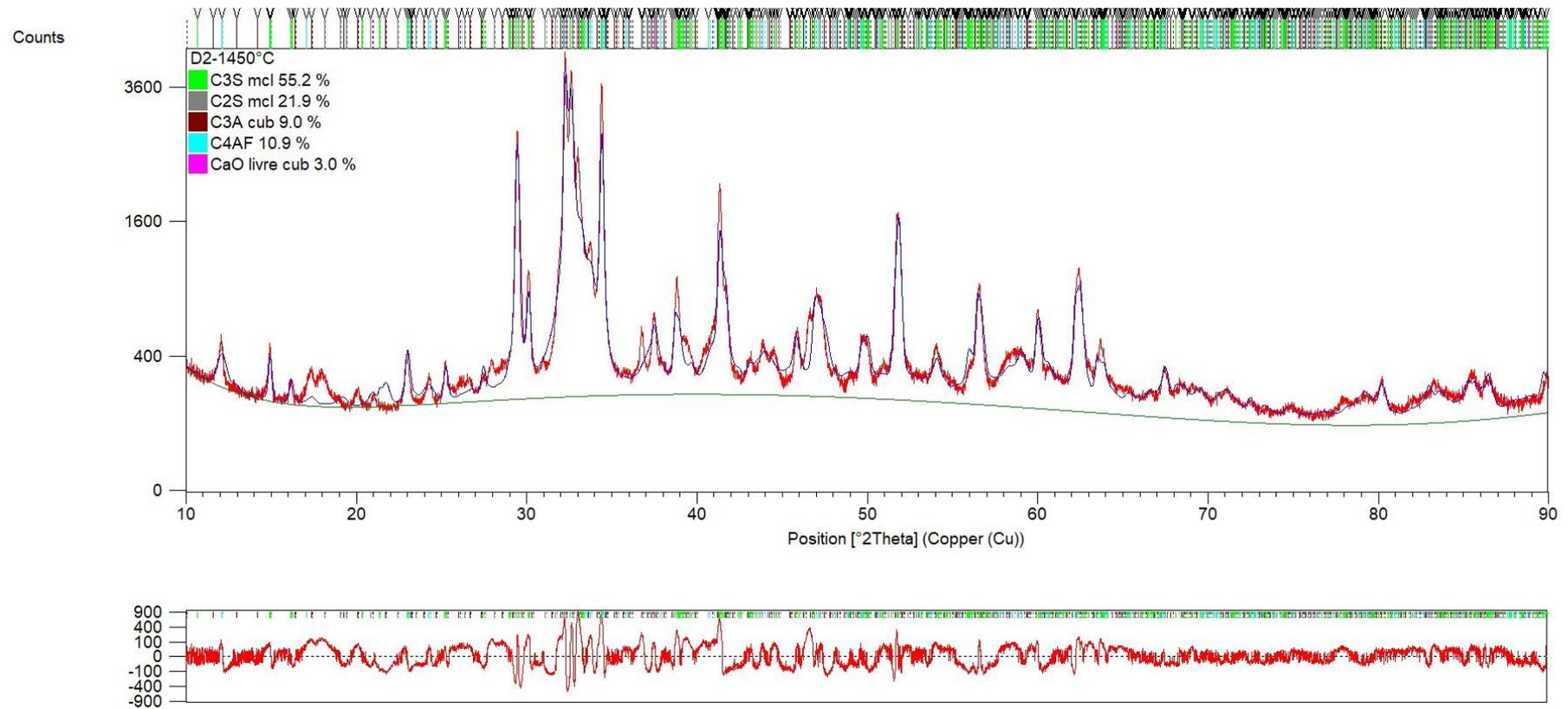
Anexo 7 – Diagrama de Rietveld dos clínqueres,
difratograma experimental.

Difratograma experimental Clínquer D1



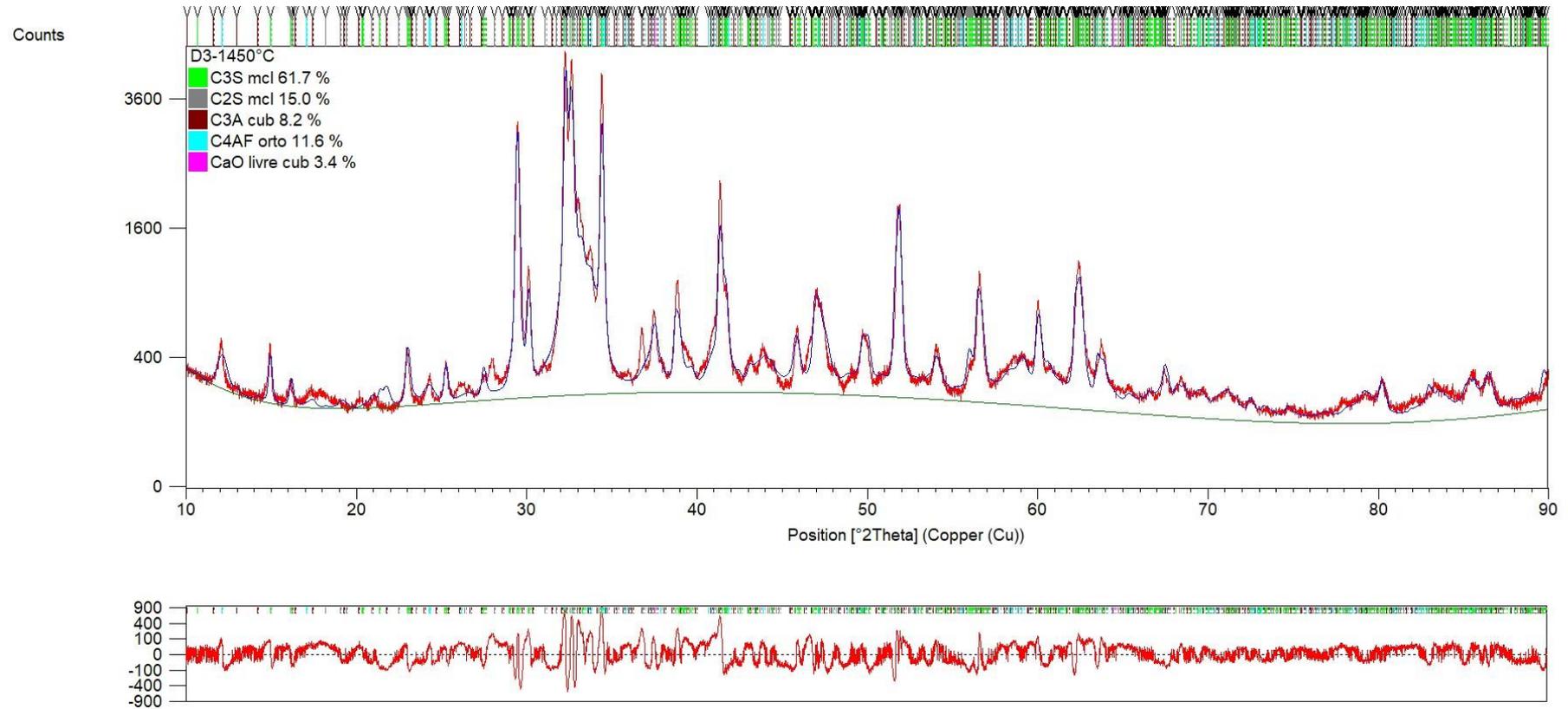
Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 7,43

Difratograma experimental Clínquer D2



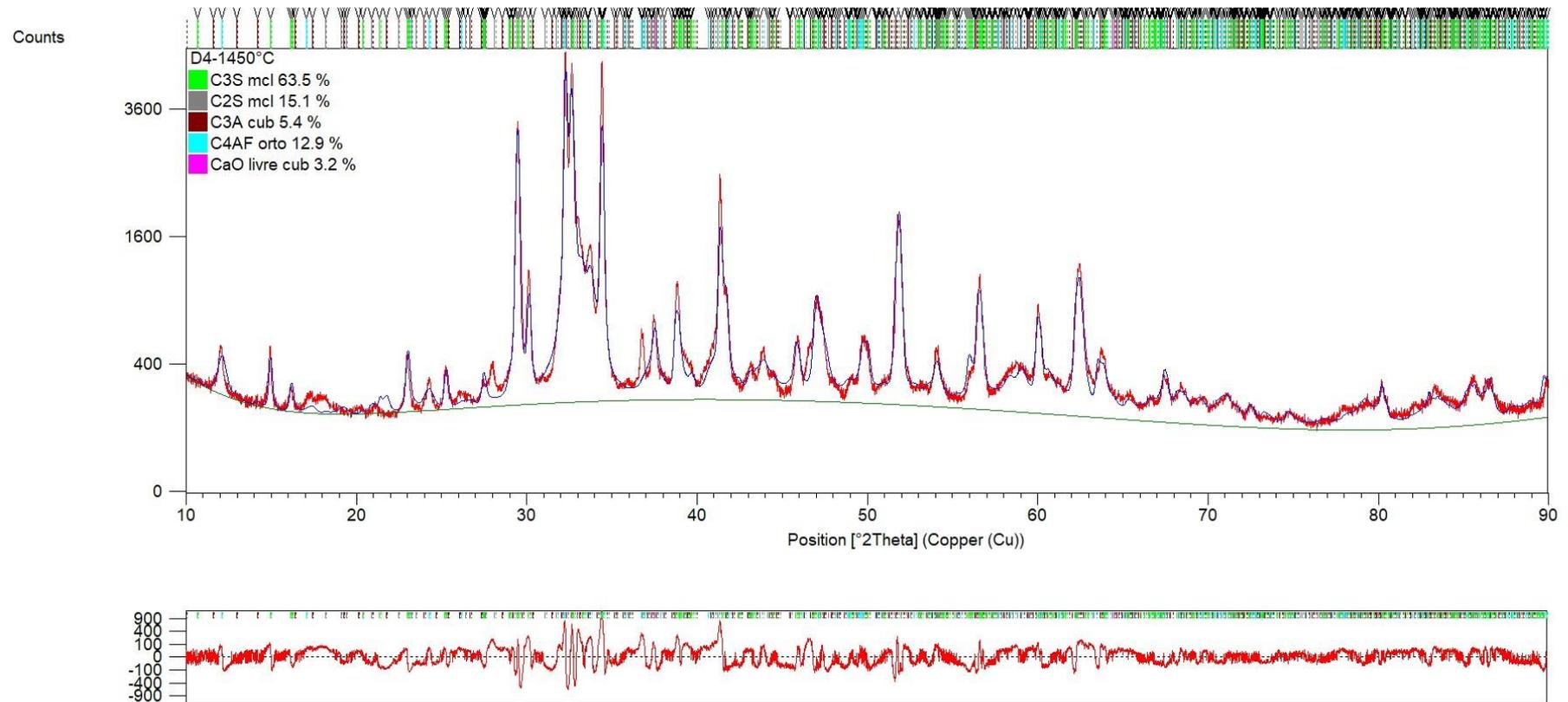
Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 8,97

Difratograma experimental Clínquer D3



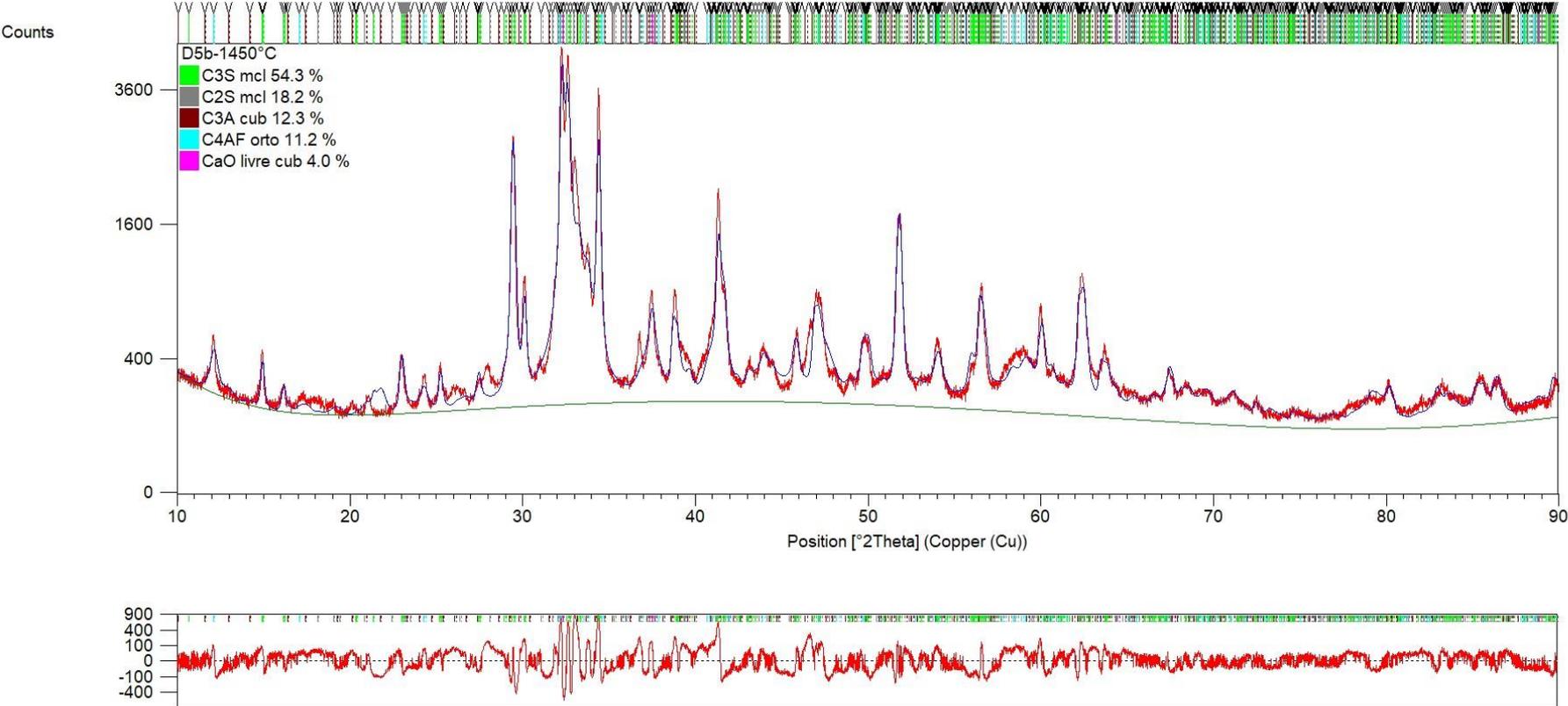
Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 7,37

Difratograma experimental Clínquer D4



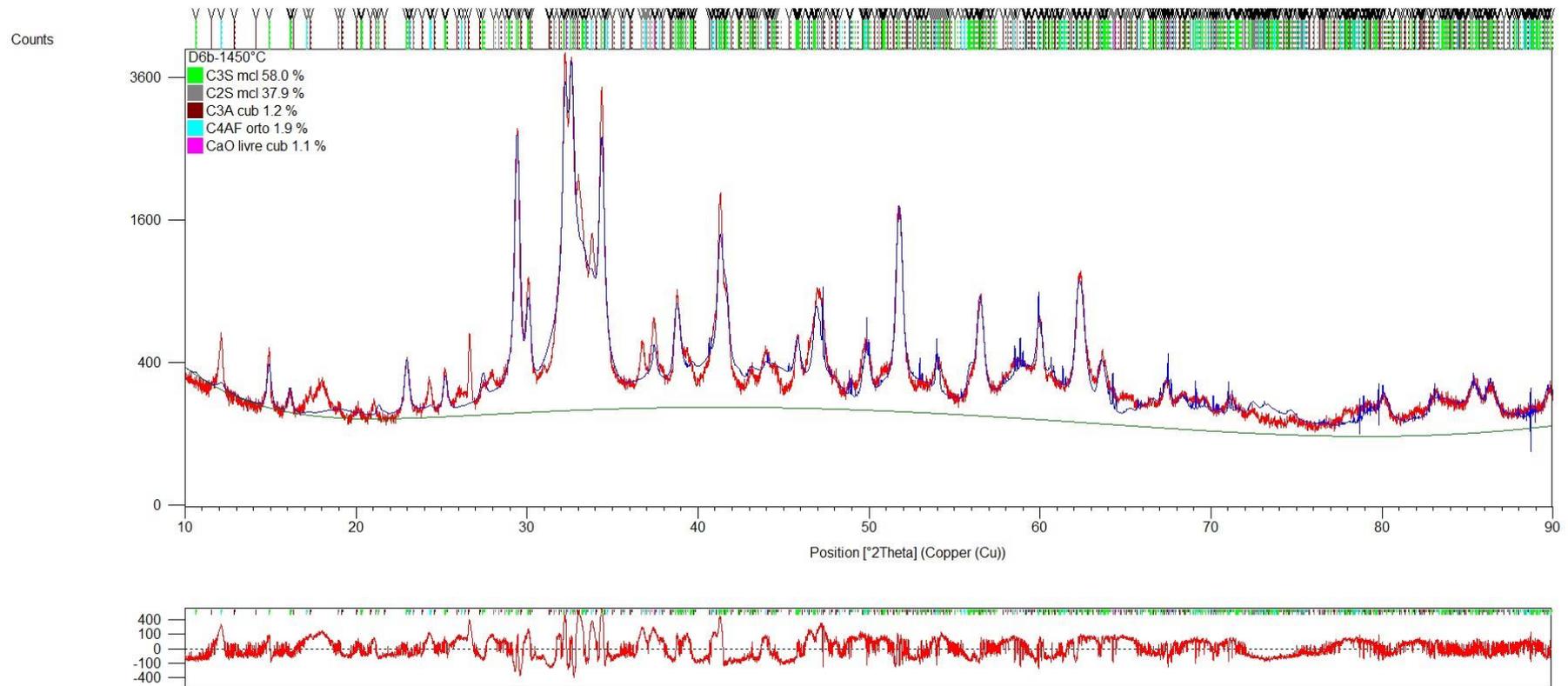
Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 7,94

Difratograma experimental Clínquer D5b



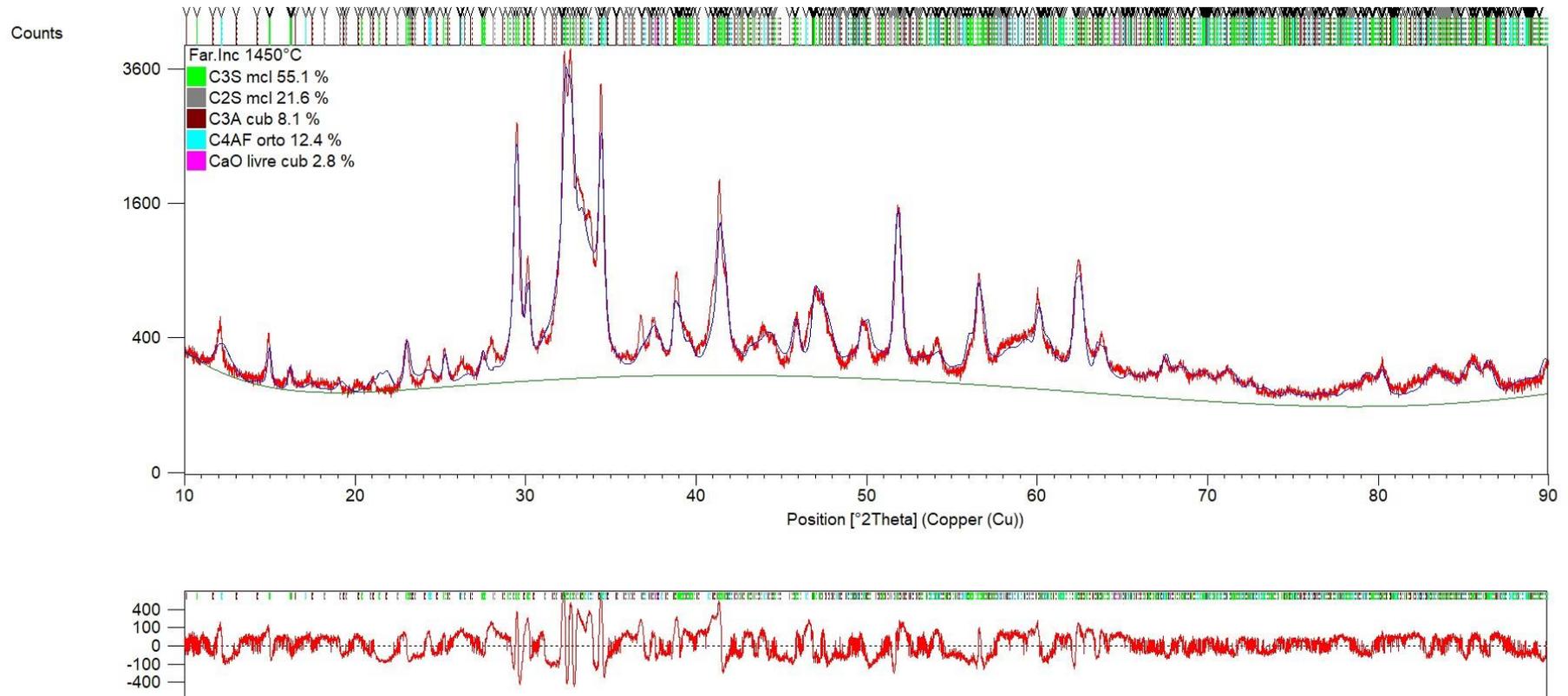
Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 8,06

Difratograma experimental Clínquer D6b



Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 7,80

Difratograma experimental Clínquer INC



Nota: GOF (*Goodness of fit*) = 7,46