

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

TÉCNICAS DE ANÁLISES DE DENSIDADE E POROSIDADE DE MINÉRIO DE FERRO POR CÁLCULO NORMATIVO MINERALÓGICO, MICROTOMOGRÁFIA COMPUTADORIZADA, PERMOPOROSIMETRIA E PICNOMETRIA CLÁSSICA: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS.

Autor:

Deivid de Moura Braga

Orientador: Dr. Paulo Roberto de Magalhães Viana

Coorientador: Dr. Diniz Tamantini Ribeiro

Novembro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Deivid de Moura Braga

TÉCNICAS DE ANÁLISES DE DENSIDADE E POROSIDADE DE MINÉRIO DE
FERRO POR CÁLCULO NORMATIVO MINERALÓGICO, MICROTOMOGRÁFIA
COMPUTADORIZADA, PERMOPOROSIMETRIA E PICNOMETRIA CLÁSSICA:
UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade
Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral e Meio Ambiente

Orientador: Dr. Paulo Roberto de Magalhães Viana

Coorientador: Dr. Diniz Tamantini Ribeiro

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2019

B813t Braga, Deivid de Moura.
Técnicas de análises de densidade e porosidade de minério de ferro por cálculo normativo mineralógico, microtomografia computadorizada, permoporosimetria e picnometria clássica [recurso eletrônico] : um estudo comparativo entre os métodos / Deivid de Moura Braga. – 2019.
1 recurso online (xxvii, 254 f. : il., color.) : pdf.

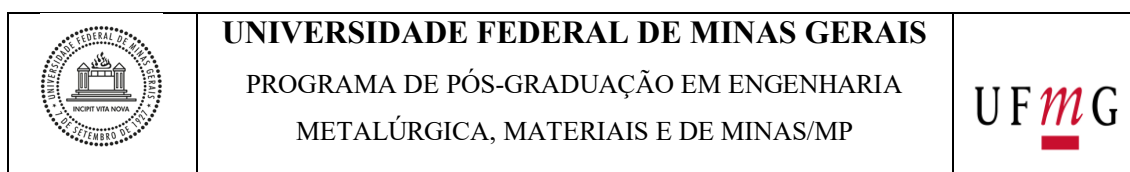
Orientador: Paulo Roberto de Magalhães Viana.
Coorientador: Diniz Tamantini Ribeiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 241-254
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Porosidade - Teses. 4. Porosimetria - Teses. 5. Minérios de ferro - Teses. 6. Quadrilátero Ferrífero (MG) - Teses. I. Viana, Paulo Roberto de Magalhães. II. Ribeiro, Diniz Tamantini. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO

DEIVID DE MOURA BRAGA

Realizou-se, no dia 21 de novembro de 2019, às 09:30, horas, 2240 DEMET, da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa de dissertação, intitulada *Técnicas de análises de Cálculo Normativo Mineralógico, Microtomografia Computadorizada, Permoporosimetria e Picnometria Clássica: Um estudo comparativo entre os métodos.*, apresentada por DEIVID DE MOURA BRAGA, número de registro 2017721004, graduado no curso de GEOLOGIA, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, à seguinte Comissão Examinadora: Prof (a) Paulo Roberto de Magalhães Viana – Orientador (UFMG), Prof (a). Diniz Tamantini Ribeiro (VALE SA), Prof (a) Andreia Bicalho Henriques (UFMG).

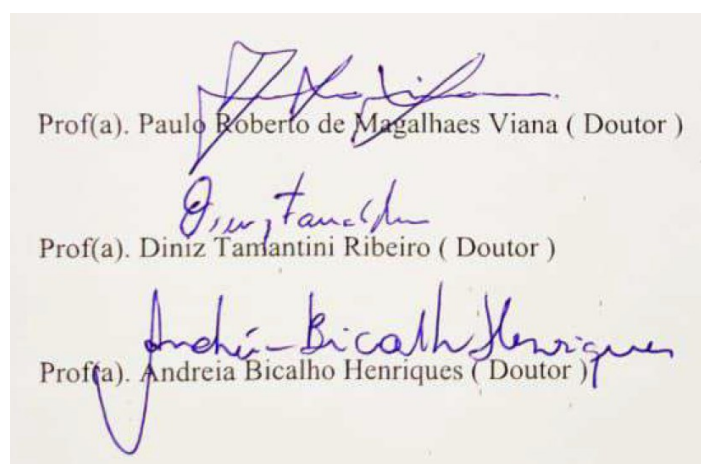
A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada

Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 21 de novembro de 2019.



Prof(a). Paulo Roberto de Magalhaes Viana (Doutor)

Prof(a). Diniz Tamantini Ribeiro (Doutor)

Prof(a). Andreia Bicalho Henriques (Doutor)

Para o meu pequeno Davi

" Without data, you're just another person with an opinion."

(William Edwards Deming)

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus por ter me permitido trilhar um caminho tão maravilhoso e encantador na ciência que nem mesmo nos meus devaneios de criança eu imaginava que seria tão fantástico e gratificante.

Ao todos os amigos da Gerência de Recursos Minerais Ferrosos pelo convívio diário e pelo amplo compartilhamento do conhecimento. Um especial agradecimento a Anderson Miyashita, Claudio Rosas, Eduardo Motta, Marcos Giovanni pelas discussões relevantes ao tema e a Paulo Ernesto pela total disponibilidade e boa vontade de sempre desenvolver os meus pedidos de *scripts* as vezes mais descabidos.

A equipe de Geologia e Sondagem pelo apoio em disponibilizar os testemunhos e as análises.

Um grande agradecimento a Alex Gomes, Fernando Machado, Jéssica da Matta, Marcia Gomes, Marcos Giovanni, Pedro Apolônio e Simone Jesus, pelo auxílio nas descrições das amostras e nas realizações dos ensaios de densidade.

Aos profissionais do Laboratório de Instrumentação Nuclear da COPPE/UFRJ principalmente a Dra. Alessandra Machado e ao Dr. Ricardo Tadeu pelas realizações dos testes de microtomografia e por sanar as dúvidas relativas ao método sempre que solicitadas.

A todos do Centro de Desenvolvimento Mineral, especialmente a Dra. Ângela Avelar, Kelly Oliveira, Rogério Kwitko e Valdir Freire pela total disponibilidade em realizar os ensaios de MEV e picnometria a hélio e pelas constantes discussões sobre as metodologias.

Ao meu orientador Dr. Paulo Vianna pelas conversas e sugestões sobre o desenvolvimento do tema.

Ao meu coorientador Dr. Diniz Ribeiro por todo apoio e em especial pela enorme paciência mesmo quando tínhamos as discussões mais calorosas sobre a técnica do Cálculo Normativo.

Aos gerentes Cid Monteiro e Lilian Grabellos por me apoiarem no desenvolvimento da dissertação, permitirem a minha ausência para cursar as disciplinas e por toda assistência fornecida durante as etapas do trabalho.

A minha amada Lu e ao meu pequeno Davi por me ajudarem com todo amor durante a minha dupla jornada de profissional e estudante. Aos meus queridos Pais e irmãos por compreenderem que as vezes eu precisava me ausentar do convívio familiar para poder desenvolver esta dissertação.

E a todos que de alguma forma contribuíram e que eu tenha esquecido de citar já deixo aqui as minhas desculpas e o meu agradecimento.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xxiii
RESUMO.....	xxv
ABSTRACT.....	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Relevância do tema	2
1.2 Objetivos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 As Formações Ferríferas Bandadas	4
2.2 As Formações Ferríferas Bandadas do Quadrilátero Ferrífero.....	10
2.3 Determinações de Densidade em Itabiritos	16
2.3.1 Métodos convencionais de medidas diretas de densidade	18
2.3.2 Método geofísico de medida indireta de densidade.....	19
2.3.3 A representatividade dos métodos convencionais de densidade	21
2.4 Porosidade em material rochoso	22
2.5 Porosimetria.....	30
2.6 Medidas indiretas de densidade dos grãos, densidade seca porosidade e densidade natural através do cálculo mineralógico normativo.....	45
2.7 Área de Estudo.....	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 Descrição, coleta de amostras e ensaios de densidade.....	61
3.2 Porosimetria Direta	72
3.2.1 Permoporosimetria pela Lei de Boyle.....	74
3.2.2 Microtomografia de raios X computadorizada.....	76
3.3 Preparação Física e Caracterização Granulométrica e Química das Amostras	81

3.4	Caracterização Mineralógica via Microscopia Eletrônica por Varredura.....	85
3.5	Densidade dos Grãos e Porosidade indireta	87
4	RESULTADOS	91
4.1	Erros Associados a Medida de Densidade por Deslocamento de Volume	91
4.2	Caracterização Química, Mineralógica e de densidade das amostras de Itabirito, Brechas e Dolomitos.....	96
4.2.1	Comportamento químico-granulométrico das amostras e distribuição destes elementos em alguns minerais.....	99
4.2.2	Densidade Prévia, Umidade e Densidade Seca	141
4.2.3	Densidade das Partículas.....	153
4.2.4	Comportamento da Porosidade e da saturação situacional	170
4.3	A metodologia desenvolvida por Motta et al. (2016) e a comparação com os dados medidos.....	193
4.3.1	Análise entre a densidade mineral por cálculo normativo e porosidade indireta por DMNA com os resultados de ensaio de campo.....	193
4.3.2	Análise comparativa entre os dados de densidade seca medida com a metodologia de Motta et al. 2016 e o impacto com inclusão de dados de perfilação geofísica.....	201
4.3.3	Análise comparativa entre os dados de porosidade medida e densidade natural com a metodologia de Motta et al. 2016.....	215
4.3.4	Impacto do fator de regressão nos dados de densidade seca obtida por Motta et al. (2016)	222
5	DISCUSSÃO GERAL	232
6	CONCLUSÕES	237
7	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	240
	REFERÊNCIAS.....	241

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – Amostras das diferentes fácies de formação ferrífera. A e B representam amostras da fácies óxidos, os principais minerais de ferro são hematita e magnetita. C amostra das fácies carbonato, onde o ferro encontra-se na forma predominante de ankerita D amostra da fácies silicato sendo o stilpnomelano o mineral predominante de ferro (Bekker, 2010)7
- Figura 2.2 – Distribuição das formações ferríferas de acordo com a época de deposição e abundância relativa conforme Gutzmer e Beukes (2009).....9
- Figura 2.3 – As formações ferríferas no mundo e idade de deposição (modificado de Bekker et al., 2010). 10
- Figura 2.4 – A- amostra de itabirito quartzoso da Mina de Alegria (Miyashita, 2018). B - itabirito dolomítico da Mina de Capão Xavier (Miyashita, 2018). C- itabirito anfibolítico da Mina de Alegria (Rocha, 2008). 12
- Figura 2.5 – Exemplo de log de perfilagem geofísica Gama-Gama, a seta destaca uma queda do valor da densidade em função do colapso da parede do furo evidenciado pelo aumento do diâmetro do furo (Pereira, 2017).20
- Figura 2.6 – Histograma de densidade de 127 amostras de itabiritos para uma mina de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Os valores oscilam entre $2,08 \text{ g/cm}^3$ a $3,96 \text{ g/cm}^3$ com a média das amostras em $2,89 \text{ g/cm}^3$ e com $0,344 \text{ g/cm}^3$ de desvio padrão. Santos e Machado (2014).22
- Figura 2.7 – Exemplos de poros de acordo com a forma do grão.a) grãos esféricos e em b- grãos placoides. (modificado de Klobes et al., 2006)22
- Figura 2.8 – Tipos de poros presentes em um grão. Em “a” tem-se um poro isolado. Os poros de “b” a “c” representam poros conectados. Os poros “c”, “d” e “e” representam poros conectados livres enquanto “b”, “f” e “g” poros conectados “cegos”. Apesar do poro “g” representar um poro cego este é melhor classificado como rugosidade. (Modificado de Klobes et al., 2006).....24
- Figura 2.9 – Sistema de empacotamento onde a porosidade teórica máxima será a do sistema cúbico simples $0,476$ (A) e a menor a do ortorrômbico com $0,260$ (B) modificado de Hook (2003).25
- Figura 2.10 – Redução da porosidade em função da diagênese. Porosidade intergranular do sedimento (A), redução da porosidade durante a litificação (B), redução da porosidade durante a diagênese (C). Modificado de Fetter (2018).25
- Figura 2.11 – Esquema do processo de intemperismo em itabirito compacto gerando a formação dos corpos de alto teor friáveis e a formação de poros associado durante esse processo bem como a distribuição de óxidos e hidróxidos de ferro no perfil. Modificado de Ramainadou (2009)29

Figura 2.12 – Faixa de aplicabilidade de diferentes metodologias de acordo com os tamanhos dos poros. (Modificado de Klobes et al., 2006)	31
Figura 2.13 – Mecanismos de interação fóton-matéria (modificado de Buzuc, 2008) ...	37
Figura 2.14 – Mecanismo de interação Fóton-Matéria e o Coeficiente de Atenuação em função da energia do fóton para o chumbo. Modificado de Buzuc (2008)	37
Figura 2.15 – Exemplo de aquisição de uma projeção de raios x onde o feixe ultrapassará o material paralelo ao eixo Y. (a) A intensidade modelada $I(x, z)$ é o valor obtido como uma linha integral de absorção de feixes de raios X ao longo do caminho do feixe. A absorção total ao longo do caminho é calculada através das medições de I_0 e I . (b) Mapa de $I(x, z)$, (c) é um mapa de $I_d(x, z)$ e (d) fotografia corrigida. Modificado de Landis e Keane (2010).....	40
Figura 2.16 – Representação esquemática do processo de aquisição de dados por microtomografia. Modificado de Landis e Keane (2010).	41
Figura 2.17 – Ilustração de um procedimento de segmentação de imagem. O histograma de intensidade de voxel (a) mostra picos correspondentes aos voxels de maior e menor atenuação. Reconhecendo que a menor atenuação corresponde ao ar circundante e aos poros, um limite pode ser definido, acima do qual o voxel está associado a um material sólido gerando uma binarização. (b) apresenta a imagem antes da binarização, (c) imagem binarizada onde preto representa os poros e o branco a matéria sólida. Modificado de Landis e Keane (2010).....	42
Figura 2.18 – A - Comparação entre a porosidade (%) e a densidade aparente (g/cm^3) . B – Comparação entre a porosidade total (%) e o volume de poros obtidos por dessorção ($D < 200\text{Å}$) (%). Modificado de Varajão et al. (2002).....	44
Figura 2.19 – Valores de porosidade versus a densidade dos grãos obtidos por Lima et al. (2013).	45
Figura 2.20 – Sequência de cristalização magmática conforme definido por Bowen (1922) para rochas subalcalinas (modificado de Bowen, 1922).	47
Figura 2.21 – Síntese do cálculo normativo definido por Voicu et al. (1997).....	50
Figura 2.22 – Sequência do cálculo normativo definido por Ribeiro (2003).	51
Figura 2.23 – Fluxograma com as modificações do CNM de Ribeiro (2003) efetuada por Motta (2014).	52
Figura 2.24 – Metodologia para a criação de um modelo geometalúrgico a partir de um modelo geológico de recursos (Motta, 2014).	53
Figura 2.25 – Modelo esquemático para a obtenção da DMNA (modificado de Ribeiro et. al., 2018).....	54

Figura 2.26 – Regressão linear entre a densidade mineralógica e a densidade medida base seca, para amostras friáveis (esquerda) e compactas (direita) conforme Motta et al. (2016)	55
Figura 2.27 – Modelo esquemático de obtenção dos dados de densidade indireta por Motta et al. (2016) conforme Ribeiro et al. (2018)	56
Figura 2.28 – Mapa de localização da Mina de Abóboras - MG.	58
Figura 3.1 – Localização dos Furos geológicos e mapa litológico para a Mina de Abóboras - MG.	59
Figura 3.2 – Fotografia de intervalos de sondagem com materiais friáveis íntegros.	61
Figura 3.3 – Litologias observadas nos três furos. A. Itabiro, B. Brecha. C Dolomito. .63	
Figura 3.4 – A: Cor ocre indicando o processo de hidratação de um itabirito. B: Rocha com elevado conteúdo de manganês, evidenciado pela coloração preta e pela forte reatividade do manganês com H ₂ O ₂	64
Figura 3.5 – Processo de envelopamento das amostras com filme osmótico de PVC.	65
Figura 3.6 – Balanças utilizadas na determinação das massas das amostras.	66
Figura 3.8 – Controle de exatidão da leitura da balança de precisão e comparação com os valores dos pesos padrões.	68
Figura 3.9 – Controle de precisão das medidas de massa das amostras.	69
Figura 3.10 – Processo de medida de volume pela técnica de deslocamento de volume. A proveta foi completada com água até o volume de 1000mL e posteriormente a amostra foi inserida gerando um deslocamento de volume de 400mL.	70
Figura 3.11 – Controle de precisão das medidas de volume das amostras.	71
Figura 3.12 – Variação da densidade da água durante os experimentos. As barras representam a variação de valores considerando o erro de 10mL durante as leituras. ...	71
Figura 3.13 – Exemplo de amostra friável envolvida em parafina e posteriormente recoberta com filme osmótico de pvc.	72
Figura 3.14 – Amostra ABO-FD00069 AM 02, mesmo com os invólucros de parafina, filme osmótico e papel alumínio a amostra se desagregou durante o processo de plugagem, inviabilizando a porosimetria. A) amostras antes da plugagem. B) vestígio de fragmento da amostra após a tentativa plugagem. C) Desagregação da amostra.	73
Figura 3.15 – Plugues gerados das amostras compactas.	74
Figura 3.16 – Permporosímetro modelo DV-4000 utilizado nos ensaios.	75

Figura 3.17 – Amostras em que se realizou a elaboração de modelos tridimensionais de e atenuação linear de feixes de raio x e com a porosidade total medida através da técnica de Microtomografia por Raio-x.	76
Figura 3.18 – Microtomógrafo modelo Phoenix V tome x m do Laboratorio de Instrumentação Nuclear da UFRJ.	77
Figura 3.19 – Etapa de aquisição dos dados de microtomografia computadoriza. A) Amostra ABO-FD00068-AM02 utilizada no ensaio. B) Imageamento de número 650 de 1200 aquisições realizadas. C) Restituição de número 750 de 1751 tomografias realizadas, realizadas	79
Figura 3.20 – Restituição total da Amos ABO-FD00068 AM2. Sessões transversais da amostra 68-AM-4 a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D	79
Figura 3.21 – Histograma da amostra 69-AM-10, curva em azul da amostra inteira e curva em vermelho da região analisada.	80
Figura 3.22 – Amostra ABO-FD00068-AM6, a) Seção axial da amostra, b) O círculo vermelho representa a região que foi analisada nessa seção c) Seção segmentação e d) Histograma com ausência de pico./vale e faixa selecionado para porosidade	81
Figura 3.23 – Fluxo de preparação das amostras	83
Figura 3.24 – Espectro característico de um padrão multielementar contendo Ca (3,69keV) 13%, Ti (4,5keV) 5,4%, Fe (6,4keV) 19,2%, Cu (8,04 keV) 5,2% e Zn (8,6 keV). (Parreira, 2006).	84
Figura 3.25 – Exemplo de amostras após o polimento e impregnação em resina.	85
Figura 3.26 – Evaporador a vacuum utilizado na atomização das amostras por carbono. 86	
Figura 3.27 – MEV SU3500 utilizado na aquisição das imagens.	87
Figura 3.28 – Picnômetro a gás modelo Ultrapyc 1200e (Quantachrome, 2019);.....	88
Figura 3.29 – Etapas de quantificação do volume da amostra por picnometria. Topo a esquerda picnômetro utilizado no ensaio. Topo a direita massa do picnômetro mais água. Inferior a esquerda massa de amostra diluída. Inferior a direita massa da amostra completada por água.....	90
Figura 4.1 – Erro associado a medida da densidade em função do volume, atentar a ausência de simetria em função da densidade ser dependente do inverso do volume. ...	93
Figura 4.2 – Histograma do erro para a medida de densidade para 262 amostras. Os valores oscilam entre 1,67% a 25,63%, a média foi de 3,58% e com 1,67% de desvio padrão.	94
Figura 4.3 – Histograma da soma das faixas de g1+g2 em relação a massa de entrada. 97	

Figura 4.4 – Histograma de fechamento químico para análises globais.	98
Figura 4.5 – Diagrama de caixa para o parâmetro ferro.....	100
Figura 4.6 – Diagrama de caixa para o parâmetro Fe ²⁺ separados de acordo com a litologia.....	101
Figura 4.7 – Diagrama de caixa para o percentual de Fe ²⁺ em relação ao ferro total (Fe _{gl}).	102
Figura 4.8 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00068-AM13. Baixos valores de Mg coincidem com o predomínio de Fe.	102
Figura 4.9 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00069-AM12. A amostra é predominante bimodal formada por quartzo e hematita com caulinita dispersa entre os cristais de quartzo.....	103
Figura 4.10 – Diagrama de caixa para o parâmetro sílica (SiO ₂).....	104
Figura 4.11 – Gráfico de dispersão entre a profundidade relativa das amostras como parâmetro sílica (SiO ₂) para os itabiritos separados por compacidade.	104
Figura 4.12 – Diagrama de caixa para o parâmetro sílica (SiO ₂) para os itabiritos separados por compacidade.	105
Figura 4.13 – Teores de Sílica em função da profundidade separados por furo.....	107
Figura 4.14 – Diagrama de caixa para o parâmetro CaO.	108
Figura 4.15 – Diagrama de caixa para o parâmetro MgO.	108
Figura 4.16 – Gráfico de dispersão entre a CaO e MgO com destaque para a litologia	109
Figura 4.17 – Gráfico de dispersão entre a CaO e MgO com destaque para a PF.....	110
Figura 4.18 – Gráfico de dispersão entre a CaO e MgO com reta de referência estequiométrica para CaO:MgO na dolomita	110
Figura 4.19 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00068-AM13. De cima para baixo tem-se os canais de Mn, Mg e Ca.	111
Figura 4.20 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de manganês separado por litologia com destaque para os tipos de contaminantes.....	112
Figura 4.21 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de manganês das amostras de itabiritos separados por contaminante com destaque para compacidade.	113
Figura 4.22 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de manganês das amostras de itabiritos separados por contaminante com destaque para compacidade após reclassificação matemática.	114

Figura 4.23 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00068-AM01. De cima para baixo tem-se os canais de Fe, Mn e Si.....	114
Figura 4.24 – MEV e composição dos sinais EDS para Al, Si e Fe da amostra ABO-FD00069-AM09.....	115
Figura 4.25 – Campo de estabilidade para os sólidos de manganês em equilíbrio com o manganês dissolvido em função do pH e Eh para temperatura de 25°C e pressão de 1atm modificado de Takeno (2005). As linhas pontilhadas representam os limites de estabilidade da água. A área delimitada representa a superfície das 6200 medidas de pH e Eh realizadas por Becking et al. (1960) para águas não poluídas.	117
Figura 4.26 – Teores de Manganês em função da profundidade separados por furo....	118
Figura 4.27 – Gráfico em caixa (Box Plot) para perda ao fogo separados por litologia com destaque para os tipos de contaminantes.	119
Figura 4.28 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de PF para os Itabiritos separados por contaminantes	120
Figura 4.29 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de carbono separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante	120
Figura 4.30 – Gráfico de dispersão para o conteúdo de carbono e CaO. A reta pontilhada representa a razão 1:1	121
Figura 4.31 – Gráfico de dispersão para o conteúdo de carbono e MgO. A reta pontilhada representa a razão 1:1	122
Figura 4.32 – As imagens superiores mostram alguns dos intervalos coletados com elevado magnésio e baixo conteúdo de carbono (itabirito talquífero). A foto inferior os intervalos com elevado cálcio, magnésio e fósforo e baixo conteúdo de carbono (Itabirito fosforoso).....	123
Figura 4.33 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de enxofre separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante	124
Figura 4.34 – Teores de Enxofre em função da profundidade separados por furo	125
Figura 4.35 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de hidroxila separada por litologia com destaque para o tipo de contaminante	127
Figura 4.36 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de hidroxila nos itabiritos separados por contaminante.	128
Figura 4.37 – Gráfico de dispersão para os teores OH ⁻ em função da profundidade. ..	129
Figura 4.38 – Teores de Hidroxila em função da profundidade separados por furo.....	130

- Figura 4.39 – Presença de goethita primária no topo a esquerda e secundária, no topo direito e inferior, nas amostras respectivamente ABO-FD00068-AM11 (IC), ABO-FD00069-AM08 (IGOC) e ABO-FD00068-AM03 (IMN)..... 131
- Figura 4.40 – Gráfico em caixa (Box Plot) para os percentuais de hidroxila e carbonato em relação a perda ao fogo total 132
- Figura 4.41 – Gráfico em caixa (Box Plot) para os percentuais de hidroxila e carbonato em relação a perda ao fogo total para as amostras de Itabirito separadas de acordo com a codificação. 133
- Figura 4.42 – Distribuição do percentual de Hidroxila em relação a perda ao fogo total corrigida, separada por profundidade e furo 134
- Figura 4.43 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de alumina separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante 135
- Figura 4.44 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de alumina para itabiritos separados codificação. 135
- Figura 4.45 – Lamelas de gibssita (?) envolvidas pelo cristal de goethita. Sinal de EDS de cima para baixo para ferro, sílica e alumínio. 136
- Figura 4.46 – Correlação entre a alumina e a goethita para a amostra ABO-FD00068 – AM07. A alumina tende a se acumular na borda do mineral. Sinal de EDS de cima para baixo para ferro, sílica e alumínio. 137
- Figura 4.47 – MEV e composição de sinal para EDS de amostras com outros minerais de alumínio. A imagem de cima é de um itabirito manganésífero da amostra ABO-FD00068-AM09. Imagem abaixo de um itabirito friável da amostra ABO-FD00069-AM02 137
- Figura 4.48 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a fração retida em 6,3mm (g1) separados de acordo com a compactidade. 138
- Figura 4.49 – Histograma do retido em +6,3mm para as amostras friáveis 139
- Figura 4.50 – Histograma do retido em +6,3mm para as amostras compactas 139
- Figura 4.51 – Gráfico em caixa (Box Plot) para densidade previa separada por litologia com destaca para os contaminantes..... 142
- Figura 4.52 – Variações da umidade média de Itabirito Friável em 331 amostras de curto prazo no período de 04 anos consecutivos (2013 a 2017) e pluviometria média para 30 anos de observações (1987 a 2017) para a região de Nova Lima (HidroWeb-,A.N.A, 2019)..... 143
- Figura 4.53 – Gráfico em caixa (Box Plot) para umidade separada por litologia com destaque ao tipo de contaminante. 145
- Figura 4.54 – Gráfico de dispersão da umidade em função da profundidade 145

Figura 4.55 – Umidade em função da profundidade separados por furo	146
Figura 4.56 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a umidade para itabiritos separados de acordo com a codificação	147
Figura 4.57 – Gráfico em caixa (Box Plot) para as densidades prévias e secas separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante	148
Figura 4.58 – Gráfico de dispersão entre a densidade seca e a profundidade	149
Figura 4.59 – Comportamento da densidade seca de acordo com a profundidade	150
Figura 4.60 – Gráfico em caixa (Box Plot) para densidade Seca e teores de ferro e sílica separados de acordo com a compacidade para amostras de itabirito.	151
Figura 4.61 – Gráfico em caixa (Box Plot) para densidade Seca e teores de ferro para as amostras de itabirito separados de acordo com a codificação.	152
Figura 4.62 – Geração de material sobrenadante no picnômetro após a inserção de água na amostra.	155
Figura 4.63 – Dispersão de densidades obtidas em 10 alíquotas de teste mostrando a tendência de sobreestimativa ao se utilizar água durante as medidas. A reta vermelha indica a razão ideal de $y=x$	155
Figura 4.64 – Dispersão de valores de densidades entre dados obtidos por picnometria a água versus picnometria a álcool.	156
Figura 4.65 – Histogramas das diferenças absolutas e relativas entre picnometria a água e álcool utilizando a a água como referência	157
Figura 4.66 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria a álcool e a água.	158
Figura 4.67 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria a álcool e a água.	160
Figura 4.68 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria a álcool e a água comparados com os dados por picnometria a hélio.	161
Figura 4.69 – Gráfico de dispersão entre a densidade obtida pela picnometria a helio x picnometria consolidada. A linha tracejada com espaçamento maior representa a relação 1:1 (x:y)	162
Figura 4.70 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria consolidada com os dados por picnometria a hélio.	163
Figura 4.71 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria consolidada com os dados por picnometria a hélio.	165

- Figura 4.72 – Comportamento da densidade dos grãos (PicR) de acordo com a profundidade. Destaque para a forte semelhança com o teor de ferro global..... 167
- Figura 4.73 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para todas as amostras..... 168
- Figura 4.74 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para as amostras de itabirito. 168
- Figura 4.75 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para as amostras de itabiritos compactos. 169
- Figura 4.76 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para as amostras de itabiritos friáveis. 169
- Figura 4.77 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM01(IMNF), observar a grande dispersão no tamanho dos poros para a amostra e baixa conectividade, o setor norte da imagem apresenta um predomínio de poros em relação ao material sólido. 171
- Figura 4.78 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM02 (IMNF) mostrando igual dispersão no tamanho dos poros e baixa conectividade 172
- Figura 4.79 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM01(IMNF) com poro de 160 μ 172
- Figura 4.80 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM03(IGOF). Atentar ao grande volume de poros intracristalinos. 173
- Figura 4.81 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00069-AM09 (IC) obtido por microtomografia computadorizada. a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D. 177
- Figura 4.82 – Modelos 3D da amostra ABO-FD00069-AM09 (IC) obtido por microtomografia computadorizada, mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra..... 177
- Figura 4.83 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00069-AM10(IC). Presença de poros nas bandas quartzosas..... 178
- Figura 4.84 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00069-AM-9 (IGOC) obtida por Microtomografia computadorizada. a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D. 179
- Figura 4.85 – Modelos 3D da amostra, ABO-FD00069-AM09 (IGOC), mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra obtida por microtomografia computadorizada 179

Figura 4.86 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00069-AM09(IGOC). Presença de poros nas bandas hematíticas e desenvolvimento de porosidade intracristalina	180
Figura 4.87 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00069-AM10 obtida por Microtomografia computadorizada, a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D	181
Figura 4.88 – Modelos 3D, mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra ABO- FD00069-AM10 (IF) obtido por Microtomografia computadorizada.	181
Figura 4.89 – A) Imageamento por MEV. A) ABO-FD00069-AM10 (IF). B) ABO- FD00069-AM03 (IF).....	182
Figura 4.90 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00068-AM09 (IMNF) obtida por Microtomografia computadorizada, a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D.	183
Figura 4.91 – Modelos 3D, mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra ABO- FD00068-AM09 (IMNF) obtido por Microtomografia computadorizada	183
Figura 4.92 – A) Imageamento por MEV. A) ABO-FD00068-AM08 (IGOF). B) ABO- FD00068-AM07 (IGOF). C) ABO-FD00068-AM03 (IGOF), D) ABO-FD00068-AM02 (IMN).....	184
Figura 4.93 – Gráfico em caixa para os valores de porosidade indireta	186
Figura 4.94 – Comportamento da porosidade de acordo com a profundidade	187
Figura 4.95 – Histograma de frequência da saturação nas amostras.....	189
Figura 4.96 – Gráfico em caixa para os valores de saturação (%).....	190
Figura 4.97 – Comportamento da saturação em profundidade	192
Figura 4.98 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação	194
Figura 4.99 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação	194
Figura 4.100 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação	196
Figura 4.101 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação	197

Figura 4.102 – Diagrama de caixa comparando a metodologia de DMNA com a densidade mineral obtida por picnometria através de regressão (Pic_R).	197
Figura 4.103 – Gráfico de dispersão entre a porosidade indireta determinada por DMNA e através da porosidade indireta obtida por regressão (medida)	198
Figura 4.104 – Histogramas de distribuição dos erros em relação as porosidades medidas e através do DMNA.....	199
Figura 4.105 – Gráfico de dispersão entre as diferenças relativas da porosidade por picnometria via regressão com DMNA versus a porosidade indireta	199
Figura 4.106 – Diagrama de caixa comparando as porosidades indiretas obtidas pelas duas metodologias (Pic_R x DMNA) estratificados por codificação.	200
Figura 4.107 – Diagrama de caixa comparando densidade seca inferida pela metodologia de Motta et al. (2016) com a densidade seca medida.	203
Figura 4.108 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade seca medida com a densidade seca inferida por Motta et al. (2016).	203
Figura 4.109 – Diagrama de caixa comparando a densidade seca medida com a densidade seca inferida separadas por código.....	204
Figura 4.110 – Densidade seca medida e inferida separadas por furo e distribuição de acordo com a profundidade.....	205
Figura 4.111 – Diagrama de caixa comparando densidade seca inferida pelas equações de Santos et al. (2017) com a densidade seca medida.	207
Figura 4.112 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade seca medida com as densidade seca inferida por Santos et al. (2017)	207
Figura 4.113 – Diagrama de caixa comparando a densidade seca medida com a densidade seca inferida (Santos et al. 2017) separadas por código.	208
Figura 4.114 – Densidade seca medida e inferida (Santos et al. 2017) separadas por furo e distribuição de acordo com a profundidade	209
Figura 4.115 – Tensão vertical em função da profundida separadas pelos furos	211
Figura 4.116 – Deformação das amostras em função da profundida separadas pelos furos	212
Figura 4.117 – Gráfico de dispersão entre a densidade seca inferida por Santos et al. (2017) com os valores de densidade seca medida após correção pelo alívio de pressão.	213
Figura 4.119 – Gráfico de dispersão entre a porosidade inferida por Motta et al. (2016) com os valores de porosidade indireta obtidas por DMNA.....	216

Figura 4.120 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre porosidade obtida via DMNA com a inferida por Motta et al. (2016).	216
Figura 4.122 – Gráfico de dispersão entre a densidade natural inferida por Motta et al. (2016) com a densidade prévia medida.	219
Figura 4.123 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade prévia com a densidade natural inferida por Motta et al. (2016).....	219
Figura 4.124 – Diagrama de caixa comparando a densidade prévia com a densidade natural inferida segundo a metodologia de Motta et al. (2016).....	220
Figura 4.125 – Densidade prévia e densidade natural inferida por Motta et al. (2016).	221
Figura 4.126 – Gráfico de dispersão entre a densidade seca inferida por Motta et al. (2016) após regressão com a densidade seca medida.	223
Figura 4.127 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade seca com a densidade seca inferida por Motta et al. (2016) corrigida pela regressão.	223
Figura 4.128 – Diagrama de caixa comparando a densidade seca medida com a densidade seca inferida segundo a metodologia de Motta et al. (2016) após a aplicação da equação de regressão.....	224
Figura 4.131 – Diagrama de caixa comparando a porosidade medida indiretamente com a porosidade inferida segundo a metodologia de Motta et al. (2016) após a aplicação da equação de regressão	227
Figura 4.132 – Gráfico de dispersão entre a densidade natural inferida por Motta et al. (2016) após regressão com a densidade prévia.....	228
Figura 4.134 – Diagrama de caixa comparando a densidade prévia com a densidade natural inferida pela metodologia de Motta et al. (2016) após a aplicação da equação de regressão.	230

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 – Sumário da textura, mineralogia e características químicas dos óxidos e oxi-hidróxidos de ferro no manto de intemperismo de Capanema, modificado de Ramainadou (2009).	27
Tabela III.1 – Sumário Amostras considerando a codificação e distribuição nos furos	65
Tabela III.2– Parâmetros de Aquisição utilizados no processo de microCT.....	78
Tabela IV.1 – Tamanho mínimo da amostra (cm) considerando um erro de 5% na medida de densidade relativo a incerteza do volume e o erro associado ao tamanho de 20cm adotado como tamanho padrão.	95
Tabela IV.2 – Principais minerais de manganês. Modificado de Sampaio et al. (2008)	97
Tabela IV.3 Média dos Teores Químicos dos principais elementos separados por litologia.	99
Tabela IV.4 Amostras com baixo conteúdo de carbono e anômalo para CaO, MgO , Mn e P2O5.	122
Tabela IV.5 Número de amostras de acordo com a codificação após reclassificação ..	124
Tabela IV.6 Valores de densidade seca (g/cm ³) para as amostras de Itabirito	152
Tabela IV.7 Valores de densidade seca (g/cm ³) para as amostras de Itabirito.	154
Tabela IV.8 Número de Amostras separadas por codificação com as três técnicas disponíveis Valores de densidade seca (g/cm ³) para as amostras de Itabirito	159
Tabela IV.9 Comparação entre as médias em relação as três técnicas.....	161
Tabela IV.10 Comparação entre as médias das amostras pela picnometria a Helio com a Picnometria Consolidada.....	164
Tabela IV.11 Comparação entre as médias das amostras pela picnometria Consolidado com a Picnometria após a regressão.....	166
Tabela IV.12 Valores de porosidade medido pelas três técnicas (%)	174
Tabela IV.13 Quadro comparativo entre o tamanho do Pixel por MicroCT e o tamanho médio dos poros	175
Tabela IV.14 Saturação separada por Litologia.....	191
Tabela IV.15 Media (%) das composição mineralógica estimada por cálculo normativo Saturação separada por Litologia	195
Tabela IV.16 Densidade prévia e densidade natural inferida por Motta et al. 2016...	220

Tabela IV.17 Densidades secas medidas e inferidas com a metodologia de Motta et al. (2016) antes e após a regressão.....	225
Tabela IV.18 Porosidades medidas e inferidas com a metodologia de Motta et al. (2016) antes e após a regressão.....	227
Tabela IV.19 Densidade prévia e as densidades naturais inferidas com a metodologia de Motta et al. (2016) antes e após a regressão.	230
Tabela V.1 Quadro geral com as medidas de densidade prévia (g/cm^3) separadas por codificação.....	232
Tabela V.2 Quadro geral com as medidas de densidade seca (g/cm^3) separadas por codificação.....	233
Tabela V.3 Quadro geral com as medidas de umidade (%) separadas por codificação	233
Tabela V.4 Quadro geral com as medidas de densidade dos grãos minerais (g/cm^3) separadas por codificação.....	234
Tabela V.5 Quadro geral com as medidas de porosidade (%) separadas por codificação.....	235
Tabela V.6 Quadro geral com os dados obtidos via medição direta e aqueles inferidos pela metodologia de Motta et al. (2016) e o comparativo com os valores de regressão.....	236

RESUMO

No processo de estimativa de recursos minerais a densidade aparente do material rochoso apresenta enorme relevância uma vez que é um fator multiplicador dos volumes modelados. Erros ocasionados por baixo número amostral, baixa confiabilidade na informação e na representatividade deste parâmetro podem ocasionar perdas financeiras expressivas em projetos minerais.

Dificuldades relacionadas à coleta de amostras de densidade aparente para minério de ferro geraram o desenvolvimento da metodologia de determinação indireta da densidade aparente, através do Método do Cálculo Normativo Mineralógico. Nesta metodologia os resultados das análises químicas das amostras são convertidos à composição mineral e por sua vez determina-se a densidade mineralógica absoluta. A aplicação de equações de correlação e premissas relativas à umidade permitem a obtenção da densidade aparente natural.

O uso da metodologia do Cálculo Normativo Mineralógico trouxe ganhos quanto à regionalização da densidade aparente evidenciada pelo aumento da aderência em dados de reconciliação, entretanto a ausência de caracterização detalhada da densidade aparente, densidade mineralógica absoluta e da porosidade em minério de ferro têm limitado a aplicação desta técnica de forma mais ampla.

O presente trabalho caracterizou os parâmetros relativos à densidade aparente de minério de ferro (Itabiritos) e estéreis (Brecha Ferruginosa e Dolomitos) do Quadrilátero Ferrífero e foi efetuada a comparação com a metodologia de determinação indireta por cálculo normativo mineralógico através da coleta de 262 amostras em três furos estratigráfico da mina de Abóboras.

Os ensaios de densidades aparentes naturais foram executados pela técnica de deslocamento de volume. Determinou-se também a densidade mineralógica absoluta via picnometria a gás, picnometria a álcool e picnometria a água. Foram realizadas medidas diretas de porosidade via microtomografia computadorizada e de permoporosimetria pela

lei de Boyle, microscopia eletrônica de varredura, granulometria e análise química das amostras.

Os resultados obtidos permitiram: quantificar os erros associados à medida de densidade aparente natural, o impacto ocasionado pelo desconfinamento das amostras, determinar a melhor técnica de porosimetria para minério de ferro, além de se efetuar um modelo de evolução química dos depósitos de minério ferro e da porosidade.

Este conjunto de informações indicou a presença de desvios na metodologia de determinação indireta de densidade aparente via cálculo normativo mineralógico, entretanto não desabonaram o uso da técnica.

ABSTRACT

During the mineral resources estimation process the apparent density of the rock material is of great relevance because it is a multiplier factor of the modeled volumes. Mistakes caused by low numbers of samples, low reliability of information and the representativeness of this parameter can cause significant financial losses in the mineral projects.

Difficulties related to the collect of bulk density samples for iron ore led to the development of the indirect bulk density determination methodology through the Mineralogical Normative Calculation Method. In this methodology the chemistry of the samples is converted to mineral composition and in turn the absolute mineralogical density is determined. The application of correlation equations and assumptions related to humidity allows to obtain the natural apparent density.

The use of the Mineralogical Normative Calculation methodology has brought gains regarding the apparent density regionalization evidenced by the increased adherence in reconciliation data, however the absence of detailed characterization of the apparent density, absolute mineralogical density and iron ore porosity has limited the application. this technique more broadly.

The present work characterized the parameters concerning the apparent density of iron ore (Itabirites) and waste (Ferrous Breccia and Dolomites) of the Iron Quadrangle and compared it with the indirect determination methodology by normative mineralogical calculation through the collection of 262 samples, in three drilling stratigraphic holes in Aboboras mine.

The natural apparent density tests were performed by the volume displacement technique. Absolute mineralogical density was also determined by Helium picnometry, alcohol picnometry and water picnometry, direct measurements of porosity by computerized microtomography and Boyle's law, electron microscopy, distribution of the particle size and chemistry of samples.

The obtained results allowed to quantify the errors associated with the measurement of natural bulk density, the impact caused by the expansion of the samples and the best porosimetry for iron ore. A model of chemical evolution of iron ore deposits and a model of porosity was achieved.

This set of information indicated the presence of bias in the methodology of indirect bulk density determination through normative mineralogical calculation, however, they did not neglect the use of the technique.

1 INTRODUÇÃO

A conversão de recurso mineral para reserva é de fundamental importância para a viabilidade de um projeto mineiro uma vez que erros na quantificação dos recursos podem ocasionar perdas financeiras expressivas. De acordo com Lipton (1997) a declaração de recursos é formada pela massa e o teor de um depósito, sendo a massa o produto do volume mineralizado pela densidade aparente seca.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos na tentativa de mitigar os erros associados a declaração de recursos, Abzalov (2016) cita que trabalhos de melhorias na determinação do recurso mineral tem se concentrado na estimativa do teor e na quantificação dos volumes mineralizados, entretanto poucos trabalhos têm sido desenvolvidos para a melhoria da obtenção de dados de densidades aparentes. A densidade aparente é um fator multiplicador e devido a isso erros na sua quantificação podem gerar erros expressivos nas massas mineralizadas.

Dificuldades na coleta de amostras, sobretudo de material friável, que cobrem todo o perfil mineralizado de formações ferríferas, fazem com que seja aplicada a média da densidade em modelos geológicos. As aplicações das médias por tipo litológico não permitem a representação espacial da variabilidade da densidade aumentando erros de planejamento de lavra, apontamento e reconciliação em curtos espaços de tempos. Metodologias tais como a determinação de densidade através de parâmetros geofísicos tem mostrado potencial de aplicabilidade.

Motta et al. (2016), baseando-se nas estimativas granuloquímicas dos modelos de blocos aplicaram uma metodologia de determinação indireta através de equações de regressão e cálculo normativo mineralógico (CNM) para duas minas do Quadrilátero Ferrífero. Os autores apontaram redução do viés da reconciliação de massa (massa produção-massa estimada / massa produção em porcentagem) para o período de quatro anos, entre 2011 a 2014, de -13,4% para -6,5% para mina 1 e de -4,8% para -2,8% para a mina 2, quando comparados os mesmos modelos aplicando-se a densidade média e a densidade normativa, respectivamente. A metodologia desenvolvida trata-se de uma técnica

pioneira com grande potencial de aplicabilidade, entretanto parte de premissas sem comprovações empíricas acerca da porosidade e da umidade fazendo com que validações com outros métodos de medidas diretas tornem-se necessárias.

1.1 Relevância do tema

A técnica de determinação indireta de densidade aparente, tem sido aplicada para alguns modelos de recursos da Vale S.A., com ganhos quanto a regionalização e melhoria nos valores de reconciliação.

Apesar do ganho com o método, melhorias podem ser feitas e viabilizar a aplicação da técnica de forma ampla. Uma das possibilidades de melhoria refere-se à determinação da porosidade através de caracterização laboratorial para confirmações dos valores medidos com dados obtidos pelo CNM. Outro ponto refere-se ao próprio cálculo normativo, o qual foi desenvolvido para a fácies óxido mas pode ser aprimorado com caracterizações mineralógicas diretas da formação ferrífera que contém paragênese de hidróxidos de ferro, óxidos / hidróxidos de manganês. Para Formações Ferríferas anfibolíticas e carbonáticas não alteradas é necessário desenvolver um outro algoritmo baseado em novas caracterizações mineralógicas diretas de amostras.

A melhoria da técnica permitirá a geração de modelos de recursos mais refinados e precisos. A definição de valores de porosidade mais assertivos poderá contribuir também, além da declaração de recursos em parâmetros de controle, para a hidrogeologia e geotecnia.

1.2 Objetivos

A presente dissertação busca validar a técnica definida por Motta et al. (2016) através da realização de ensaios de campo e laboratoriais. Dessa forma busca-se como objetivo primário:

- A compreensão do comportamento da formação ferrífera quanto a densidade natural, a densidade seca, a densidade dos grãos, a porosidade, a umidade e saturação no perfil mineralizado e verificar as variações desses parâmetros em relação a metodologia de determinação de densidade com base no cálculo normativo.

E como objetivos secundários tem-se:

- Definir o limite superior para porosidade em Itabiritos;
- Verificar formas de aprimoramento do cálculo normativo mineralógico para os itabiritos com teores elevados de manganês e ferri-hidróxidos;
- Comparação entre diferentes métodos de medida de densidade e porosidade e a sua aplicabilidade para formações ferríferas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As Formações Ferríferas Bandadas

Não existe um consenso na literatura quanto ao nome para as rochas com elevado conteúdo em ferro. Vários nomes têm sido aplicados, em função dessas rochas ocorrerem globalmente e por terem sido descritas com alto grau de independência, nomes tais como taconito (Estados Unidos), jaspilito (Australia e Brasil), itabirito (Brasil), *ironstone* (África do Sul), tem sido utilizado localmente para representar rochas com elevado conteúdo em ferro.

Conforme explicado por Trendall e Morris (1983), o termo formação ferrífera se origina da contração de formação ferrífera bandada usada inicialmente por Van Hise e Leith (1911 apud Trendall e Morris (1983)), entretanto a definição formal somente foi realizada por James (1954) que definiu as formações ferríferas como sedimentos químicos, tipicamente apresentando bandas finas ou laminados, contendo 15% ou mais de ferro de origem sedimentar.

Gross (1959) realiza uma distinção entre as rochas portadoras em ferro separando-as em dois grupos: *Ironstones* e Formações Ferríferas. *Ironstones*, são comumente compostas por níveis oolíticos de chamosita $[(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8]$, siderita (FeCO_3) e goethita $[\alpha\text{FeO}(\text{OH})]$ com apreciáveis conteúdos de argila e constituintes detríticos. Já as Formações Ferríferas, que foram consolidadas na literatura pelo autor, ampliando a definição inicial de James (1954), como sendo representadas por toda camada estratigráfica, bandada, ou laminada, contendo 15% ou mais de ferro, em que os minerais de ferro são comumente interbandados por quartzo, chert, ou carbonatos e as estruturas bandadas estão em conformidade com as estruturas acamadadas das rochas sedimentares, vulcânicas ou metassedimentos adjacentes.

Kimberley (1989) cita que os esquemas de classificação e nomenclatura para formação ferrífera são diversos, existindo 8 alternativas de classificação para formações ferríferas sem chert e 29 formas de classificação para as formações ferríferas com chert.

Algumas das classificações para formações ferríferas ao longo do tempo não se tornaram usuais e as mais comuns se baseiam nas fácies geológica em função da mineralogia (James, 1954 e James, 1966), no tipo de ambiente deposicional (Gross, 1959; Gross, 1965; Gross, 1980) e no período geológico de deposição e textural (Gutzmer e Beukes, 2009)

Em estudo realizado nas formações ferríferas do Lago Superior, James (1954) e posteriormente James (1966) separam as formações ferríferas em quatro fácies principais: carbonato, óxido, silicato e sulfeto. O autor considera que o baixo grau de metamorfismo imposto nessas rochas permite que a química global dessas reflita certos aspectos da química dos ambientes deposicionais, onde o maior controle para a deposição das fácies óxido, carbonato e sulfeto, estariam relacionadas ao potencial de oxidação do ambiente.

A fácies óxido é representada por dois tipos principais, uma caracterizada pela presença de magnetita e a outra pela presença de hematita. Ambos os minerais podem ser de origem primária. O tipo magnetítico é caracterizado pela intercalação de bandas de magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) com chert, carbonato ou silicato de ferro, ou a combinação dos três tipos. A associação mineralógica indica condições de fraca oxidação para moderada condição redutora. As rochas bandadas consistem de hematita cristalina intercamadas com chert ou jaspe. O ambiente de deposição possui elevada oxidação, próximo à costa (James, 1966).

A fácies carbonato consiste de níveis de carbonatos de ferro com predomínio de ankerita ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) e siderita (FeCO_3) intercalados a chert. O ambiente de deposição da fácies carbonato está associada a um ambiente em que a concentração de oxigênio foi suficientemente elevada para destruir a maior parte da matéria orgânica, mas não tão elevada para permitir a formação de complexos férricos (James, 1966).

A fácies silicato contém um ou mais silicato hidratado de ferro, James (1966) descreve para essa fácies os minerais greenalita [$\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], minesotaita [$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], stilpnomelano $[\sim\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_8(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{OH})_{27} \cdot 2-4\text{H}_2\text{O}]$ e clorita [$(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6$]. Essa fácies pode se apresentar tanto

granular quanto não granular ou finamente laminada e sendo comum a associação desses minerais com carbonatos ou magnetita, sugerindo um ambiente fracamente oxidante para fracamente redutor (James, 1966). Konhauser et al. (2017) cita que essa fácies é de grande complexidade e depende exclusivamente do grau de metamorfismo submetido a rocha. Os minerais descritos inicialmente por James (1966) são estáveis na fácies de metamorfismo xisto verde ou abaixo, podendo ainda serem encontrados os minerais ripidolita $[(Mg,Fe)_9Al_6Si_5O_{20}(OH)_{16}]$, riebeckita $[Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2]$ e ferrianita $[KFe^{2+}_3((Fe^{3+},Al)Si_3O_{10})(OH)_2]$. Em fácies metamórficas de temperatura e metamorfismo mais elevados os minerais tendem a se converter em cummingtonita $[(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2]$, grunierita $[Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2]$, actinolita $[Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2]$, hornblenda $[(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5Si_6(Si,Al)_2O_{22}(OH)_2]$, piroxênios, granadas e fayalita (Fe_2SiO_4).

As fácies sulfetos são representadas por um folhelho negro em que a pirita representa acima de 40% com níveis enriquecidos em carbonatos de ferro, o conteúdo de carbono livre dessas rochas fica entre 5 a 15% indicando condições ultra estagnantes e os minerais de ferro principais são pirita (FeS_2) e a pirrotita ($Fe_{1-x}S$), (James, 1966). A elevada concentração de sulfeto e subsequente formação de pirita necessita de limitação de ferro e devido a isso é sugerido que essa fácies não seja considerada como representante das formações ferríferas (Berner, 1984; Poulton e Canfield, 2011 e Bekker et al., 2010 *apud* Konhauser et al. 2017).

Baseando-se nas características das bacias deposicionais e no tipo de rochas associadas, nas dimensões da formação ferrífera e nas associações litológicas Gross (1959), Gross (1965), Gross (1980) e Gross (1983) separam as formações ferríferas em dois grandes grupos: Algoma e Lago Superior.

As formações ferríferas do tipo Algoma são relativamente pequenas, associadas a assembleias de rochas de origem vulcânicas e grauvacas de idades arqueanas e com ambientes deposicionais ao longo de arcos vulcânicos, zonas de rifts e em sistemas de falhas e fraturas e em ambiente marinho profundo, possuem extensões laterais típicas com menos de 10 km, com espessuras na faixa de 10 m a 100 m (Gross, 1980).

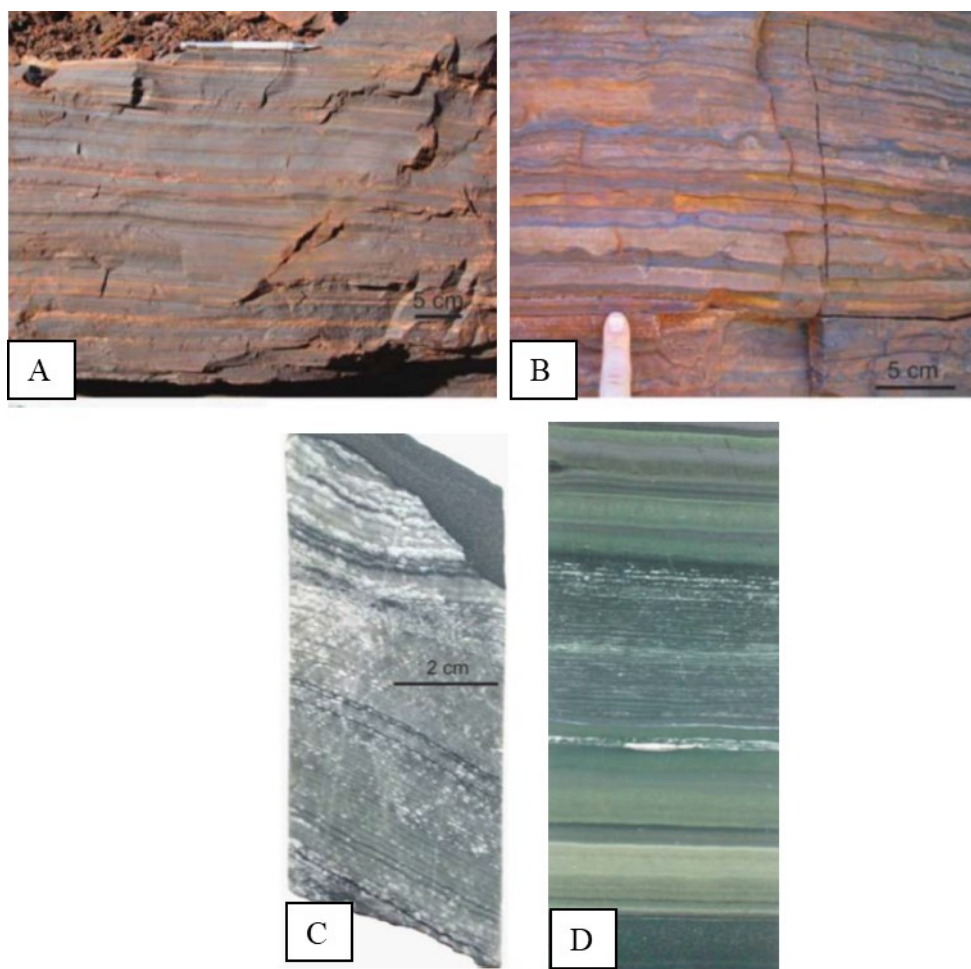


Figura 2.1 – Amostras das diferentes fácies de formação ferrífera. A e B representam amostras da fácies óxidos, os principais minerais de ferro são hematita e magnetita. C amostra das fácies carbonato, onde o ferro encontra-se na forma predominante de ankerita D amostra da fácies silicato sendo o stilpnomelano o mineral predominante de ferro (Bekker, 2010)

As formações ferríferas do tipo lago superior, são associadas a rochas de idade paleoproterozóicas que apresentam maiores dimensões e relacionam-se a rochas sedimentares tais como quartzito, dolomito e folhelho. Diversas formações ferríferas assim classificadas foram relatadas como se estendendo por mais de 105 km² (Trendall e Blockley, 1970 e Beukes, 1973 *apud* Harnmeijer, 2003). A deposição ocorreu em condições marinhas relativamente rasas sob mares transgressivos (Trendall, 1968; Beukes, 1983; Simonson, 1985; Simonson e Hassler, 1996 *apud* Harnmeijer, 2003) e talvez nas plataformas continentais das margens tectônicas passivas (Gross, 1965).

Gutzmer e Beukes (2009) passam a chamar as formações ferríferas como formações ferríferas bandadas e as definem como sendo rochas sedimentares químicas, finamente bandadas com interlaminações de quartzo (chert) e minerais de ferro, com o conteúdo de ferro representando 30% da massa. Consideram que essas formações ferríferas bandadas encontram-se restritas e bem definidas no intervalo de tempo do Pré-cambriano, sendo praticamente ausentes nos registros geológicos do Fanerozóico, ampliam a classificação das formações ferríferas proposta por inicialmente por Gross (1959) em quatro tipos principais: Algoma, Hamersley-Transvaal, Formações ferríferas granulares e Rapitan. A figura 2.2 mostra a distribuição desses grupos de acordo com o tempo e a abundância relativa e a figura 2.3 a distribuição das formações ferríferas ao redor do mundo de acordo com a idade.

O tipo Algoma está difundido nos greenstone belts arqueanos em rochas com até 2,75 Ga. Muitos exemplos são conhecidos em muitos núcleos cratônicos. O tipo Algoma é relativamente restrito e sempre se encontra em associação próxima a rochas vulcânicas máficas (Gutzmer e Beukes, 2009).

O tipo Hamersley-Transvaal possui grande espessura e extensa continuidade lateral, encontra-se essencialmente restrito entre 2,0 Ga a 2,75 Ga. Representam de forma predominante os maiores depósitos de formações ferríferas bandadas conhecidos, os depósitos apresentam no topo da sequência argilas finamente laminadas, indicando deposição abaixo da quebra de ondas e em extensas plataformas marinhas continentais desenvolvidas nos primeiros grandes crátons estáveis. As rochas desse tipo não aparentam relação com vulcanismo penecontemporâneo e são exemplos típicos as rochas do grupo Hamersley (Austrália) e o supergrupo Transvaal da África do Sul (Gutzmer e Beukes, 2009).

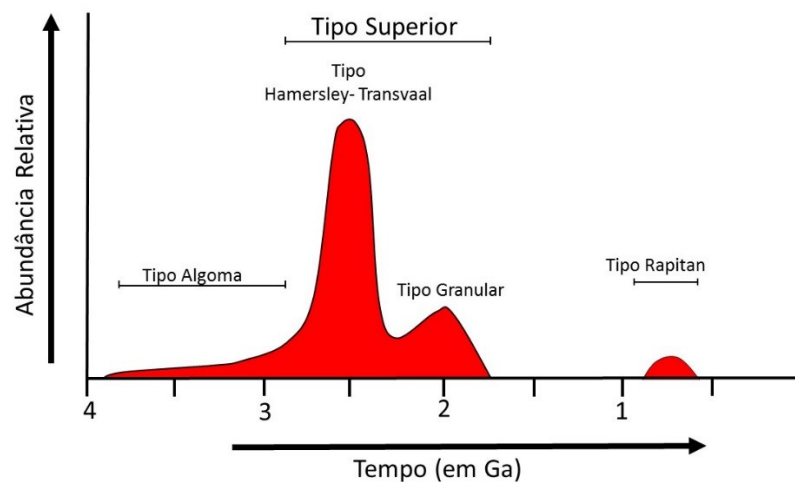


Figura 2.2 – Distribuição das formações ferríferas de acordo com a época de deposição e abundância relativa conforme Gutzmer e Beukes (2009).

O tipo Formação Ferrífera granular é relacionado ao tipo Hamersley-Transvaal, entretanto é um pouco mais novo (1,8 a 2,1 Ga), possui menor extensão lateral e foi depositada acima da base de quebra de ondas. Apresentam bandamento grosseiro e são compostas por pacotes granulares e oolíticos, os exemplos típicos são encontrados no Lago Superior no Canadá (Gutzmer e Beukes, 2009).

As formações ferríferas tipo Rapitan são rochas do Neoproterozóico (0,8 a 0,6 Ga) caracterizadas pela sua associação típica com sedimentos glaciomarinho. Acredita-se que tenham sido depositados imediatamente após o evento denominado de *Snowball Earth* de acordo com o conceito desenvolvido por Hoffman et al. (1998). As ocorrências desse tipo incluem o grupo Rapitan (Canadá), o subgrupo Yudnamutara (Austrália), a formação Chuos (Namíbia) e o grupo Jacadigo (Brasil) (Gutzmer e Beukes, 2009).

Segundo Harnmeijer (2003) as formações ferríferas são indiscutivelmente tipos mais controversos de depósitos geológicos conhecidos. Com grande quantidade de trabalho de campo, colóquios e publicações, poucos fenômenos em toda a ciência fornecem uma diversidade tão grande de modelos hipotéticos para explicar sua ocorrência. Para as formações ferríferas pré-cambrianas modelos baseados em processos fotoquímicos (Cairns-Smith, 1978; Bacterman et al., 1983 e Cockell, 2001), biológicos (Towe, 1983; e Klein e Beukes, 1992; Walter et al., 1983 e Konhauser et al., 2002) e origem tectônica

tem sido utilizados para explicar a gênese das formações ferríferas.

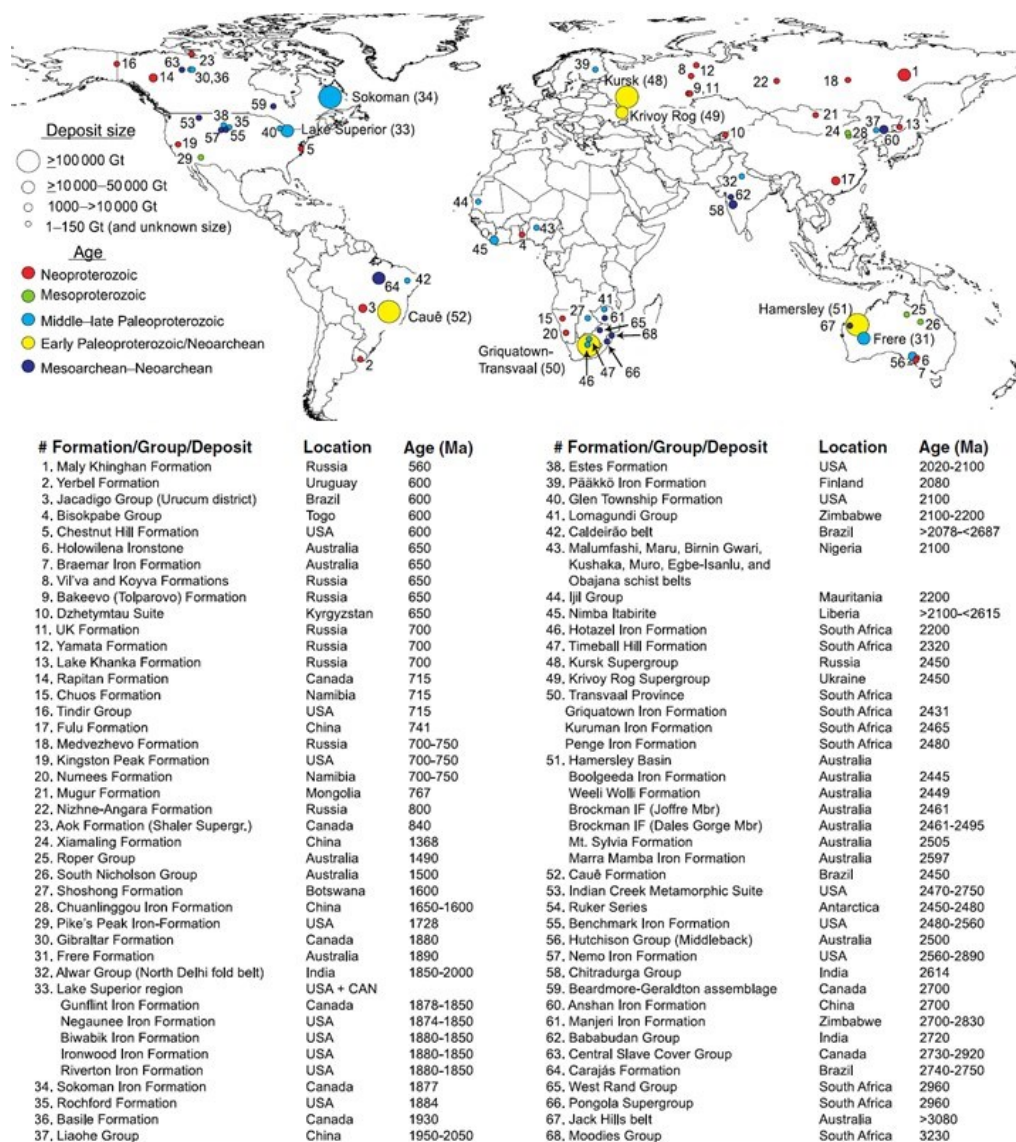


Figura 2.3 – As formações ferríferas no mundo e idade de deposição (modificado de Bekker et al., 2010).

2.2 As Formações Ferríferas Bandadas do Quadrilátero Ferrífero

As Formações Ferríferas Bandadas do Quadrilátero Ferrífero encontram-se inseridas no Grupo Nova Lima, Supergrupo Rio Das Velhas e na Formação Cauê do Grupo Itabira no Supergrupo Minas (Dorr, 1969). Baseando-se na idade, nas demais rochas associadas as formações ferríferas e no tipo de depósitos, as Formações Ferríferas do grupo Nova Lima são tipo Algoma e as do Grupo Itabira do tipo Hamersley-Transvaal. Do ponto de vista

de mineralizações em ferro a Formação Ferrífera no Grupo Nova Lima não possui importância econômica, os depósitos de ferro econômicos encontram-se concentrados predominantemente na Formação Cauê.

De acordo com Dorr (1969) na Formação Cauê, as Formações Ferríferas são representadas por três tipos: Itabiritos quartzosos, itabiritos dolomíticos e itabirito anfibolítico (figura 2.4). O termo Itabirito foi inicialmente utilizado por Eschewege (1883 *apud* Rosière e Chemale Jr., 2000), Dorr (1969) considera os itabiritos quartzosos como uma Formação Ferrífera da fácies óxido em que as bandas originais de chert ou jaspe foram recristalizadas em quartzo granular e o ferro encontra-se na forma de hematita, magnetita ou martita (hematita com pseudomorfo de magnetita) onde esse elemento representa no mínimo 25% em peso da rocha. Rosière e Chemale Jr (2000) citam que a magnetita encontra-se na forma de kenomagnetita, uma espécie de magnetita com deficiência em FeO.

Os itabiritos dolomíticos são constituídos predominantemente por bandas de ferro-dolomita $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3)_2]$, quartzo e óxidos de ferro (hematita, kenomagnetita e martita) podendo apresentar calcita (CaCO_3), clorita $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}^{10}(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6]$ e anfibólios (Rosière e Chemale Jr., 2000). Spier (2008) detecta também a presença de siderita ($\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$) e Mendes (2015) a existência de ankerita $[\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2]$. Junia et al. (2018) em estudo de caracterização para a Mina de Jangada, mostram que dolomita e calcita são os carbonatos principais nesta rocha.

Itabiritos anfibolíticos representam a fácies silicato, entretanto em função do metamorfismo impostos nessas rochas os minerais clássicos de James (1966) não são encontrados no Quadrilátero Ferrífero. Nos itabiritos anfibolitos encontram-se presentes os anfibólios grunerita, cummingtonita, tremolita, actinolita, óxidos de ferro (hematita, kenomagnetita, martita maghemita), quartzo e menos comumente calcita, talco, ferro-dolomita, biotita $[\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2]$, aegirina ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$), Mg-riebeckita $[(\text{Na}_2)\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$, kupferita $[(\text{Mg}_2)(\text{Mg}_5)(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$ e sulfetos (Rosière e Chemale Jr., 2000).

O termo Itabirito é difundido na literatura internacional e tem sido utilizado como sinônimo para Formações Ferríferas Bandadas metamorfizadas.

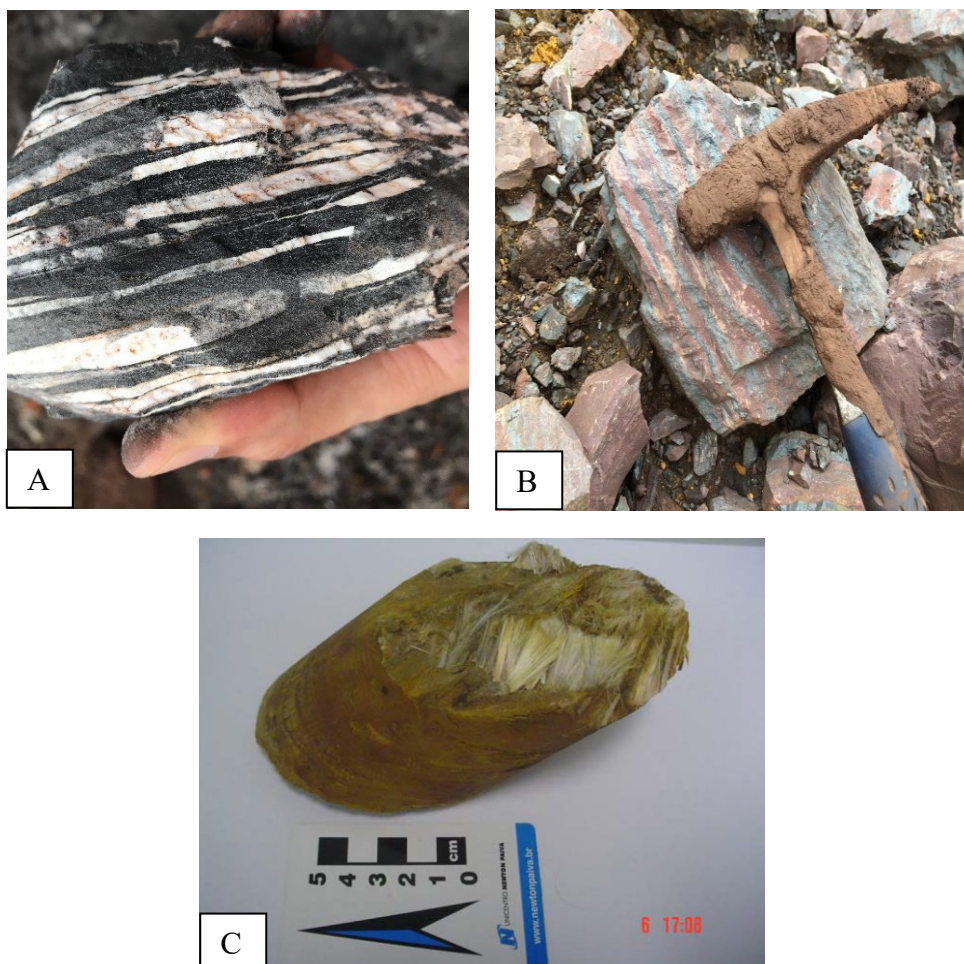


Figura 2.4 – A- amostra de itabirito quartzoso da Mina de Alegria (Miyashita, 2018). B - itabirito dolomítico da Mina de Capão Xavier (Miyashita, 2018). C- itabirito anfíbolítico da Mina de Alegria (Rocha, 2008).

Os Itabiritos quartzosos, dolomíticos e anfíbolíticos quando não alterados apresentam teores de ferro, entre 35% a 38%, entretanto essas rochas são hospedeiras de minérios de ferro de elevado teor. Não somente os itabiritos, mas todas as formações ferríferas a nível mundial apresentam corpos de minério de ferro de elevado teor. Vários modelos têm sido desenvolvidos para explicar essa origem, Morris (1985) cita que esses modelos podem ser separados em 3 grandes grupos: os singenéticos, os supergênicos e os modelos hipogênicos.

Nos modelos singenéticos aceita-se que durante o processo de deposição ocorre o enriquecimento natural de algumas porções das formações ferríferas as quais posteriormente podem ter a concentração elevada em função de processos supergênicos, metamórficos ou atividade ígnea (Morris, 1985).

De acordo com Lascelles (2012) o modelo de enriquecimento supergênico foi desenvolvido inicialmente por Leith (1903) para os depósitos de minério de ferro de Mesabi na América do Norte. Os modelos supergênicos são relacionados a superfícies erosivas atuais e passadas, onde fluidos superficiais (água pluvial) são responsáveis pelo enriquecimento da formação ferrífera. Morris (1985) o subdivide em tipos de concentração residual, por enriquecimento e por enriquecimento com soterramento e metamorfismo. No tipo de concentração residual os minerais de ganga, sobretudo a sílica, são lixiviados com oxidação e hidratação dos minerais de ferro primário. Nos modelos supergênicos por enriquecimento a ganga é removida com substituição parcial ou total dos constituintes por minério de ferro com oxidação dos minerais primários de ferro. Para os tipos de enriquecimento com soterramento e metamorfismo, aceita-se que o enriquecimento por supergênese aconteceu em um passado remoto onde as formações ferríferas se encontravam expostas, ocorrendo então soterramento por espessos pacotes sedimentares seguido por metamorfismo, gerando recristalização dos óxidos de ferro.

Os modelos hipogênicos são modelos de maior complexidade onde o aumento da temperatura e a da pressão durante o metamorfismo e fluidos oriundos nesse processo ou através da intrusão de corpos ígneos seriam responsáveis pelo enriquecimento das formações ferríferas. São subdivididos em concentração residual e por enriquecimento. No processo por concentração residual a ganga é removida por fluido aquecido ou através recirculação da água meteórica por convecção tanto através do metamorfismo ou pela intrusão de corpos ígneos. No processo de enriquecimento os fluidos gerados no metamorfismo transportariam ferro em solução que substituiriam os minerais de ganga por óxido de ferro.

Os minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero são separados de acordo com o teor ferro,

o percentual de contaminantes e a compactidade. Relativamente aos teores de ferro o minério pode ser segmentado em minérios de alto teor, intermediários e pobres. Minérios com teor de ferro acima de 62%, são classificados como alto teor e recebem normalmente a nomenclatura de hematítico. Rochas com teores de ferro abaixo de 62% e superior a 45% são classificados como minérios intermediários e recebem o nome de itabiritos ricos. Teores de ferro entre 45% e 20% representam minérios pobres e são denominadas de itabiritos. Rochas com conteúdo de ferro abaixo de 20% são consideradas como subeconômicas e recebem a nomenclatura de quartzito ferruginoso. A classificação de acordo com o conteúdo de contaminantes depende da capacidade de processamento da planta de beneficiamento, mas normalmente são separados de acordo com o conteúdo em Al_2O_3 , Mn, CaO, MgO e Perda ao Fogo. Apesar do fósforo ser um importante contaminante para siderurgia nota-se que corpos com fósforo elevado são restritos ou associados à cangas ferruginosas. A grosso modo aceita-se como 3,0% o limite de contaminante para alumina para definir os tipos aluminosos, 1% de Mn para os tipos manganésiferos, 1% de óxidos de cálcio e magnésio para os tipos dolomíticos e em 5% de Perda ao Fogo para os minérios goethíticos desde que cálcio e magnésio sejam abaixo de 1%. Em relação ao grau de compactidade as formações ferríferas são separadas em rochas compactas e rochas friáveis.

Os modelos atuais para o Quadrilátero Ferrífero são modelos mistos entre processos de enriquecimento hipogênico com aqueles de enriquecimento supergênico. Dorr (1964) considera que os corpos de itabiritos friáveis ricos e de hematítico friável seriam oriundos de processos supergênicos por concentração residual. Nesse processo ocorreria a remoção da sílica dos itabiritos compactos e, como consequência, haveria aumento da friabilidade. O avanço do processo de lixiviação ocasionaria oxidação e hidratação da magnetita e hidratação da hematita dando origem a goethita e enriquecimento secundário através da precipitação de limonita em poros formados pela lixiviação do quartzo. Para os minérios de elevado teor (66%) compactos com baixo teor de perda ao fogo (< 1,5%) Dorr (1964) afirma que os mesmos não poderiam ser formados por processos supergênicos aceitando que a única origem possível é através de processos hipogênicos.

Rosière e Chemale Jr. (2000) citam que os minérios no Quadrilátero Ferrífero podem ser

separados de acordo com a influência tectônica em três tipos principais : Não tectônicos enriquecidos por processos hipogênicos ou supergênicos sendo os corpos mineralizados concordantes ao bandamento da formação ferrífera sem que estruturas tectônicas tenham atuado como condicionante para a geração; Sin-tectônicos que são gerados exclusivamente por processos hipogênico e com claro condicionamento genético à estrutura tectônica; e os Pós-tectônicos de origem supergênica onde a estruturação é um auxiliar à mineralização pela facilitação da percolação de fluidos superficiais mas não condicionamento genético. Segundo esses autores os grandes corpos mineralizados somente seriam formados pela junção de dois ou três fatores.

Beukes et al. (2003) considera os corpos de alto teor originados de minérios hipogênicos com enriquecimento posterior por processos supergênicos, sendo os corpos de hematítico compacto associado a alterações hidrotermais. Os itabiritos dolomíticos foram formados pela substituição de da sílica por carbonatos.

Ribeiro (2003) considera os processos supergênicos como responsáveis pelo enriquecimento dos itabiritos e dos hematítos friáveis. O autor considera que no processo de migração do itabirito (quartzoso ou dolomítico) para o hematítito friável envolve a lixiviação quase total do quartzo ou carbonato com a redução do volume de rocha original da ordem de 30% a 40%, mostrando que durante o processo de lixiviação e devido a remoção da ganga ocorre o colapso do bandamento com a geração de *kink bands*. Ribeiro (2003) considera a solubilidade da sílica a 25°C em 11 ppm (Rimstidh, 1997 *apud* Ribeiro, 2003) e demonstra que com uma pluviometria de 800 mm e uma taxa de infiltração de 70% é possível que ocorra uma solubilização de 5 toneladas de sílica por ano em uma área de 1km² da formação ferrífera.

Spier (2005) através de dados químicos, mineralógicos e evidências de campo confirma a origem supergênica para corpos friáveis, entretanto cita que os protólitos em algumas minas, tal como Águas Claras e Capão Xavier, estão relacionados com itabiritos dolomíticos oriundos de processos hipogênicos, apesar do itabirito quartzoso compacto também poder gerar corpos friáveis, entretanto com menor potencial da zona mineralizada. O autor considera que não é clara a origem dos minérios de alto teor

compacto, entretanto a origem hipogênica é mais aceitável para esses corpos.

Através de datação pelo método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de minerais de manganês presentes no itabirito manganífero para as minas do Sapecado e Andaime, Spier (2005) define que a idade do intemperismo ocorreu entre $61,5 \pm 1,2$ Ma a $14,2 \pm 0,18$ Ma com pico de precipitação do manganês entre 51 a 41 Ma.

Rosière et al. (2008) cita que os corpos de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero são resultantes da combinação de processos hipogênicos com processos supergênicos. Os processos hipogênicos ocorreram em três estágios. No primeiro estágio fluidos metamórficos lixiviaram SiO_2 e carbonatos com mobilização do ferro gerando corpos de magnetita maciços, veios de óxido de ferro e corpos de itabiritos ricos em ferro. Durante o segundo estágio, fluidos de baixa temperatura e baixa salinidade causaram a oxidação da magnetita e de dolomitas ricas em ferro em hematita, esses dois estágios ocorrem entre 2,1 a 2,0 bilhões de anos. No último estágio hipogênico, a época de ocorrência não é bem definida mas deve ter ocorrido entre 2,1 a 0,6 bilhões, fluidos hidrotermais de alta salinidade geram a cristalização de hematita tabular e de especularita sobrepondo a trama granular preexistente. Os processos supergênicos por enriquecimento residual ocorrem recentemente do ponto de vista geológico, entre 23 a 2,5 milhões de anos, gerando corpos mineralizados do tipo friável, nesse processo ocorre a oxidação da magnetita em kenomagnetita e martita. Os maiores corpos supergênicos encontram-se ao redor de zonas compactas mineralizadas de alto teor relacionadas a itabiritos dolomíticos, indicando a atuação dos processos supergênicos e hipogênicos na geração dos grandes corpos. Corpos puramente supergênicos são de pequenas extensões e de baixa profundidade.

2.3 Determinações de Densidade em Itabiritos

A densidade (ρ) é relação entre a massa de um corpo (m) sobre uma dada unidade de volume definido (v), conforme a equação 2.1.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2.1)$$

Apesar de se tratar de dois conceitos compreendidos pela humanidade há pelo menos 10 mil anos, deve-se a Vitruvius em seu trabalho *De Architectura* a citação de que primeira ideia relativa a densidade, ou mais corretamente a hidrodinâmica, remontam a Arquimedes (287 – 212 AC). Vitruvius cita que (Mach, 1960 apud Assis, 2008) :

“Embora Arquimedes tenha descoberto muitas coisas curiosas que demonstram grande inteligência, aquela que vou mencionar é a mais extraordinária. Quando obtive o poder real em Siracusa, Hiero mandou, devido a afortunada mudança em sua situação, que uma coroa votiva de ouro fosse colocada em um certo templo para os deuses imortais, que fosse feita de grande valor, e designou para este fim um peso apropriado do metal para o fabricante. Este, em tempo devido, apresentou o trabalho ao rei, lindamente forjado; e o peso parecia corresponder com aquele do ouro que havia sido designado para isto. Mas ao circular um rumor de que parte do ouro havia sido retirada, e que a quantidade que faltava havia sido completada com prata, Hiero ficou indignado com a fraude e, sem saber o método pelo qual o roubo poderia ser detectado, solicitou que Arquimedes dessa sua atenção ao problema. Encarregado deste assunto, ele foi por acaso a um banho, e ao entrar na banheira percebeu que na mesma proporção em que seu corpo afundava, saía água do recipiente. De onde, compreendendo o método a ser adotado para a solução da proposição, ele o perseguiu persistentemente no mesmo instante, saiu alegre do banho e, retornando nú para casa, gritou em voz alta que havia encontrado o que estava procurando, pois continuou exclamando, em grego, εὐρηκα, εὐρηκα [eureka, eureka](encontrei, encontrei!)”

Chodros (2010) comenta que a atribuição de obras a Arquimedes é uma questão de difícil garantia histórica. Suas obras foram preservadas principalmente através do latim e versões greco-latinas manuscritas e impressas do décimo terceiro ao décimo sétimo séculos. Heath (1912 *apud* Assis, 2008) relata que a solução do problema relatado por Vitruvius encontra-se no trabalho de Arquimedes denominado de “Sobre Corpos Flutuantes” onde a ideia de densidade é presente nas proposições 04 a 07 do primeiro postulado.

Lipton (1997) cita que a densidade pode ser expressa em várias formas, sendo as mais comuns, quando se trata de rocha, as seguintes:

- Peso específico (adimensional): Representação de densidade relativa. É determinada em função da razão entre a densidade do material com a densidade da água a 4°C (1.00 g/cm³);
- Densidade Aparente *In Situ* ou densidade natural (g/cm³): a densidade do material com o seu conteúdo de água natural;
- Densidade Aparente Seca (g/cm³): densidade do material em que todo o conteúdo de água foi eliminado dos poros;
- Densidade Absoluta dos Grãos (g/cm³): densidade dos sólidos que formam a rocha e o volume específico a eles associados, sem considerar a existência de poros e a presença de água livre.

A densidade aparente pode ser determinada diretamente através dos métodos convencionais tais como : paquímetro, deslocamento de volume, preenchimento por areia (preenchimento de volume), e por métodos indiretos tais como a perfilação geofísica e a densidade por cálculo normativo mineralógico.

2.3.1 Métodos convencionais de medidas diretas de densidade

No método de paquímetro necessita-se de um intervalo de sondagem de boa integridade. A densidade nesse método é determinada através da relação massa e volume o qual é obtido algebricamente. Através de um par de paquímetros determina-se várias medidas de diâmetro e obtém-se a média desses valores, o volume então é determinado pela equação volumétrica do cilindro considerando o diâmetro médio e o comprimento do testemunho, a massa é obtida através de balança de precisão.

Na metodologia de deslocamento de volume Lipton (1997) cita a existência de 06 variações no método as quais ocorrem em função da condição física da amostra e dos equipamentos de medida disponíveis. Nessa metodologia o volume da amostra é

determinado pelo volume de água deslocado ou obtido via princípio de Arquimedes.

No preenchimento por areia, a densidade é obtida *in situ* onde realiza-se manualmente uma pequena escavação, o material escavado tem a massa medida. Utiliza-se um cilindro graduado preenchido por areia de grãos regulares e de densidade conhecida (calibrada), preenche-se toda a escavação com essa areia sem deixar que ela se compacte. O volume do material escavado pode ser obtido através da variação do volume do cilindro ou pela medida da massa de areia utilizada para preencher o volume da escavação. Uma variação desse método é a sua substituição da areia calibrada por água tendo a cautela de revestir o local amostrado com um material impermeável.

Como aplicação de métodos convencionais tem-se como exemplo a monografia elaborada por Santos (2006). Essa monografia apresenta a síntese dos trabalhos de determinação de densidade desenvolvidos por Pedro Apolonio dos Santos em mais de 30 anos em minério de Ferro. Todas as rotinas e procedimentos de coleta e tratamento de dados de densidade por métodos convencionais de minério de ferro aplicadas na Vale S.A. foram desenvolvidas por Pedro Apolonio ou com a sua participação. Pedro Apolonio dos Santos em conjunto com Fernando Machado Oliveira são os responsáveis pela base de dados de densidade da Vale S.A para minério de ferro que contém aproximadamente 26.000 amostras das regiões do Quadrilátero Ferrífero, Carajás e Corumbá sendo essas amostras em sua grande maioria coletada por eles.

2.3.2 Método geofísico de medida indireta de densidade

Na perfilagem geofísica para determinação da densidade, utiliza-se uma sonda contendo uma fonte radioativa (ex. cézio 137) locada em sua base, dois sensores de detecção de raios gamas, um próximo a fonte de emissão e outro distante, e um *caliper*. A sonda é inserida em um furo de sondagem, os raios gamas emitidos passam pela parede do furo e são detectados pelos sensores. A quantidade de raios gamas detectados pelos sensores decai em função da densidade aparente *in situ* da rocha e a contagem é medida por segundos sendo registrados em espaçamentos centimétricos. O *caliper* registra o diâmetro do furo e é utilizado para detectar colapsos na parede.

Equações de correlação, obtidas através de medidas em torres de calibração contendo materiais com densidade conhecidas, entre a densidade e a contagem de raios gamas são utilizadas para se converter a contagem de raios gamas em densidade da rocha. Dá-se o nome a essa metodologia de densidade perfilagem gama-gama para contrastar com o gama natural.

A técnica de perfilagem geofísica é utilizada amplamente nos depósitos minerais de ferro na Austrália. No Brasil a sua aplicação se dá sobretudo nos depósitos de petróleo. Trabalhos no Quadrilátero Ferrífero para os depósitos de minério de ferro foram desenvolvidos de forma pioneira por Wanderson Pereira e Dionisio Carlos, geofísicos da Vale S.A com o desenvolvimento de três patentes para aquisição, validação e tratamento dos dados Patentes números: US20150316678A1 (Pereira e Carlos, 2015) , US20150316681A1 (Pereira et al., 2017A) e US20150316679A1 (Pereira et al., 2017B) para a viabilização da perfilagem em furos revestidos. No meio acadêmico trabalhos foram elaborados por Almeida (2011), Fonseca (2014) e Pereira (2017) sendo digna de destaque essa última por resumir todo o conhecimento de Wanderson Pereira sobre o tema. A figura 2.5 mostra um exemplo de um log de perfilagem geofísica.

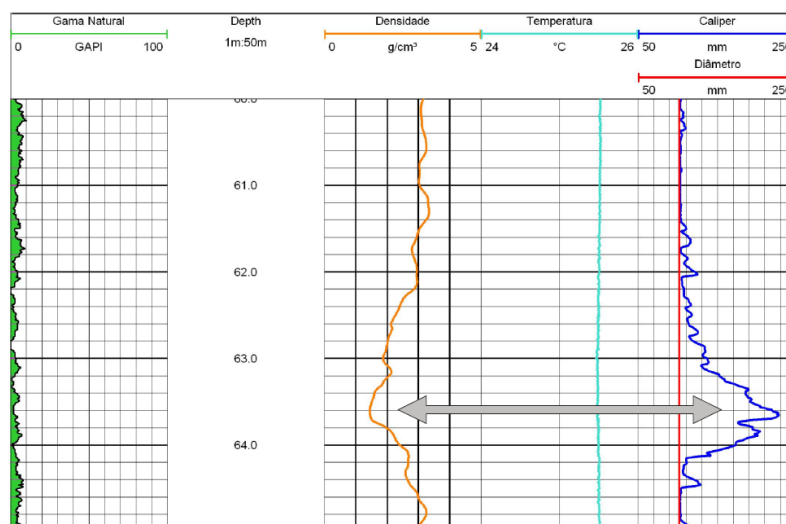


Figura 2.5 – Exemplo de log de perfilagem geofísica Gama-Gama, a seta destaca uma queda do valor da densidade em função do colapso da parede do furo evidenciado pelo aumento do diâmetro do furo (Pereira, 2017).

2.3.3 A representatividade dos métodos convencionais de densidade

Nos depósitos minerais, em sua grande maioria, as determinações de densidades aparentes são efetuadas em amostras coletadas em testemunhos de sondagem diamantadas, através dos métodos de paquímetro ou deslocamento de água. Todas essas técnicas se baseiam na determinação da massa e do volume associado, entretanto, independentemente do método, as amostras de testemunho necessitam de integridade.

É comum que em depósitos minerais por enriquecimento supergênico, como no caso dos minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero, a sondagem diamantada não gere amostras com integridade que permita a determinação do volume, sobretudo na zona mineralizada que se caracteriza pela friabilidade do material recuperado o qual normalmente apresenta-se desagregado. Como consequência há empolamento dos grãos, gerando um aumento no volume e subestimativas da densidade tornando a sua medida imprecisa sendo que nesse caso não se faz a medida direta. A dificuldade na coleta de materiais friáveis em testemunhos de sondagem, faz com que amostras de densidade sejam tomadas diretamente de rochas aflorantes (*in loco*) onde utiliza-se normalmente da técnica de Preenchimento do volume (PV).

No minério de ferro a amostragem ocorre nas bancadas expostas das minas, sendo coletadas de acordo com o desenvolvimento da lavra. A condição de coleta em bancadas acabada ocasionando um efeito de agrupamento espacial da amostragem devido à impossibilidade de se coletar amostras em subsuperfície fazendo com que a cobertura amostral em todo o volume mineralizado seja insuficiente.

A insuficiência da distribuição espacial das amostras de densidade não permite a estimativa desse parâmetro. Aplicava-se nas minas de ferro da Vale a densidade média no modelo geológico de acordo com o tipo litológico, não representando assim a variabilidade desse parâmetro. A variabilidade da densidade de itabiritos pode ser vista no histograma da figura 2.6 cuja média de $2,89 \text{ g/cm}^3$ tem forte dispersão dada por um alto coeficiente de variação de 11,90%.

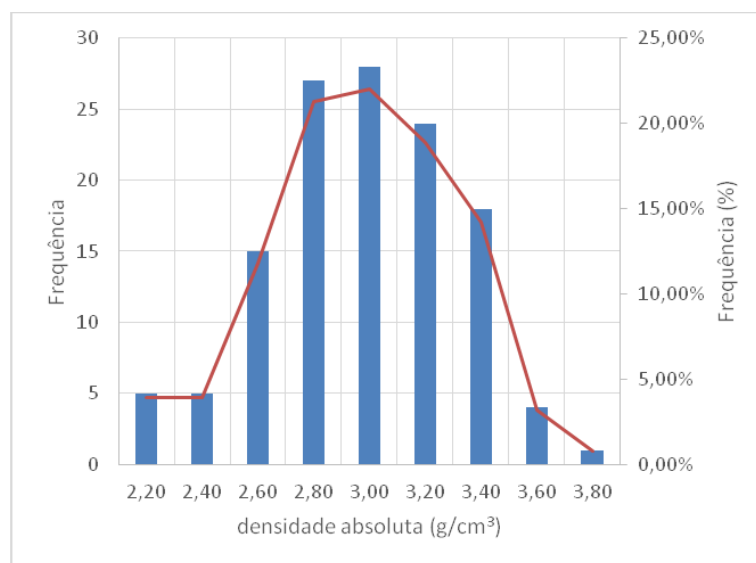


Figura 2.6 – Histograma de densidade de 127 amostras de itabiritos para uma mina de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Os valores oscilam entre 2,08 g/cm³ a 3,96 g/cm³ com a média das amostras em 2,89 g/cm³ e com 0,344 g/cm³ de desvio padrão. Santos e Machado (2014).

2.4 Porosidade em material rochoso

A porosidade representa a descontinuidade da matéria e é fortemente relacionada a forma dos grãos que a compõem e aos processos geológicos em que este material foi submetido. A figura 2.7 representa exemplo desta descontinuidade.

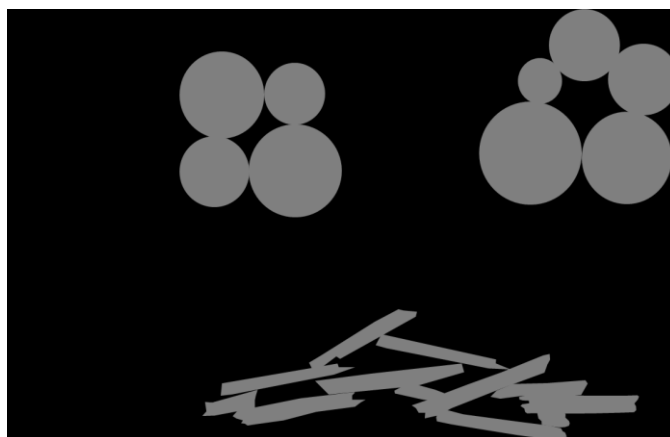


Figura 2.7 – Exemplos de poros de acordo com a forma do grão. a) grãos esféricos e em b- grãos placoides. (modificado de Klobes et al., 2006)

Amyx et al. (1960 *apud* Hook, 2003) consideraram como porosidade a fração de um volume de rocha que não é ocupado por material sólido. Porosidade pode ser expressa como:

$$\phi = \frac{V - V_s}{V} = \frac{V_p}{V} \quad (2.2)$$

sendo,

ϕ = Porosidade do material (adimensional)

V_s = Volume de sólidos

V = Volume de rocha

V_p = Volume de Poros

Hook (2003) cita que a porosidade pode ser separada de acordo com a origem em primária, aquela formada durante o processo de deposição e a secundária, formada durante os processos de diagênese ou metamorfismo. A sua caracterização pode-se dar também em função dos tamanhos dos poros sendo separados em microporosidade (<2 μ m) e macroporosidade (> 2 μ m) e em relação a posição relativa aos grãos, sendo descritas como intergranular (entre os grãos) e intracristalina (dentro dos grãos)

Um dos parâmetros de grande importância na porosidade é a sua acessibilidade a um fluido, Klobes et al. (2006) cita que considerando essa acessibilidade os poros podem ser separados em poros conectados e em poros isolados. Os poros isolados representam poros inacessíveis a um fluido externo e são totalmente isolados dos vizinhos no entorno. Poros fechados influenciam nas propriedades macroscópicas como densidade aparente, elasticidade, resistência mecânica e condutividade térmica, mas são inativos em processos como fluxo de fluidos e adsorção de gases. Por outro lado, poros conectados possuem comunicação com a superfície externa do grão e podem ser separados em poros livres quando possuem total conexão entre si e em poros “cegos” quando começam na superfície do grão mas não se estendem por toda a partícula.

Os poros conectados representam a porosidade efetiva (ϕ') e representam a capacidade de percolação e escoamento de um fluido. Os poros conectados e os poros isolados formam a porosidade total (ϕ) da rocha. A figura 2.8 mostra diferentes tipos de poros quanto a conectividade.

De acordo com Hook (2003) em rochas sedimentares clásticas a porosidade se forma no início do processo de deposição devido ao arranjo das partículas, a essa porosidade dá-se o nome de porosidade primária. Para grãos esféricos perfeitos de mesmo tamanho a porosidade é independente do diâmetro, cinco arranjos são possíveis de serem formados por deposição, cúbico simples, hexagonal (cúbico de face centrada), romboédrico, ortorrômbo e o tetragonal, considerando os volumes das esferas as porosidades serão de 0,476 (Cúbico), 0,395 (hexagonal e ortorrômbo), 0,302 (tetragonal) e de 0,260 (romboédrico) (figura 2.9). A porosidade desses arranjos representam a porosidade teórica primária intergrãos e os valores máximos possíveis de serem alcançados. Grãos esféricos perfeitos são raros, somente areias de ambiente eólico tendem a ter essa característica. Fatores tais como a distribuição granulométrica heterogeneidade das partículas, presença de partículas angulosas e lamelares tende a reduzir a porosidade.

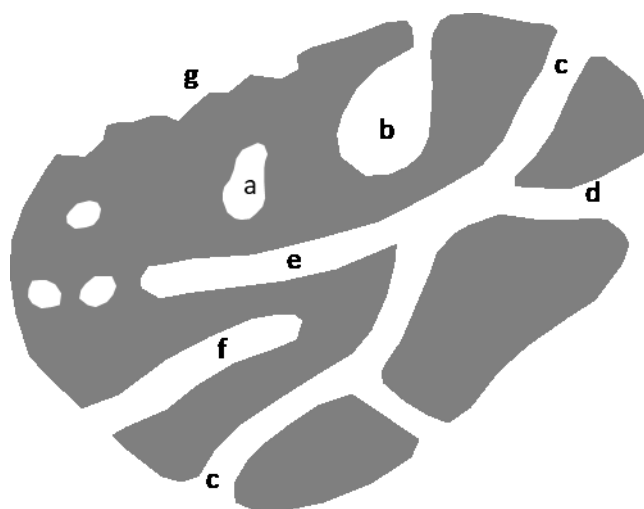


Figura 2.8 – Tipos de poros presentes em um grão. Em “a” tem-se um poro isolado. Os poros de “b” a “c” representam poros conectados. Os poros “c”, “d” e “e” representam poros conectados livres enquanto “b”, “f” e “g” poros conectados “cegos”. Apesar do poro “g” representar um poro cego este é melhor classificado como rugosidade. (Modificado de Klobes et al., 2006)

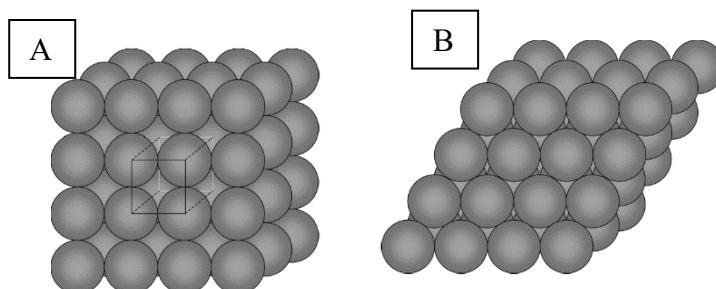


Figura 2.9 – Sistema de empacotamento onde a porosidade teórica máxima será a do sistema cúbico simples 0,476 (A) e a menor a do ortorrômbico com 0,260 (B) modificado de Hook (2003).

Durante um processo de litificação de um sedimento a porosidade tende a ser reduzida pela cimentação e devido ao crescimento de argilominerais nos poros. O aumento das condições de temperatura e pressão durante o processo de diagêneses faz com que ocorra dissolução por pressão nas interfaces de grãos, levando a uma redução na porosidade. O material dissolvido pode ser re-depositado dentro do espaço de poros reduzindo ainda mais a porosidade. Durante o processo de diagênese poros podem ser formados da dissolução de carbonatos ou feldspatos, a essa porosidade dá-se o nome de porosidade secundária. (Hook, 2003). Figura 2.10 mostra o efeito da redução da porosidade pela diagênese.

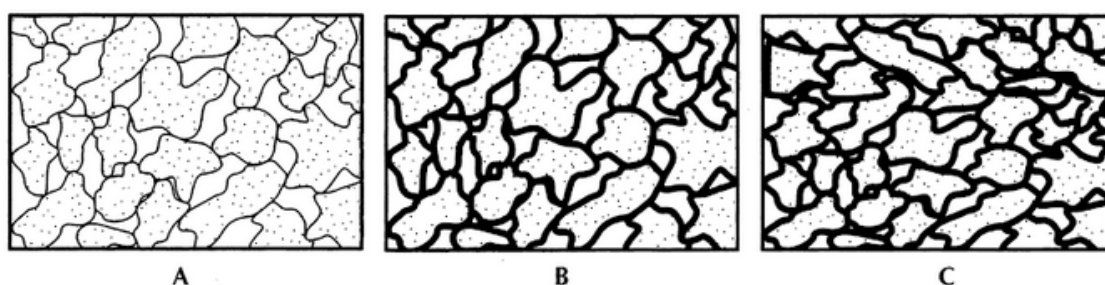


Figura 2.10 – Redução da porosidade em função da diagênese. Porosidade intergranular do sedimento (A), redução da porosidade durante a litificação (B), redução da porosidade durante a diagênese (C). Modificado de Fetter (2018).

Rochas submetidas ao metamorfismo, tal como os itabiritos, tendem a ter rearranjo cristalográfico e reorientação das partículas de acordo com o vetor de deformação. Minerais tendem a ser depositados entre os grãos de forma que a porosidade em rochas

metamórficas, mesmo com o desenvolvimento de fraturas durante o metamorfismo que podem aumentar essa porosidade, raramente ultrapassam a porosidade de 2% (Fetter, 2018).

Apesar dessa limitação quanto a porosidade em rochas metamorfizadas, Ribeiro (2003) mostra que existe uma grande diferença de estabilidade nos minerais das formações ferrífera frente ao ataque de fluidos supergênicos. Minerais como sílica e carbonatos (calcita, dolomita e magnesita) tendem a serem solubilizados com a formação de poros substituindo a posição desses minerais. O referido autor afirma que o processo de alteração dos itabiritos no Quadrilátero Ferrífero atinge profundidades de até 500m (Mina do Tamanduá), mas regionalmente situa-se ente 50 e 100 m. Nesse processo de alteração os itabiritos dolomíticos são mais susceptíveis à alteração do que os tipos quartzosos. Ribeiro (2003) através de dados de densidade e considerando o volume de quartzo nos itabiritos compactos (59,4%), indica que o aumento de porosidade não deve ser isovolumétrico, uma vez que hematititos friáveis deveriam ter uma porosidade de 59,4%, mas valores encontrados oscilam de 30 a 40% indicam uma redução do volume em 32%.

Ramainadou (2009), através de estudos realizados na Mina de Capanema, detalha o processo supergênico das formações ferríferas do Quadrilátero Ferrífero mostrando que durante esse processo ocorre a formação de poros pela lixiviação da ganga. O autor cita que o processo de enriquecimento supergênico ocorre através de laterização em função do intemperismo. Cinco horizontes são definidos nesse perfil intempérico: horizonte de goethita celular ou canga (C), horizonte cimentado classificado como horizonte hematítico alterado (HALT), horizonte de hematita rica friável ou hematita A (HA), horizonte de itabirito altamente desilicificado ou hematita B (HB), itabirito desilicificado ou itabirito friável (IF), além da rocha fonte que, para o caso de Capanema, é formado por um itabirito quartzoso compacto (IC).

Baseando na textura mineralógica e na composição obtida por microscopia, Ramainadou (2009) separa a existência de oito tipos de goethita distintas nesse perfil intempérico, numerada de I a VIII além da existência de três tipos de hematita (I a III) A tabela II.1 mostra a característica desses minerais:

Tabela II.1 – Sumário da textura, mineralogia e características químicas dos óxidos e oxihidróxidos de ferro no manto de intemperismo de Capanema, modificado de Romainadou (2009).

Tipo	Textura	Derivado	Associação	Al ₂ O ₃ %	Horizonte*
Goethita I (GoI)	Fibras longas	Celadonita	Caulinita	0-1	IC
Goethita II (GoII)	Fibras Curtas	HmI/Martita	-	0-7	IC
Goethita III (GoIII)	Globular	GoI ou Go I	-	2	IF/HB/HA
Goethita IV (GoIV)	Massa Fina granular	HmIII ou brn	HmII / brn	4-18	HA/HAL/C
Goethita V (GoV)	Botoidal	Precipitação em poros	HmI	0-1	HB/HA/HALT/C
Goethita VI (GoVI)	Botrioidal/Radial	Reorganização GoIV /HmII	Hm II	0-11	HALT/C
Goethita VII (GoVII)	Arcodeon	Pseudomorfos de Caulinita	-	2-7	HALT
Goethita VIII (GoVIII)	Massa Fina granular amarelada	De todas outras fases	Gibbsita	15	HALT/C
Hematita I (HmI)	Placas (Especular)	Primária	Quartzo/ Celadonita/ Go II / Magnetita	0	IC/IF/HB/HA/HALT/C
Martita (Mrt)	Anédrica	Primária	Quartzo / HmI	0	IC/IF/HB
Hematita II (HmII)	Botrioidal	Precipitação em poros	GoIV/GOV/GOVI	1-3	HB/HA/HALT/C
Hematita III (HmIII)	Massa Fina granular	brn	brn	1-10	HALT (marconódulos) /C(nódulos)

Considerando o processo da base para o topo, Romainadou (2009) cita que o Itabirito compacto é formado por hematita placoide a elipsoidal (40-50 mm), kenomagnetita (120 µm em média com alguns cristais acima de 350 µm), além de quartzo (40-160mm). Análises de microsonda dos óxidos mostraram a existência de 0,5 a 1,0% de quartzo com a ausência de alumina nesses minerais. A transição entre a rocha parental e o itabirito friável, e entre os horizontes de itabirito friável e a hematita B, ocorrem de forma gradual com preservação do bandamento original.

No horizonte IF as bandas quartzosas estão parcialmente dissolvidas, entretanto no horizonte HB o quartzo é praticamente inexistente com ocorrência esparsa em algumas lâminas gerando a formação de significativa macroporosidade.

A dissolução do quartzo ocorre das bordas para centro e quando totalmente dissolvido os poros formados são semelhantes ao tamanho dos grãos do quartzo fresco, kenomagnetita é oxidada dando origem a hematita (martita).

No topo do horizonte HB tem-se o início do processo de goethização da hematita/martita. Esses tipos de goethita podem possuir 1,8% de sílica e 0,4% de alumina. No horizonte HA a estruturação do itabirito compacto ainda é preservada, tem-se a evolução do processo de goethização com a geração de goethita terrosa, chamado por Romainadou (2009) de *brick red material* (BRN), substituindo minerais preexistentes.

Na transição do horizonte HA para o horizonte HALT, ocorre a destruição da estruturação da rocha original resultando na alternância entre camadas de hematita com goethita colóide. A goethita possivelmente é oriunda de colóide e se deposita nos poros formados durante a lixiviação do quartzo.

No horizonte HALT a goethização praticamente substitui todos os minerais primários, a hematita pode ser formada por precipitação coloidal até chegar no horizonte de canga C, onde goethita e hematita cimentam a matriz e como a canga pode ser gerada diretamente sobre os horizontes HB, HA e HALT essa canga pode ter a porosidade semelhante à do horizonte formado.

A figura 2.11 mostra um resumo do modelo proposto por Romainadou (2009):

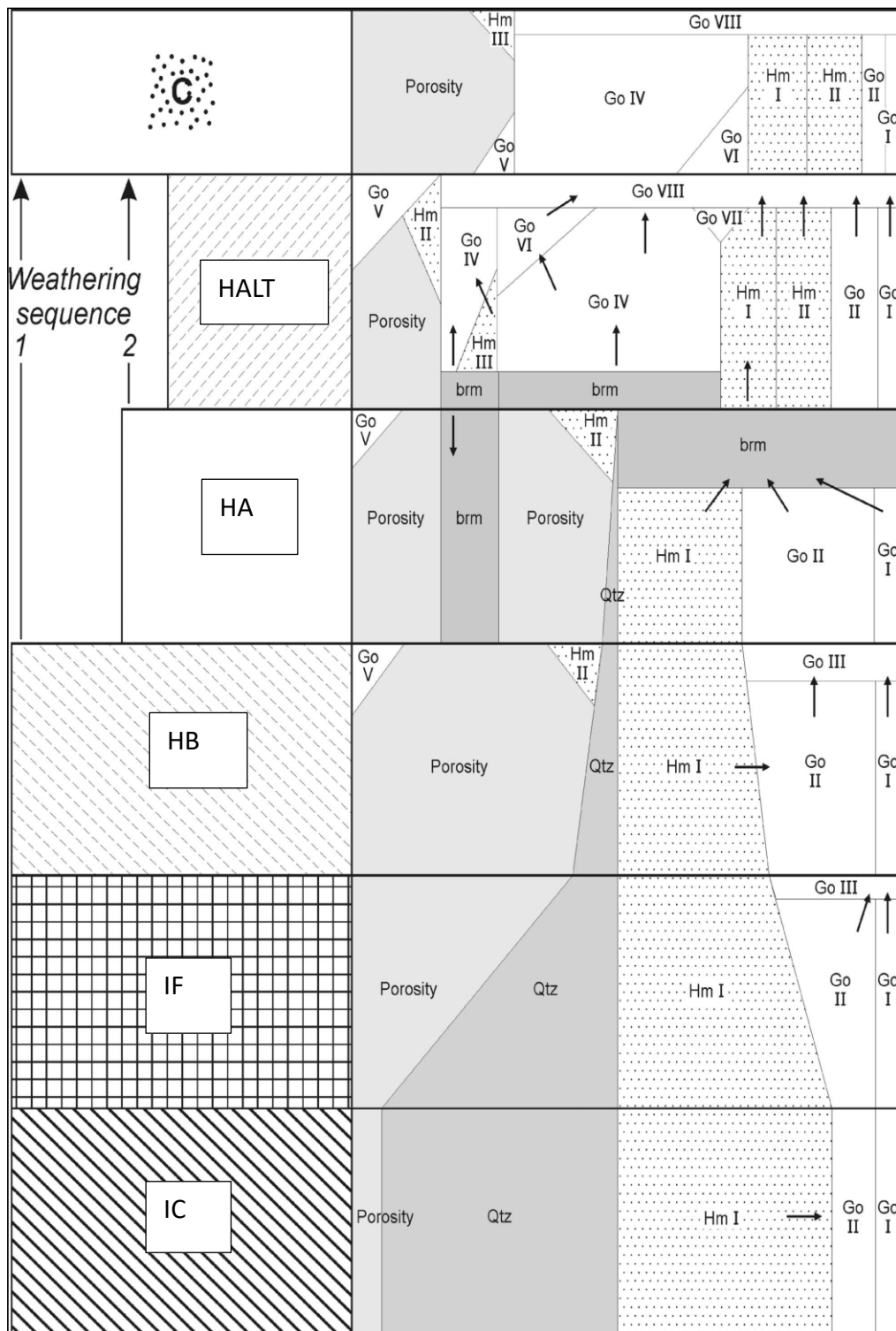


Figura 2.11 – Esquema do processo de intemperismo em itabirito compacto gerando a formação dos corpos de alto teor friáveis e a formação de poros associado durante esse processo bem como a distribuição de óxidos e hidróxidos de ferro no perfil. Modificado de Raminadou (2009)

2.5 Porosimetria

A porosidade é um dos fatores que podem influenciar interações e reatividade química de sólidos com gases e líquidos. São exemplos de importantes materiais porosos aplicados na indústria os catalisadores, materiais de construção civil, produtos farmacêuticos, pigmentos, membranas, eletrodos, sensores eletrônicos, componentes ativos em baterias e células de combustíveis e estratos rochosos contendo água, gás e óleo (Espinal, 2012).

A grande variedade de estruturas porosas e suas distintas aplicações industriais tem levado ao desenvolvimento de várias técnicas experimentais para a determinação de diferentes características de materiais porosos. (Rouquerol et al. 1994 *apud* Espinal, 2012). Adsorção gasosa, intrusão líquida, microscopia, raios-x e espalhamento neutrônico tem sido os métodos mais comuns para a caracterização da porosidade. Entretanto outras técnicas tais como termoporosimetria, cromatografia inversa por exclusão de tamanho, aniquilação positrônica espectroscópica, ressonância nuclear magnética, ressonância de “Muon Spin”, e atenuação ultrassônica podem também fornecer medidas de porosidade. (Espinal, 2012).

De acordo com Espinal (2012) cada método fornece informações confiáveis para diferentes faixas de tamanho de poro com base nas especificidades da medição do princípio físico. A preferência por usar um método sobre outro depende da faixa esperada de tamanhos de poros, propriedades do material, disponibilidade do instrumento, o tipo de amostras, requisitos de geometria e aplicação final. Por exemplo, materiais sorventes de separação de gás são tipicamente caracterizados usando métodos de sorção de gás (Keller e Staudt, 2005) enquanto membranas via microscopia (Li et al., 2008) e fluxo de fluidos (Khayet e Matsuura, 2011).

Existindo recursos disponíveis, mais de um método pode ser usado para verificação cruzada embora possa haver diferenças inerentemente associadas ao uso de diferentes métodos de detecção. Para materiais contendo estruturas hierárquicas que abrangem várias escalas de comprimento de angstroms a milímetros, vários instrumentos podem ser necessários para fornecer caracterização adequada. A figura 2.12 mostra a faixa de aplicabilidade de cada método segundo o tamanho do poro.

A porosidade em rochas é estudada largamente pela engenharia de petróleo, devido a capacidade de rochas porosas serem reservatórios de petróleo. A necessidade da quantificação dos poros justificou o desenvolvimento de um procedimento para a determinação de porosidade pelo o *American Institute of Petroleum* denominado de *Recommend Practices for Core Analysis number 40* (RP 40) (API, 1998). Tal procedimento é aceito mundialmente como referência para a determinação de porosidade para material rochoso.

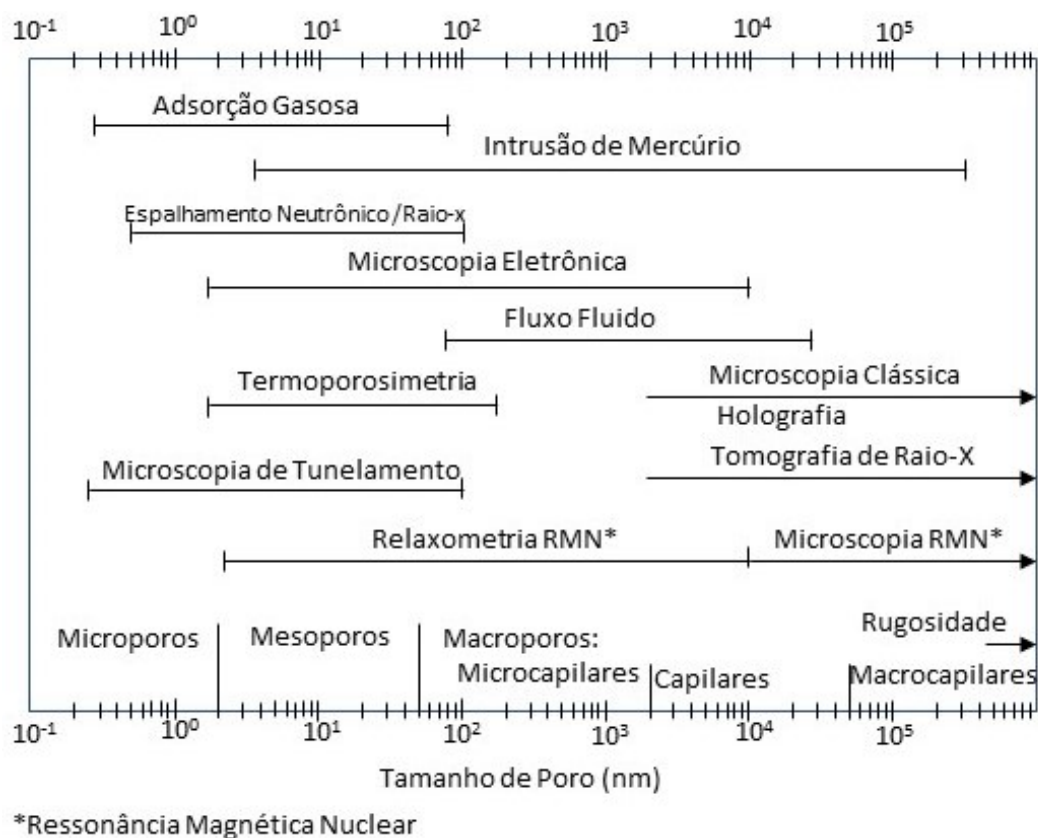


Figura 2.12 – Faixa de aplicabilidade de diferentes metodologias de acordo com os tamanhos dos poros. (Modificado de Klobes et al., 2006)

De acordo com API (1998) os métodos para porosimetria mais indicados para rochas são os de porosimetria pela Lei de Boyle, somatória volumétrica por volume de grãos e poros (Picnometria a gás) e saturação líquida. A norma cita sobre o uso de métodos de imageamento (microscopia e raio-x) como ferramentas auxiliares na aquisição de dados

de porosidade, além dos procedimentos históricos recomendados em API (1960) tais como Método de Célula Única com o Porosímetro de Kobe pela Lei de Boyle, Método de Washburn-Bunting, Os Métodos Seco e Úmido para Densidades de Grãos e Poros.

De acordo com Glover (2001), o método de permoporosimetria baseia-se na lei de Boyle. Nessa metodologia a amostra de interesse é armazenada hermeticamente em um recipiente de volume conhecido (V_1) em uma pressão atmosférica (P_1). O recipiente é preso por uma válvula a outro recipiente com volume conhecido (V_2), contendo gás a uma pressão conhecida (P_2). Quando a conexão dos dois volumes é aberta lentamente, para que o sistema permaneça isotérmico, a pressão do gás nos dois volumes equivale a pressão P_3 . O valor da pressão de equilíbrio pode ser usado para calcular o volume de grãos na rocha (V_s). A lei de Boyle afirma que a pressão vezes o volume do sistema é constante de forma que podemos definir a equação da seguinte forma:

$$P_1(V_1 - V_s) + P_2V_2 = P_3(V_1 + V_2 - V_s) \quad (2.3)$$

O volume dos grãos pode ser calculado por:

$$V_s = \frac{P_1V_1 + P_2V_2 - P_3(V_1 - V_2)}{(P_1 - P_2)} \quad (2.4)$$

A densidade aparente da rocha é determinada antes do experimento de forma que se conheça o volume da amostra. Com o conhecimento do volume da amostra antes do ensaio é possível de se determinar a porosidade efetiva da rocha e a densidade dos grãos. Em tese qualquer gás pode ser utilizado, mas normalmente utiliza-se o gás hélio devido à pequena dimensão da sua molécula, que permite que o gás penetre nos menores poros e, como consequência, tem-se melhor precisão em relação aos métodos de absorção gasosa ou injeção por mercúrio. Como o gás necessita permear pela amostra, aquelas com baixa permeabilidade necessitam de um tempo longo para equilíbrio correto da pressão. Falhas nessa medida podem resultar em amostras com volume de grãos superestimados e como consequência subestimativa da porosidade. (Glover, 2001)

De acordo com a API (1998) o método de picnometria a gás trata-se de uma variação do método de permoporosimetria pela lei de Boyle. Nesse método ao invés de se utilizar a amostra *in natura*, utiliza-se uma alíquota da amostra pulverizada com 100% passante em 60 *mesh*. Para determinar a porosidade por esse método é necessário que a amostra esteja limpa e seca 107 ° C. A amostra deve ser pesada e determinado o volume total, o qual pode ser obtido por exemplo pelo princípio de Arquimedes, obtendo-se assim a densidade seca da amostra A amostra então é britada e moída com 100% passante em 60 *mesh*. Uma alíquota deve ser retirada e secada novamente entre 99 ° a 116 ° C. A alíquota é então inserida na célula do permoporosímetro e pesada (m_{gr}). O volume dos grãos/sólidos (V_s) devem ser determinado por um permoporosímetro pela lei de Boyle conforme equação 2.4 . A densidade dos grãos (ρ_{gr}) deve ser obtida conforme a equação abaixo

$$\rho_{gr} = \frac{m_{gr}}{V_s} \quad (2.5)$$

Conhecendo-se a densidade dos grãos e considerando o volume como unitário, é possível de se obter a porosidade da amostra através da dedução equação 2.6 a seguir.

$$\phi' = 1 - \left(\frac{\rho_s}{\rho_{gr}} \right), \quad (2.6)$$

Onde,

ρ_{gr} = Densidade dos grãos (g/cm³)

ρ_s = Densidade seca da amostra (g/cm³)

ϕ' = porosidade efetiva

Por se fazer uso de gás hélio e a cominuição do material, a porosidade efetiva acaba sendo muito próxima à porosidade total.

O método de Saturação por líquido envolve a determinação gravimétrica do volume de poros, a partir do peso da amostra limpa e seca, o peso da amostra saturada com um líquido de densidade conhecida e o peso da amostra submersa no mesmo líquido.

No método por saturação de líquido o peso da amostra deve ser obtido dela seca e limpa. Para isso a amostra deve ser dessecada sobre um material desidratante adequado, como CaCl_2 ou sílica gel, antes da determinação do peso seco. Após a pesagem da amostra essa deve ser adicionada a uma câmara (dessecador a vácuo e saturador de pressão) e aplicado um alto vácuo para cerca de 8 horas. O período de evacuação pode ser seguido por injeção de CO_2 para remover o ar absorvido na rocha. Este substitui gases adsorvidos como o O_2 ou o N_2 por CO_2 , geralmente um gás mais solúvel nos líquidos normalmente usados. O líquido utilizado para saturar a amostra deve estar livre de ar dissolvido; portanto, o líquido deve ser desaerado antes da introdução na amostra. O líquido desaerado é aspirado para o recipiente evacuado contendo a amostra principal. Depois que amostra tiver sido completamente submersa no líquido, aplica-se um vácuo contínuo entre 30 minutos a 1 hora.

Deve-se aplicar no líquido uma pressão entre 2.000 a 3.000 psi (13.800 a 20.700kPa) por pelo menos quatro horas para garantir a saturação completa. A pressão faz com que o líquido penetre em poros que não estejam bem conectados ou onde a embebição não tenha ocorrido de forma espontânea. A amostra é então removida do recipiente de saturação e pesada submerso no líquido de saturação. O excesso de líquido é cuidadosamente removido (evitando a perda de grãos) da amostra e a amostra saturada é então pesada no ar.

Ao remover o excesso de líquido da superfície da amostra, a precaução deve ser tomada para garantir que os fluidos não sejam removidos de poros expostos na superfície. Materiais (como toalhas secas) que removem o líquido dos poros da superfície devido a ação capilar ação deve ser evitada, assim como qualquer método mecânico tais como agitação elevada. Depois de se pesar cada lote de amostras, a densidade do líquido desaerado usado na câmara de saturação deve ser determinada. (API, 1998). A porosidade pode ser determinada através da equação 2.7:

$$\phi' = \frac{V_p}{V_a} = \frac{\frac{P_{Asat} - P_{Asec}}{D_{sat}}}{\frac{P_{Asat} - P_{Aimer}}{D_{Sat}}} \quad (2.7)$$

onde,

ϕ' = Porosidade efetiva	M_{Asec} = Massa da amostra seca (g)
V_p = Volume de poros (cm ³)	D_{sat} = Densidade do líquido saturante (g/cm ³)
V_a = Volume da amostra (cm ³)	P_{Aimer} = Massa da amostra imersa. (g)
P_{Asat} = Massa da amostra saturada (g)	

No método de célula única com o Porosímetro de Kobe pela lei de Boyle, utiliza-se um porosímetro Kobe o qual consiste em uma bomba de mercúrio, um pistão de pressão, válvulas de entrada e saída de gás e uma câmara de ensaio. Nesse método a determinação do volume da amostra se dá através do preenchimento da câmara de ensaio com mercúrio de forma que a amostra fique totalmente imersa. O volume da amostra é determinado pela subtração do volume de mercúrio necessário para encher a câmara de ensaio vazia com o volume de mercúrio necessário para encher a câmara com a amostra. Essa etapa ocorre em condição de pressão atmosférica onde o mercúrio não possui condições de acessar os poros da amostra. Para se determinar o volume de grãos retornar-se com o mercúrio e posteriormente o mesmo é bombeado sobre pressão. Conhecendo os volumes de mercúrio na célula, o volume predefinido vazio da célula e as pressões, a lei de Boyle pode ser usada para calcular o volume de grãos e a diferença entre o volume dos grãos e o volume da amostra permite-se determinar o volume de poros (API, 1998).

O porosímetro Washburn-Bunting mede diretamente o volume de poros da amostra. O aparelho consiste em uma câmara de ensaio com um tubo capilar graduado no topo com uma válvula abrindo e fechando o sistema para a atmosfera. Um tubo é ligado ao fundo da câmara de ensaio conectado a um bulbo cheio de mercúrio. Uma amostra é colocada na câmara de ensaio, o Bulbo de mercúrio é elevado inserido o metal na câmara de ensaio, até que ocorra a imersão da amostra e o mercúrio atinja o capilar graduado. Quando o mercúrio está acima do nível da válvula, a mesma é fechada. O bulbo de mercúrio agora é abaixado até que a amostra fique flutuando no metal. Esse processo faz com que a

amostra fique sob vácuo, e o ar presente nos poros da amostra seja deslocado para o tubo capilar graduado. Depois de alguns minutos, a pressão atmosférica é restaurada e o ar liberado, elevando o bulbo de mercúrio até o nível do tubo capilar. O volume de ar no capilar é igual ao volume de poros presentes na amostra. . (API, 1998)

De acordo com a API (1998) no método seco para determinação da densidade dos grãos a amostra deve ser seca e cominuída com 100% passante em peneira de 60 *mesh*, devendo a densidade da amostra seca ser determinada anteriormente a esse processo. A amostra é inserida em um recipiente de volume conhecido, uma bomba de mercúrio é usada para bombear o metal para o recipiente. Quando a pressão do sistema atinge um valor predefinido, o volume de mercúrio injetado é registrado. Conhecendo-se o volume do recipiente vazio, o volume da amostra pode ser determinado. No método a úmido utiliza-se de um líquido (água, tolueno, etc) em substituição ao mercúrio. O líquido é condicionado em um balão volumétrico e a amostra inserida. O deslocamento de volume no balão volumétrico será igual ao volume da amostra. Para os dois métodos usando o peso da amostra, a densidade de grãos pode ser calculada e porosidade obtida conforme a equação 2.8.

A técnica de microtomografia computadorizada é uma técnica não destrutiva que permite a detecção e avaliação de estruturas geológicas internas, tais como planos de acamamento, fraturas, nódulos, espaços, alterações litológicas, densidade aparente e determinação da porosidade.

A microtomografia computadoriza parte do princípio de que um feixe de fótons altamente colimado quando incide sobre um material tende a interagir com este em 06 formas denominados de espalhamento elástico de Rayleigh, espalhamento inelástico de Compton, absorção fotoelétrica, fluorescência de raios x, processo Auger e produção e aniquilação de par eletrônico (Buzug, 2008). A figura de 2.13 mostra um modelamento desses efeitos

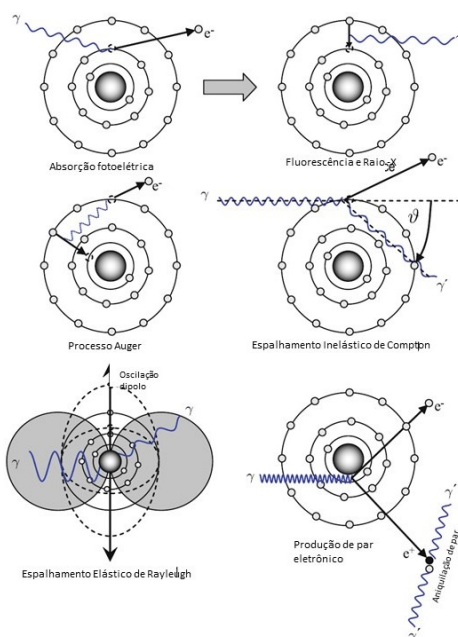


Figura 2.13 – Mecanismos de interação fóton-matéria (modificado de Buzuc, 2008)

Os processos de interação fóton-matéria resultam em uma mudança na energia de fótons de entrada e/ou número de fótons e/ou direção. Os efeitos de absorção fotoelétrica, espalhamento elástico de Rayleigh, espalhamento inelástico de Compton e produção do par eletrônico tendem a atenuar a intensidade do feixe dos fótons de entrada. (Figura 2.14)

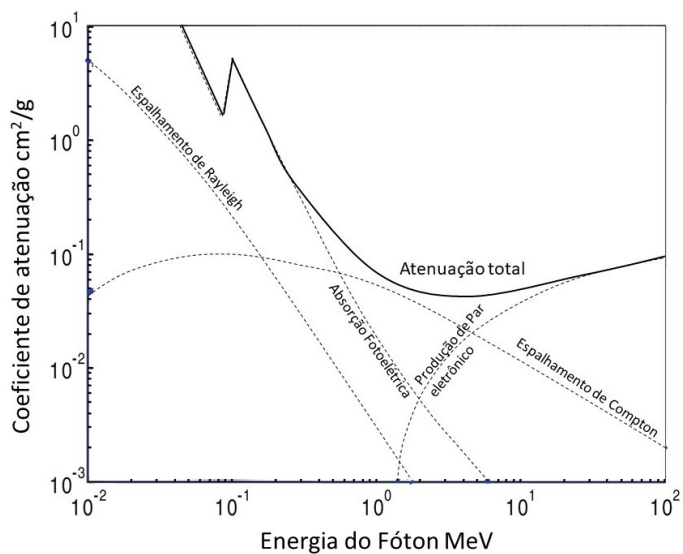


Figura 2.14 – Mecanismo de interação Fóton-Matéria e o Coeficiente de Atenuação em função da energia do fóton para o chumbo. Modificado de Buzuc (2008)

Para materiais homogêneos o efeito de atenuação de um feixe de fótons pode ser definido pela lei de Beer-Lambert conforme equação 2.8 (Teles,2016)

$$I = I_0 e^{-\mu \eta} \quad (2.8)$$

Onde,

I = Intensidade do feixe de fótons que atravessou o material

I_0 = Intensidade do feixe incidente

η = Espessura do material atravessado pelo feixe (cm)

μ = coeficiente de atenuação linear (cm^{-1})

Sendo que o coeficiente de atenuação descrito pela equação 2.9 (BUZUG, 2008)

$$\mu = \frac{\rho N_A}{A} \sigma_{tot} \quad (2.9)$$

Onde

ρ = densidade do material (g/cm^3)

N_A = Constante de Avogadro ($6,02252 \times 10^{23}$ átomos/g átomos)

A = número atômico

σ_{tot} = seção de interação total do fóton por átomo ($10^{-24} \text{cm}^2/\text{átomo}$)

Quando o feixe de raios x incide sobre materiais heterogêneos o valor da intensidade do feixe será proporcional a integral do efeito de atenuação dos diferentes constituintes e pelo caminho percorrido pelo feixe. Uma técnica de se obter o coeficiente de atenuação total é gerar vários segmentos do material em que a energia que incidente em um dos segmentos corresponda exatamente a energia que atravessou o segmento anterior de tal forma que a variação da espessura do material atravessado pelo feixe (η) tenda a zero. Assim a Lei de Beer-Lamber pode ser descrita conforme a equação 2.10 (Teles,2016):

$$I = I_0 e^{-\int \mu(s) ds} \quad (2.10)$$

Onde,

$\mu(s)$ = coeficiente de atenuação linear ao longo dos raios x

A equação pode ser descrita em logaritmo natural conforme a equação 2.11

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\int \mu(s)ds \quad (2.11)$$

A equação pode se simplificada considerando a integração de atenuação como τ (integral dos coeficientes de atenuação) conforme a equação 2.12. (Landis e Keane, 2010)

$$\tau = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.12)$$

De acordo com Landis e Keane (2010), a projeção radiográfica mede exatamente a relação entre I/I_0 na posição s . A escala de tons de cinza é utilizada como referência para a projeção radiográfica sendo que cada pixel da projeção representa um valor dessa relação relativo ao feixe de fótons daquele ponto. Entretanto tanto a fonte emissora quanto a fonte receptora podem apresentar variações devido a configuração do aparelho de forma que mesmo o equipamento sem amostra o valor de leitura não será igual a intensidade de transmissão dos fótons I_0 . Para se obter o valor de referência do tom preto torna-se necessário realizar uma leitura na câmara de aquisição sem amostra para se determinar o valor de intensidade do *background* do equipamento, índice de intensidade de transmissão de background é denominado de I_d . (figura 2.15) de forma que a equação passa a ser representada como:

$$\tau = \ln\left(\frac{I_0 - I_d}{I - I_d}\right) \quad (2.13)$$

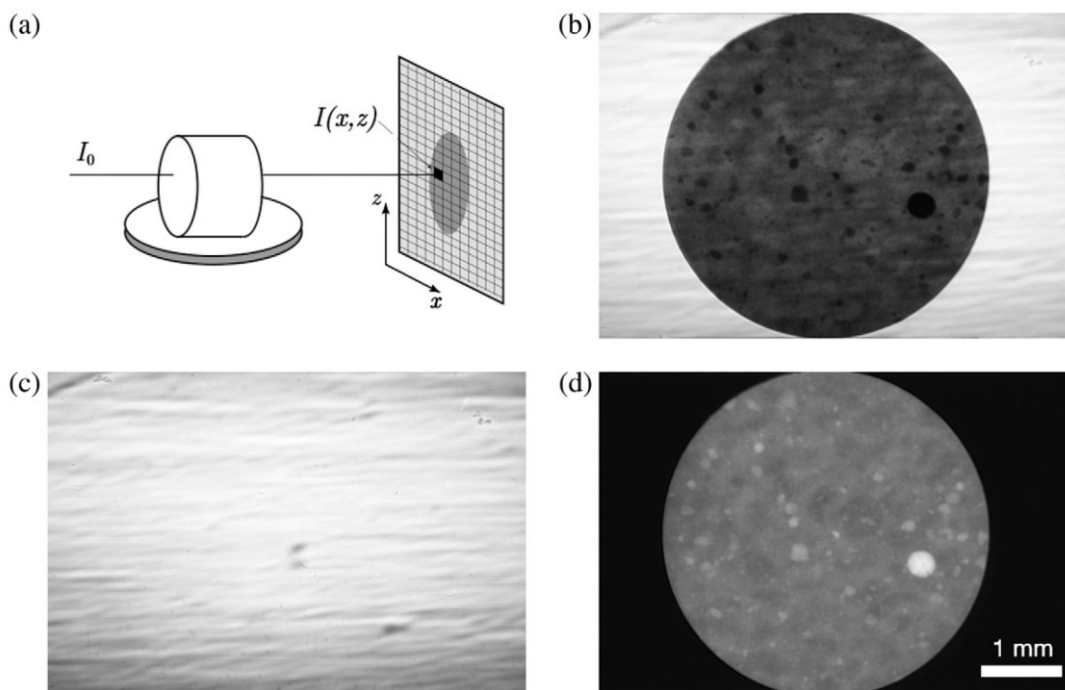


Figura 2.15 – Exemplo de aquisição de uma projeção de raios x onde o feixe ultrapassará o material paralelo ao eixo Y. (a) A intensidade modelada $I(x, z)$ é o valor obtido como uma linha integral de absorção de feixes de raios X ao longo do caminho do feixe. A absorção total ao longo do caminho é calculada através das medições de I_0 e I . (b) Mapa de $I(x, z)$, (c) é um mapa de $I_d(x, z)$ e (d) fotografia corrigida. Modificado de Landis e Keane (2010).

Para que seja possível obter-se o valor de atenuação relativo a um ponto (x, y, z) da amostra de interesse é necessário que várias tomadas de projeções sejam realizadas. As projeções devem ser feitas mantendo um dos eixos fixos gerando uma rotação ao seu redor em um ângulo constante. Para que a restituição do objeto ocorra são necessários algoritmos que agrupem todas as projeções radiográficas e gerem tomografias em duas dimensões perpendiculares ao eixo de rotação. Cada pixel da tomografia será formado pelo valor relativo da atenuação e as coordenadas (x, y, z) sendo que para uma mesma tomografia o valor de z será constante. Uma série dessas tomografias gerarão a imagem em três dimensões (3D). Quanto maior o número de projeções e de tomografias maior será a precisão do dado obtido. Os algoritmos mais utilizados na restituição são baseados no teorema de fatias de Fourier que afirma que a projeção de uma fatia ou uma linha pela transformada de Fourier em uma dimensão equivale a uma linha ou uma fatia em duas

dimensões (Landis e Keane, 2010). A figura esquemática a seguir mostra o funcionamento de uma microtomografia computadorizada

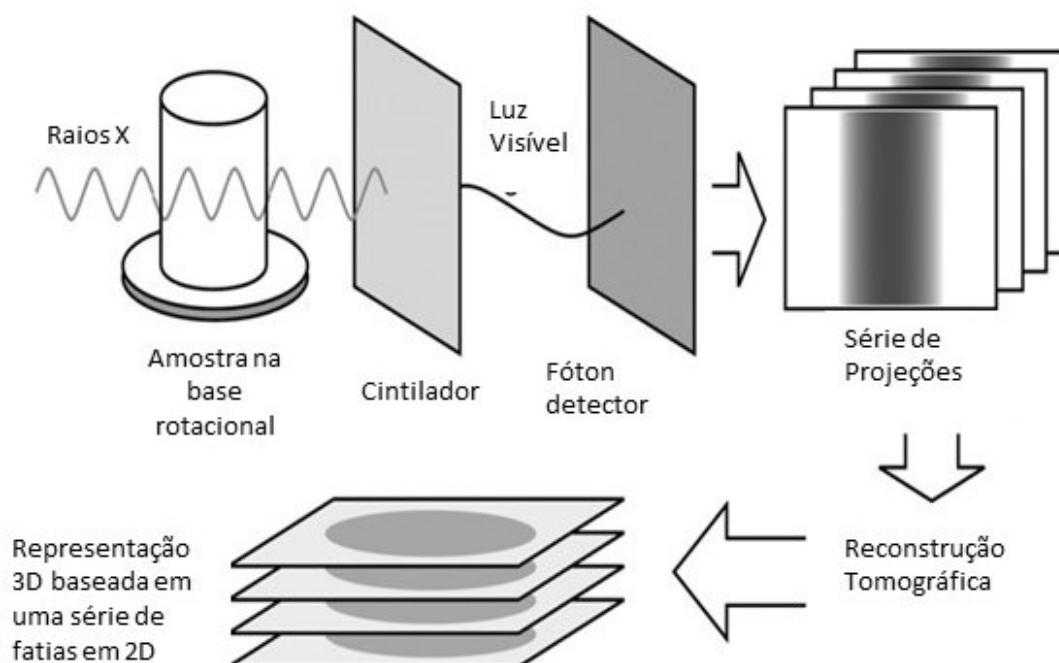


Figura 2.16 – Representação esquemática do processo de aquisição de dados por microtomografia. Modificado de Landis e Keane (2010).

(Landis e Keane, 2010) citam que os valores de atenuação obtidos em três dimensões são normalmente relativos a escala de cor adota. No caso de tons de cinza o valor mais baixo de atenuação (preto) refere-se ao *background* já os valores de tons mais claros estão relacionados a maior atenuação. No processo de quantificação deve-se determinar limites para a definição da estrutura de interesse gerando uma binarização entre o valor de interesse e os demais valores. Na quantificação da porosidade por microtomografia determina-se inicialmente os limites de referência associado ao poro, quantifica-se a quantidade de voxels associados a esse limite e obtém-se a sua relação ao número total de voxels da amostra. A figura a seguir apresenta um processo de limitação de poros baseado em contraste

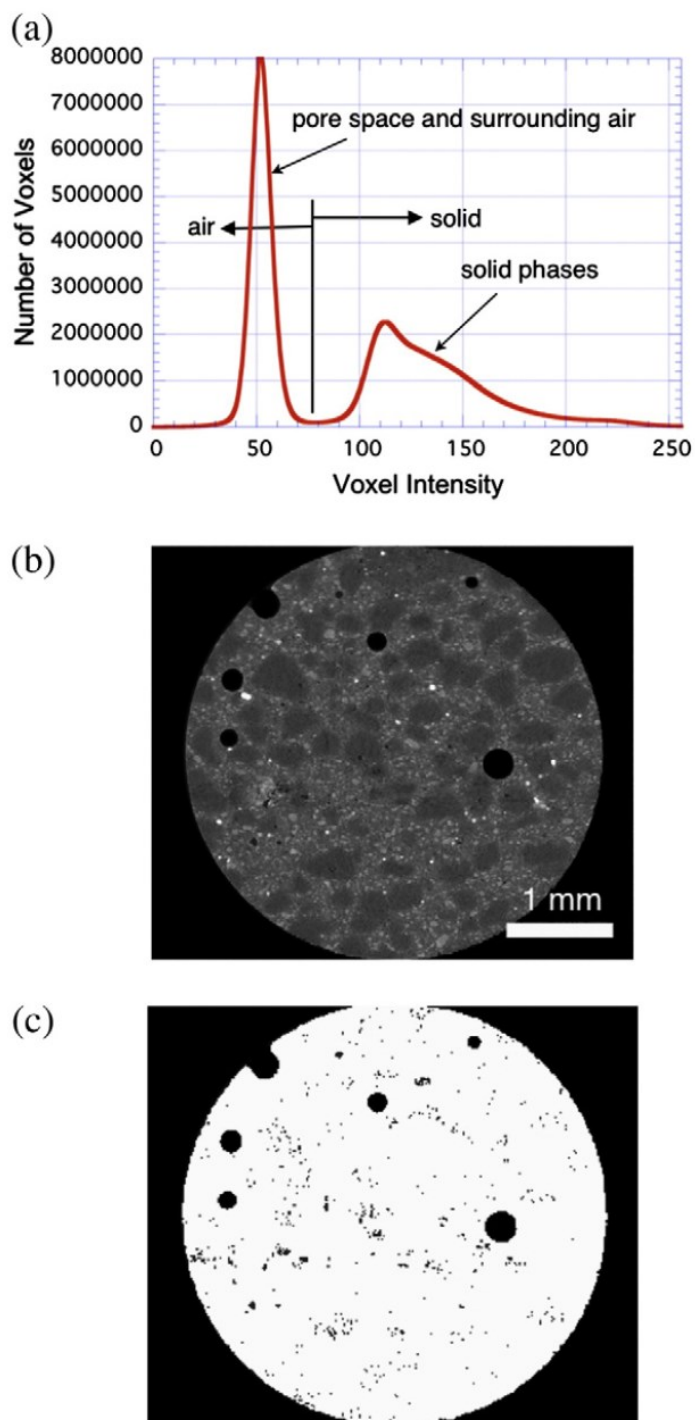


Figura 2.17 – Ilustração de um procedimento de segmentação de imagem. O histograma de intensidade de voxel (a) mostra picos correspondentes aos voxels de maior e menor atenuação. Reconhecendo que a menor atenuação corresponde ao ar circundante e aos poros, um limite pode ser definido, acima do qual o voxel está associado a um material sólido gerando uma binarização. (b) apresenta a imagem antes da binarização, (c) imagem binarizada onde preto representa os poros e o branco a matéria sólida. Modificado de Landis e Keane (2010).

No método de microscopia a porosidade é determinada de forma bidimensional, seja através de um microscópio óptico ou MEV. Geralmente, um meio de alto contraste é injetado nos poros para melhorar o contrato entre poros e grãos sólidos. Este método pode fornecer a porosidade total, mas é descontroladamente impreciso em todas as rochas, exceto aquelas que possuem uma estrutura de poros extremamente isotrópica. No entanto, tem a vantagem de que os tipos de poros e as propriedades microtexturais da rocha podem ser determinados durante o processo.

Estudos de porosidade em formações ferríferas tem-se voltado a obtenção de valores em produtos de minério de ferro (*Lump, Sinter Feed* e pelotas) para prever parâmetros de permeabilidade de gás e a cinética de redutibilidade em alto fornos ou fornos de redução diretas tais como Schneider et al. (2004), Shatoka et al. (2013), Castellanos et al. (2015), Augusto e Paciornik (2017).

As determinações de porosidade em formações ferríferas são escassas, sobretudo no Brasil, merecem destaque os trabalhos de Varajão et al. (2002) com a caracterização da microporosidade em hematitos maciços do Quadrilátero Ferrífero, Mourão (2007) com caracterizações de porosidade e permeabilidade para a Formação Caué, Lima et al. (2013) que determinou valores de porosidade e permeabilidade para rochas da Formação Carajás. Motta et al. (2016) desenvolveram um método indireto para determinação de porosidade baseando-se na partição granulométrica e na densidade mineralógica absoluta.

Varajão et al. (2002) analisaram 21 amostras de hematitos compactos oriundas da mina de Capitão do Mato. Através de imagens obtidas por escaneamento eletrônico os autores identificaram duas classes de poros presentes na hematitas, microporos (de 1Å a 75µm) e macroporos (>75µm). Os microporos ocorrem associados com hematita microplacosa, martita euédrica secundária e goethita, sendo a maior parte desses poros relacionados a dissolução. Os macroporos estão presentes em amostras alteradas, fraturas e em zonas deformadas. Através das técnicas de dessorção de N₂ e injeção de mercúrio os autores encontraram valores de porosidade entorno 2% para amostras não alteradas ou levemente alteradas e valores de até 11% para amostras alteradas. Observaram que amostras com elevada densidade (>4,75 g/cm³) apresentam baixa porosidade (< 2,5%) e amostras com

baixa densidade ($<4,25 \text{ g/cm}^3$) possuem elevada porosidade ($> 6,0\%$.) Em amostras com baixa porosidade a maior parte dos poros se apresentavam com tamanho menor que 200 \AA já em amostras com porosidade elevada os poros menores que 200 \AA representam apenas 20% dos poros totais (figura 2.18)

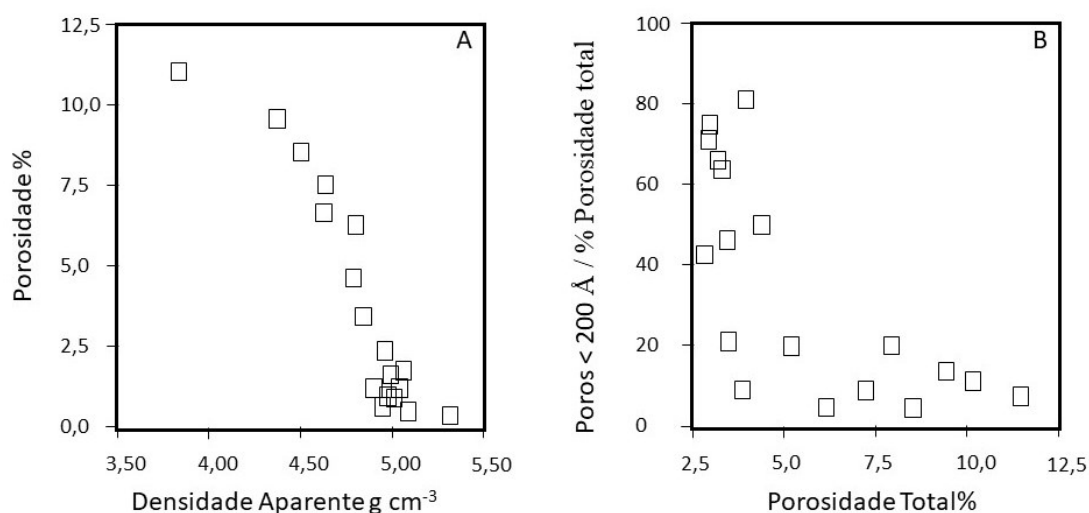


Figura 2.18 – A - Comparação entre a porosidade (%) e a densidade aparente (g/cm^3) . B – Comparação entre a porosidade total (%) e o volume de poros obtidos por dessorção ($D < 200 \text{ \AA}$) (%). Modificado de Varajão et al. (2002).

Mourão (2007) através do uso de porosímetro pela Lei de Boyle e com a preparação de plugs de amostras de Itabiritos e hematititos realizou a quantificação de porosidade. A autora mostra que a porosidade é influenciada pelo perfil de intemperismo estando presente nas amostras estudadas tanto porosidade fissural quanto a porosidade intersticial. A porosidade média obtida para itabiritos frescos (compactos) é de 3,9%, itabiritos semidecompostos 3,3 a 18,3%. Nos itabiritos laterizados e decompostos a porosidade foi 30,0 a 41,4%, itabiritos argilosos apresentaram porosidade média de 44%. Hematititos compactos apresentaram porosidade de 3,1%, hematititos semicompactos 35,9 a 38,7% e hematititos friáveis 28% de porosidade.

Lima et al. (2013) determinaram propriedades petrofísicas em 19 amostras de minério de ferro da Província Mineral de Carajás. Os autores obtiveram valores para a porosidade, densidade de grãos e densidade total. Os ensaios foram realizados em um

permoporosímetro pela lei de Boyle usando amostras íntegras com confecção de plugues para amostras compactas e restituição da amostra em um molde de alumínio com as dimensões do aparelho para as amostras de materiais friáveis. Os autores obtiveram porosidade em torno de 1% para amostras de jaspilitos, 10% para amostras de máficas sãs, 30 a 40% para amostras de hematitito friáveis de 40 a 50% para amostras de máficas decompostas e de 55% para amostras de canga de minério.

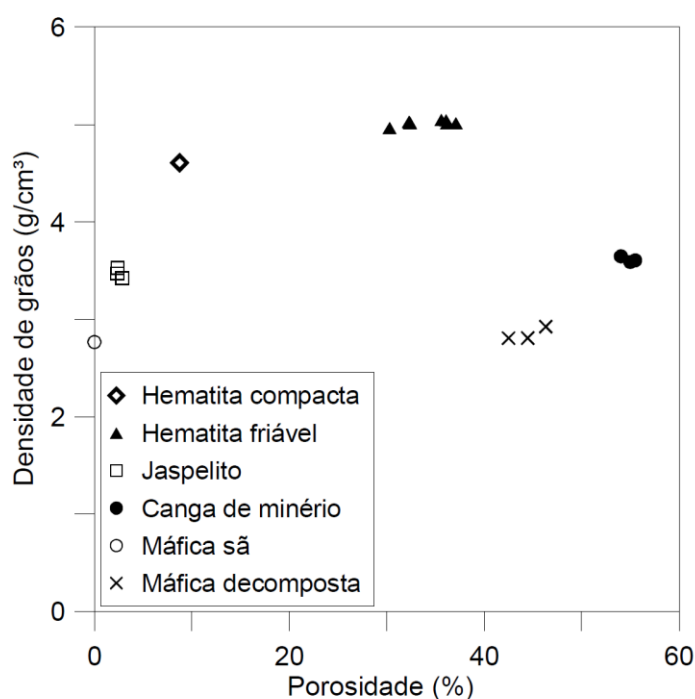


Figura 2.19 – Valores de porosidade versus a densidade dos grãos obtidos por Lima et al. (2013).

2.6 Medidas indiretas de densidade dos grãos, densidade seca porosidade e densidade natural através do cálculo mineralógico normativo

O método de determinação indireta de densidade parte do princípio que a densidade é controlada por três fatores: a densidade dos grãos minerais, a porosidade da rocha e o conteúdo natural de água. Esse método baseia-se em premissas matemáticas para se obter a densidade total da rocha.

A densidade dos grãos minerais é obtida pela conversão dos teores químicos em mineralogia através de cálculo normativo. A multiplicação do percentual mineral pela

densidade de cada mineral permite determinar a densidade dos grãos considerando a porosidade da rocha como nula é possível se obter a densidade mineralógica absoluta. Nessa determinação considera-se que a densidade mineral não depende da textura, por exemplo a hematita que pode se apresentar nas texturas compactas, especulares, granulares e martíticas apresentam a mesma densidade.

A porosidade da rocha e o conteúdo natural de água baseia-se em premissas associadas aos controles geológicos em que o material de estudo encontra-se inserido.

A determinação da composição mineralógica rochosa pode ser feita com o uso do cálculo mineralógico normativo (CNM). O cálculo mineralógico normativo tem a finalidade de prever as assembleias mineralógicas de uma determinada amostra ou rocha com base nos teores químicos. A metodologia de determinação mineral com base em dados químicos, foi desenvolvida inicialmente por Cross, Iddings, Pirsson e Washington no início do século XX (Cross et al. 1902 apud Bickel, 1979), recebendo o nome de CIPW em função das iniciais dos seus criadores. O cálculo foi desenvolvido para estimar a composição mineralógica de rochas ígneas não alteradas e o seu desenvolvimento foi motivado pela dificuldade em se determinar a composição mineral em um grande número de rochas devido sobretudo a cristalização incompleta ou a presença de cristais de tamanho micrométricos. O CNM deve partir de algumas premissas, tal como uma sequência lógica de cristalização, como no caso do CIPW que em 1930 sofre revisões para se adequar a sequência de cristalização mineralógica desenvolvida por Bowen (1922) conforme figura 2.20.

De acordo com Motta (2014) cálculos normativos mineralógicos foram desenvolvidos para outras rochas tais como o NORMAT (Piché e Jébarck, 2004 *apud* Motta, 2014) para rochas da fácies xisto verde; GENORM (Currie, 1991 *apud* Motta, 2014) para rochas ígneas e metamórficas; PELNORM (Merodio et al., 1992 *apud* Motta, 2014) e SEDNORM (Cohen e Ward, 1991 *apud* Motta, 2014) para rochas sedimentares contendo argilominerais; LPNORM (Caritat et al., 1994 *apud* Motta, 2014) para rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares.

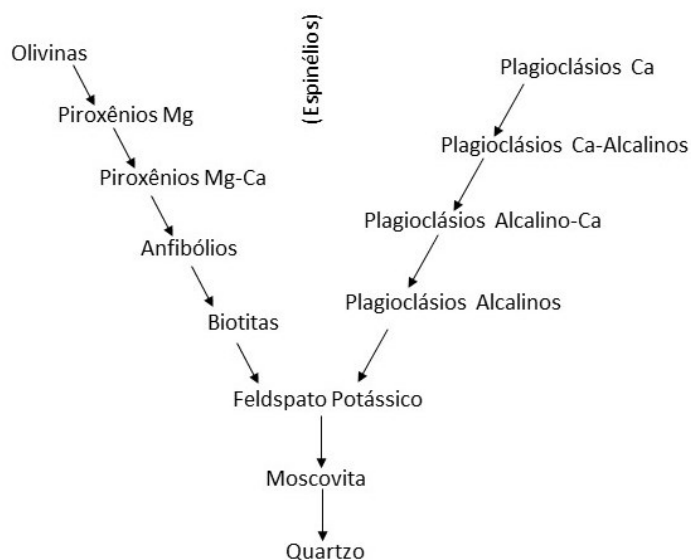


Figura 2.20 – Sequência de cristalização magmática conforme definido por Bowen (1922) para rochas subalcalinas (modificado de Bowen, 1922).

Mesmo existindo várias tentativas de geração de CNM para rochas metamórficas e sedimentares, esses não são utilizados de forma ampla em função dos erros existentes na concepção dos algoritmos. Os processos de intemperismo, transporte, deposição e diagênese para as rochas sedimentares e de rearranjo cristalográfico e recristalização em função da temperatura e pressão em rochas metamórficas podem gerar uma gama de minerais distintos dos protólitos originais e difíceis de serem determinados em uma sequência lógica de formação ou deposição, além das várias formas mineralógicas em que um elemento químico pode estar associado nessas rochas.

Apesar da dificuldade de desenvolvimento de CNM para rochas alteradas, Voicu et al. (1997) através de dados químicos e mineralógicos de perfis intempéricos de rochas em Omai na Guiana, mostraram que um cálculo normativo poderia ser ampliado para rochas alteradas em perfis lateríticos. Os autores citam que os perfis lateríticos são formados por duas zonas de alterações supergênicas típicas. Na zona inferior minerais primários tendem a gerar minerais secundários característicos associados a importantes mudanças

isovolumétricas, mas com preservação da trama mineral da rocha são pelos produtos intempéricos. Na zona superior tem-se a oxidação com mudanças volumétricas e total extinção da trama mineral primária com geração de uma nova trama.

O grau de alteração em uma rocha pode ser definido pelo *chemical index of alteration* (CIA), definidos por Nesbitt & Young (1982) e Fedo et al. (1995) conforme apresentado na equação 2.14. Devido as condições de alteração supergênicas, minerais portadores de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Feldspatos e filosilicatos) tendem a ser removidos do sistema, entretanto o alumínio apresenta baixa mobilidade fazendo-se com que a medida que se evolui no processo intempérico a concentração desse elemento tende a se elevar. Valores entre 50 e 60 indicam intemperismo incipiente, valores entre 60 e 80 intemperismo intermediário e valores maiores que 80 indicam intemperismo intenso a extremo.

$$CIA = \left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \right) \times 100 \quad 2.14$$

Voicu et al. (1997) afirmam que para a zona inferior do intemperismo o valor de CIA oscila entre 60 e 90 e na zona superior os valores são maiores que 80 e frequentemente entre 95 a 100. As oscilações do CIA e a baixa amplitude de valores para zona de intemperismo intenso, dificulta a aplicação direta do CIA no cálculo normativo. Afim de se buscar maior acuidade esses autores recomendam a aplicação do *mineral index of alteration* (MIA), que pode ser definido de acordo com a equação 2.15. Os valores de MIA refletem o grau de transformação mineralógica, sendo incipiente ($MIA < 20$), intermediário ($20 < MIA < 60$) e intenso para extremo ($MIA > 60$).

$$MIA = 2 \times (CIA - 50) \quad 2.15$$

Com base nos valores de MIA, Voicu et al. (1997) consideraram que a assembleia

mineralógica em perfis intempéricos pode ser simplificada em três minerais primários, seis minerais secundários, quatro pares de minerais primários/secundários e cinco minerais que podem ser tanto primários quanto secundários.

Voicu et al. (1997) consideram que a mineralogia poderia ser representada em função dos elementos maiores e na forma de óxido. Citam também que os minerais primários são reliquiares, herdados da rocha de origem, e representados por ilmenita (FeO.TiO_2), magnetita ($\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$) e apatita ($\text{CaO.P}_2\text{O}_5$). Os minerais secundários são originados do rearranjo químico ocasionado pelo processo de oxidação, lixiviação e precipitação e são formados por pirolusita (MnO_2), Al-goethita [$(\text{Fe}_{1,60}\text{Al}_{0,40})\Sigma_{2,0}\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$], Caulinita ($2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$), Gibbssita ($\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$), Boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$) e sílica amorfa ($\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$). Como pares de minerais primários/secundários são considerados anortita ($\text{CaO}.2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$) / epidoto ($4\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$), Ortoclásio ($\text{K}_2\text{O}.6\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$) / Serícita ($\text{K}_2\text{O}.6\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$) , Piroxênio ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$) / Clorita ($5\text{MgO}.3\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{H}_2\text{O}$) , Albita ($\text{Na}_2\text{O}.6\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$) / montmorilonita ($\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$). As proporções serão estabelecidas de acordo com o valor do MIA, isso é, um MIA de 60, indica que 60% do cálcio do par anortita /epidoto estará no epidoto quando 40% se encontraram na anortita. Os minerais primários e secundários são aqueles que podem ser formados em qualquer região do perfil de alteração e podem ser caracterizados por calcita (CaCO_3), hematita (Fe_2O_3), coríndon (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2).

O modelo matemático definido por Voicu et al. (1997) foi esquematizado e é apresentado na figura 2.21.

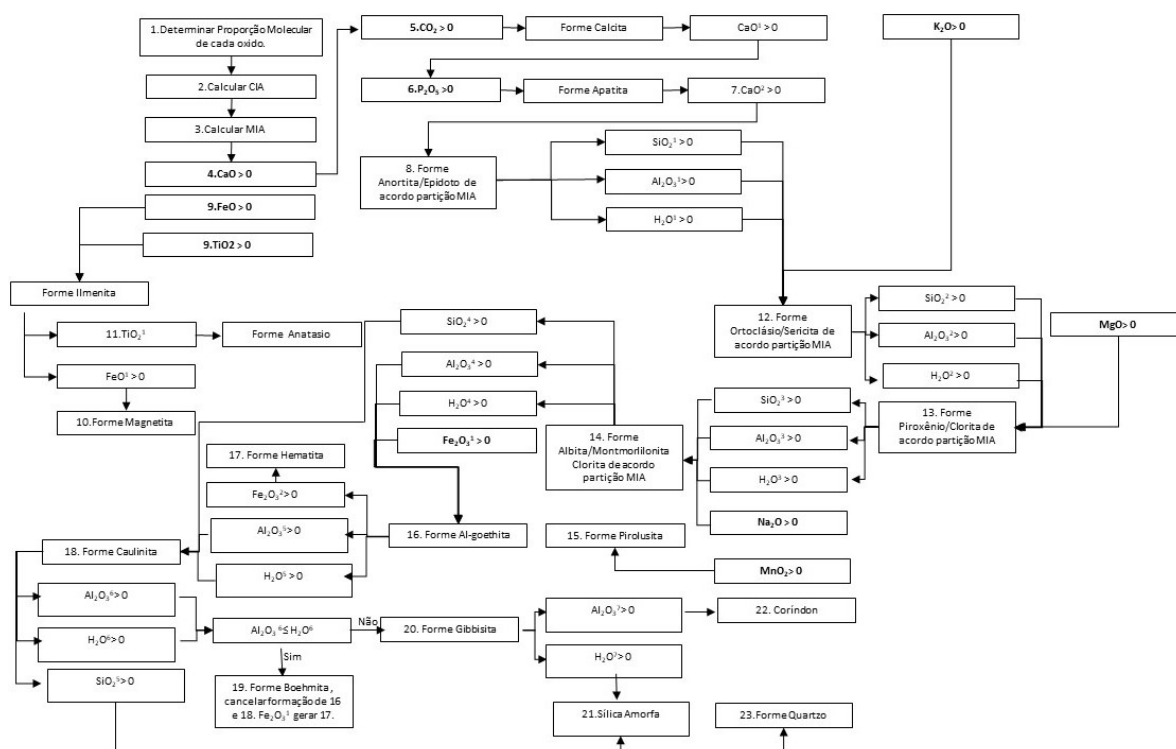


Figura 2.21 – Síntese do cálculo normativo definido por Voicu et al. (1997).

A primeira tentativa de desenvolvimento de um cálculo normativo para as formações ferríferas do Quadrilátero Ferrífero remontam a Ramanaidou (1989 *apud* Ramanaidou, 2009), que considera os minerais hematita/martita (Fe_2O_3), magnetita ($FeO.Fe_2O_3$), quartzo (SiO_2), goethita [$FeO(OH)$], caulinita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] e gibbsita [$Al(OH)_3$] separados de acordo com o perfil intempérico, o próprio autor considera que apesar da tentativa, o grau de complexidade envolvendo a distribuição mineralógica não permitiu elevado acerto.

Ribeiro (2003) baseado na composição simplificada das formações ferríferas da fácies óxido desenvolveu através de modificações do algoritmo desenvolvido por Voicu et al. (1997), um cálculo normativo em terrenos com alterações supergênicas. De acordo com Ribeiro (2003) na fácies óxidos os compostos Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Mn , P_2O_5 , MgO , CaO , PF e FeO , representam mais de 99% da composição mineral com MgO e CaO representando abaixo de 1%.

No modelo de Ribeiro (2003) considerou para a assembleia mineralógica os minerais magnetita (Fe_2O_3), apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$], wavelita [$\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F}).5\text{H}_2\text{O}$], talco [$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], hematita (Fe_2O_3). A sequência dos cálculos para a determinação composicional é apresentada na figura 2.22.

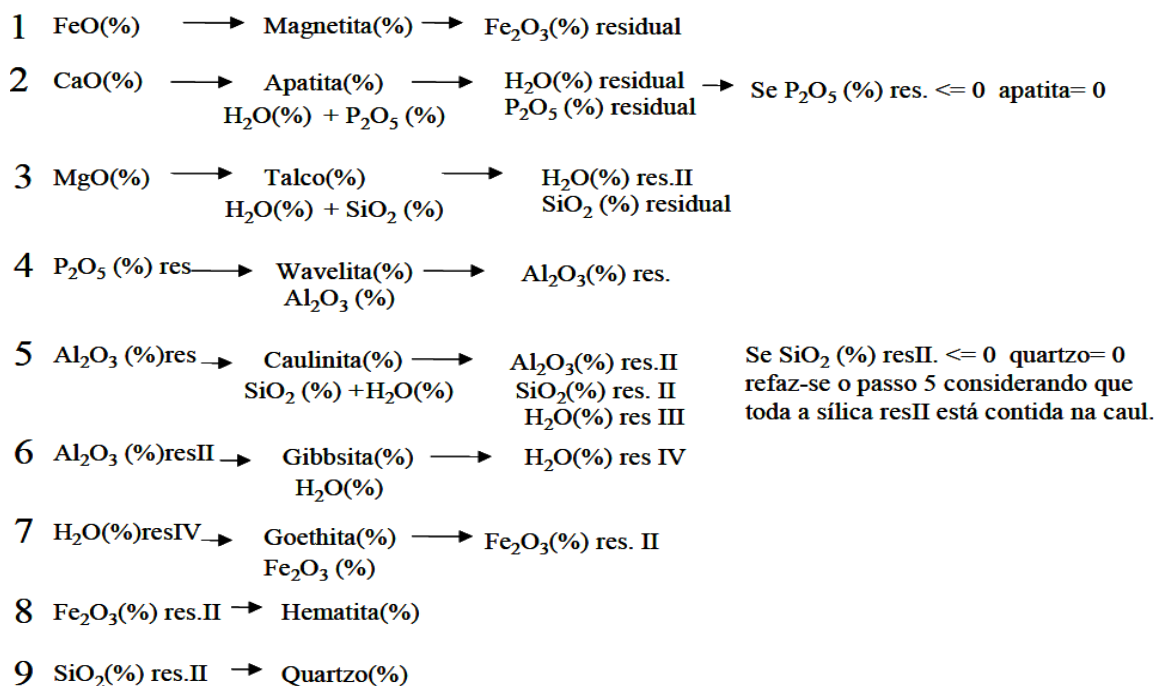


Figura 2.22 – Sequência do cálculo normativo definido por Ribeiro (2003).

Mol & Ribeiro (2011) aplicaram o cálculo normativo desenvolvido por Ribeiro (2003) em 96 amostras de itabirito silicosos da Mina de Alegria. Os autores realizaram um estudo comparativo entre os valores obtidos com percentuais mineralógicos quantificados por microscopia ótica e obtiveram coeficientes de correlação entre os minerais hematita, magnetita e goethita, respectivamente, de 0,80; 0,91 e 0,84; permitindo chegar à conclusão de que a mineralogia normativa pode ser utilizada como variável na estimativa do modelo tridimensional de blocos, permitindo prever o comportamento do minério e otimizar as rotas de processos de beneficiamento, revertendo em melhor aproveitamento do depósito.

Motta (2014) desenvolve um modelo geometalúrgico integrado para as minas de

Galinheiro, Pico e Sapecado. Para a obtenção do modelo aplicou-se equações de regressão multielementar baseadas na composição mineralógica obtida por microscopia ótica com aquela determinada por cálculo normativo mineralógico através da modificação efetuada por Motta (2014) do CNM desenvolvido por Ribeiro (2003). O cálculo normativo desenvolvido por Motta (2014) é apresentado na figura 2.23.

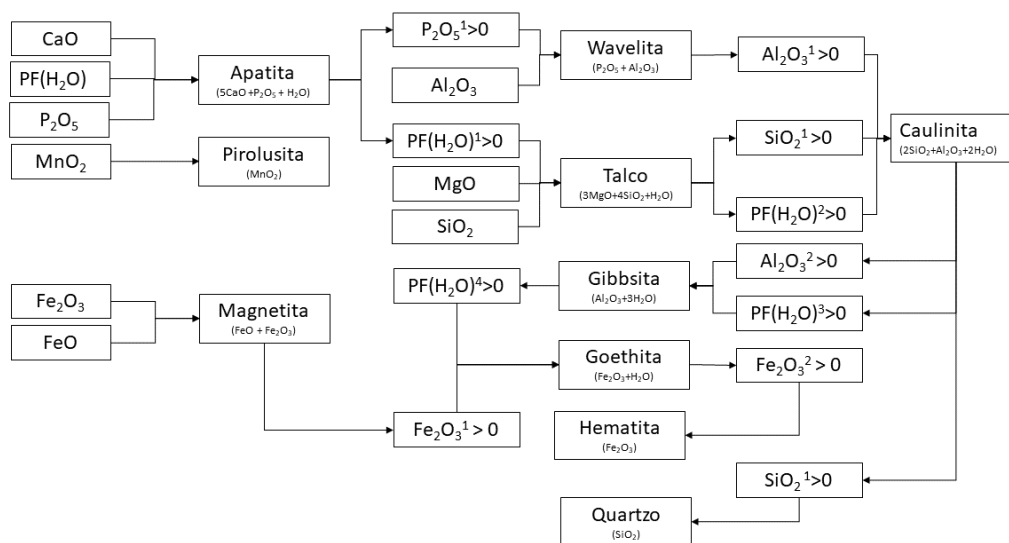
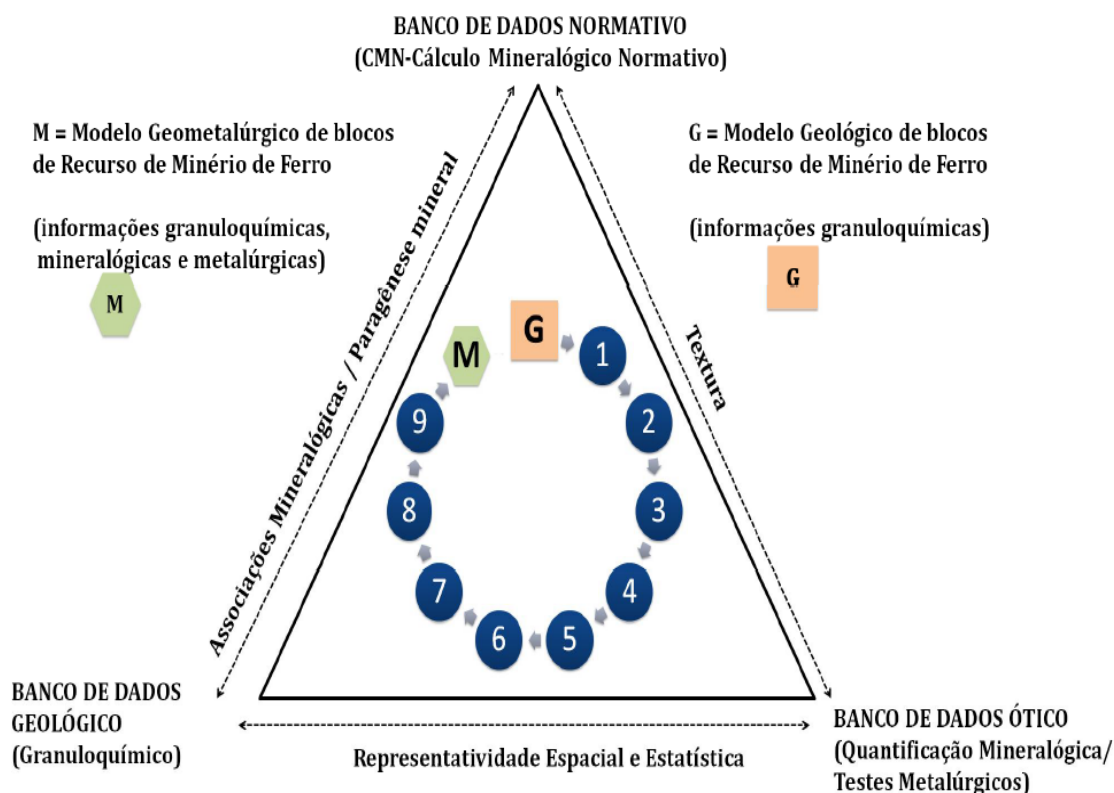


Figura 2.23 – Fluxograma com as modificações do CNM de Ribeiro (2003) efetuada por Motta (2014).

Na elaboração do modelo geometalúrgico Motta (2014) justifica a aplicação de equações multielementares devido ao fato do cálculo normativo não conseguir diferenciar texturas mineralógicas tais como aquelas observadas nos tipos de hematita (compactos, especular, granular e martíticos), em goethita (maciça e terrosa) e no quartzo (livre e misto). A figura 2.24 mostra esquematicamente a metodologia adotada no desenvolvimento do modelo geometalúrgico de Motta (2014).



ETAPAS DA METODOLOGIA DE CRIAÇÃO DE UM MODELO GEOMETALÚRGICO:

- 1= Seleção de Amostras
- 2 = Análises de Microscopia Ótica
- 3=Metodologia de Cálculo Mineralógico Normativo (CMN)
- 4 = Estudo de Regressão Multilinear
- 5= Definição de Equações de Regressão
- 6= Aplicação das Equações de Regressão Linear no banco de dados Geológico Completo
- 7= Análises de Agrupamento Mineralógico ("Cluster Analysis")
- 8= Definição de Domínios Mineralógicos por estimativa de Indicadores (IK)
- 9= Estimativa de Mineralogia e variáveis metalúrgicas utilizando Krigagem Colocada (CKO).

Figura 2.24 – Metodologia para a criação de um modelo geometalúrgico a partir de um modelo geológico de recursos (Motta, 2014).

Motta et al. (2016) consideraram que a densidade para cada mineral é constante e não depende da textura, dessa forma é possível se determinar uma densidade mineral normativa absoluta (DMNA) para cada bloco partindo do *script* desenvolvido para o CNM por Motta (2014). A figura 2.25 mostra o modelo esquemático para obtenção da DMNA.

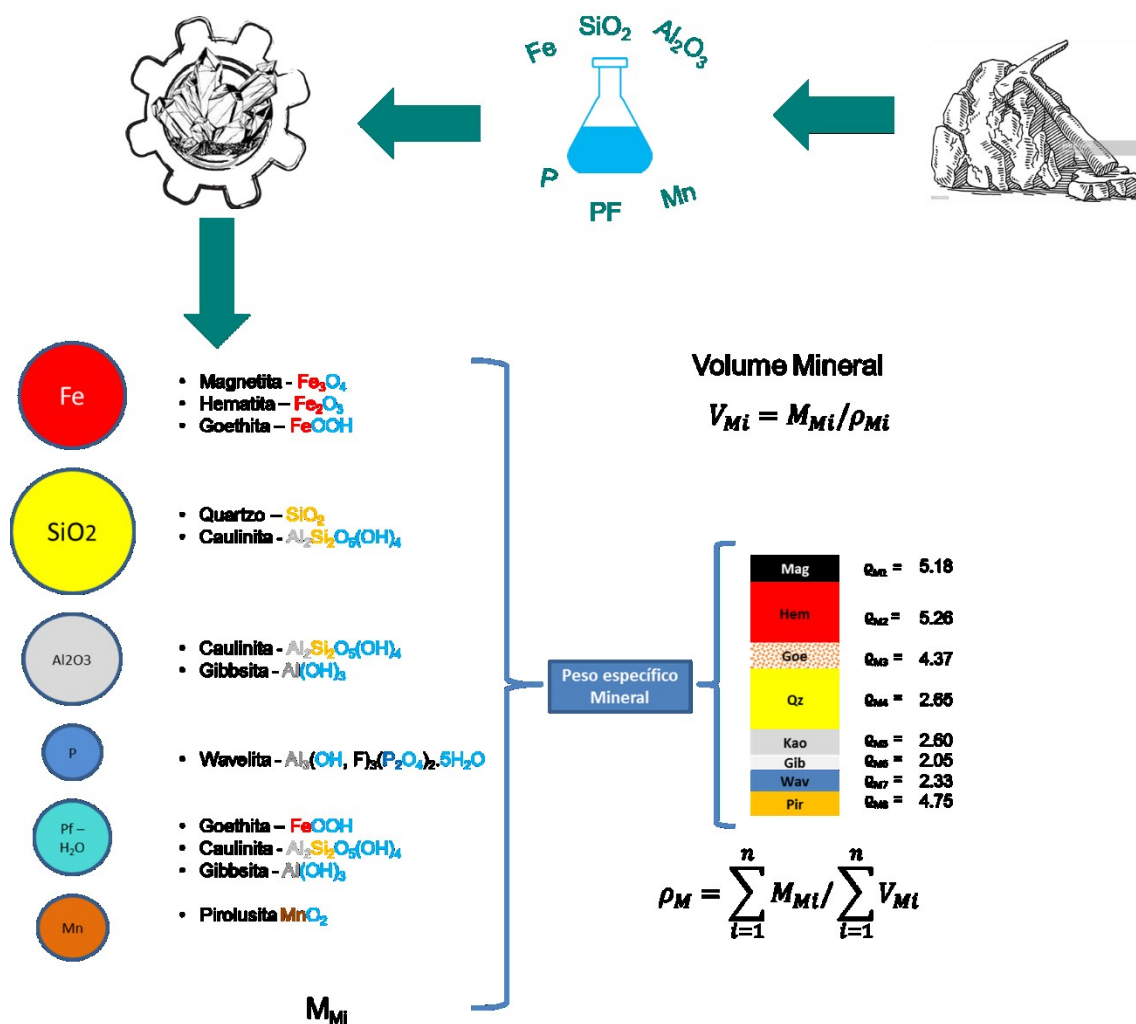


Figura 2.25 – Modelo esquemático para a obtenção da DMNA (modificado de Ribeiro et. al., 2018)

Motta et. al (2016) aceitaram como premissa que a porosidade é fortemente influenciada pela compactidade e determinaram equações de correlação entre a densidade aparente de amostras coletadas *in situ* e a DMNA separadas entre amostras compactas e amostras friáveis (figura 2.26).

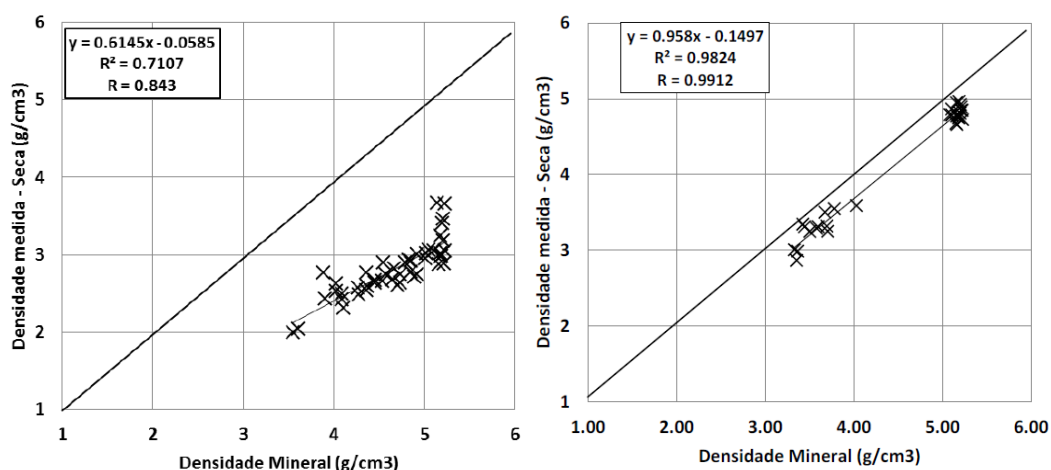


Figura 2.26 – Regressão linear entre a densidade mineralógica e a densidade medida base seca, para amostras friáveis (esquerda) e compactas (direita) conforme Motta et al. (2016)

Motta et al. (2016) consideraram também que as distribuições granulométricas resultantes de peneiramento das amostras teriam correlação com a porosidade total, onde as partículas grossas, maiores que 6,3 mm, teriam a porosidade de acordo com as rochas compactas e as partículas finas, menor que 6,3mm, teriam o comportamento da porosidade de acordo com as rochas friáveis.

Nos modelos geológicos para minério de ferro estima-se além dos elementos químicos a distribuição granulométrica e grânulo-química dessas faixas. Dessa forma, de acordo com os autores citados, a porosidade total seria a soma “ponderada” das porosidades dessas faixas, onde a porosidade dos tipos compactos seria obtida pela regressão de correlação ponderada pela fração da faixa maior 6,3mm e que a porosidade dos tipos friáveis obtida da equação de regressão ponderada pela fração do material passante em 6,3mm. Com base em valores de umidade obtidas em amostras de frente de lavra e devido a necessidade de simplificação consideraram essa como sendo fixa e representada pelo preenchimento de 50% dos poros. A figura 2.27 mostra um resumo da técnica elaborada por Motta et. al.(2016)

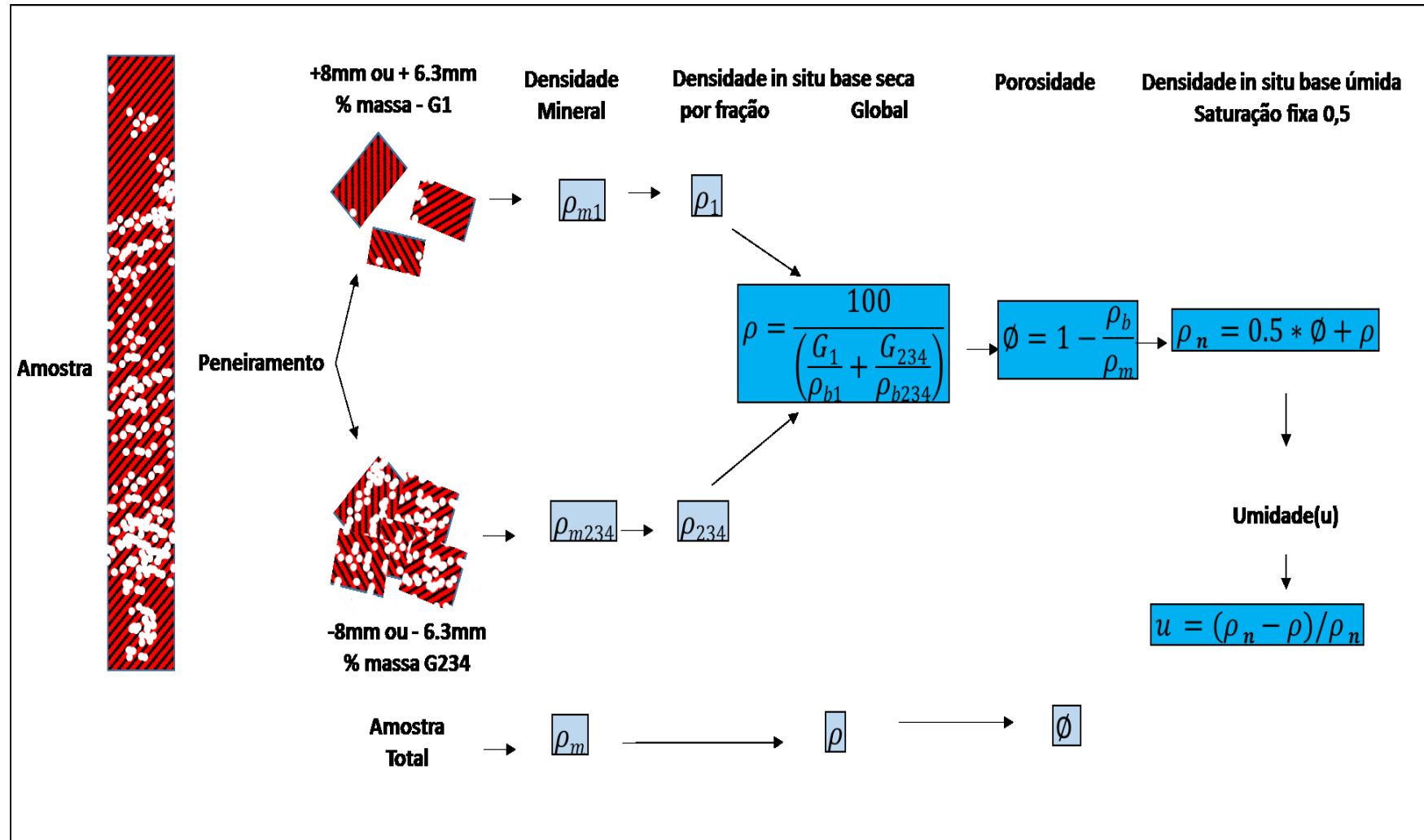


Figura 2.27 – Modelo esquemático de obtenção dos dados de densidade indireta por Motta et al. (2016) conforme Ribeiro et al. (2018)

2.7 Área de Estudo

A mina selecionada para o desenvolvimento do trabalho foi a Mina de Abóboras. A escolha desta mina deve-se ao fato de já ter sido implantada a metodologia de determinação de densidade indireta, por possuir um circuito de lavra e beneficiamento integrado, o que favorece o controle de reconciliação, e informações de densidades absolutas disponíveis pelos métodos tradicionais (Deslocamento de Volume, DV, e Preenchimento de Volume, PV) e por perfilagem geofísica.

A mina de Abóboras está localizada na porção leste do Quadrilátero Ferrífero (Figura 3.1) no município de Nova Lima - MG, a aproximadamente 40 km de Belo Horizonte. Encontra-se inserida no flanco leste invertido do Sinclinal Moeda. O método de lavra da mina é a céu aberto, com desmonte mecânico e com uso de explosivos, o ROM é transportado por caminhões fora de estrada para britadores que adequam a granulometria para transporte por correia até a Planta de Beneficiamento de Vargem Grande I. O Sistema de beneficiamento de Vargem Grande é formado por peneiramento, hidrociclones e concentração por coluna de flotação.

Itabiritos silicosos clássicos onde a sílica é o principal contaminante são os principais itabiritos observados em Abóboras. A faixa de Itabiritos puros ocorre próximo ao contato com o filito da Formação Batatal, localizados na porção leste da mina e se estende até a porção central do corpo. Próximo ao contato com a Formação Gandarela, na porção oeste da mina, os itabiritos começam a apresentar elevado conteúdo de contaminantes, sobretudo aumento nos teores de manganês os quais podem atingir valores da ordem de até 20%.

Spier (2005) cita que esse acúmulo de manganês está relacionado ao colapso da formação ferrífera devido a lixiviação, onde tende-se a formar bacias que proporcionariam o acúmulo de material e precipitação do manganês

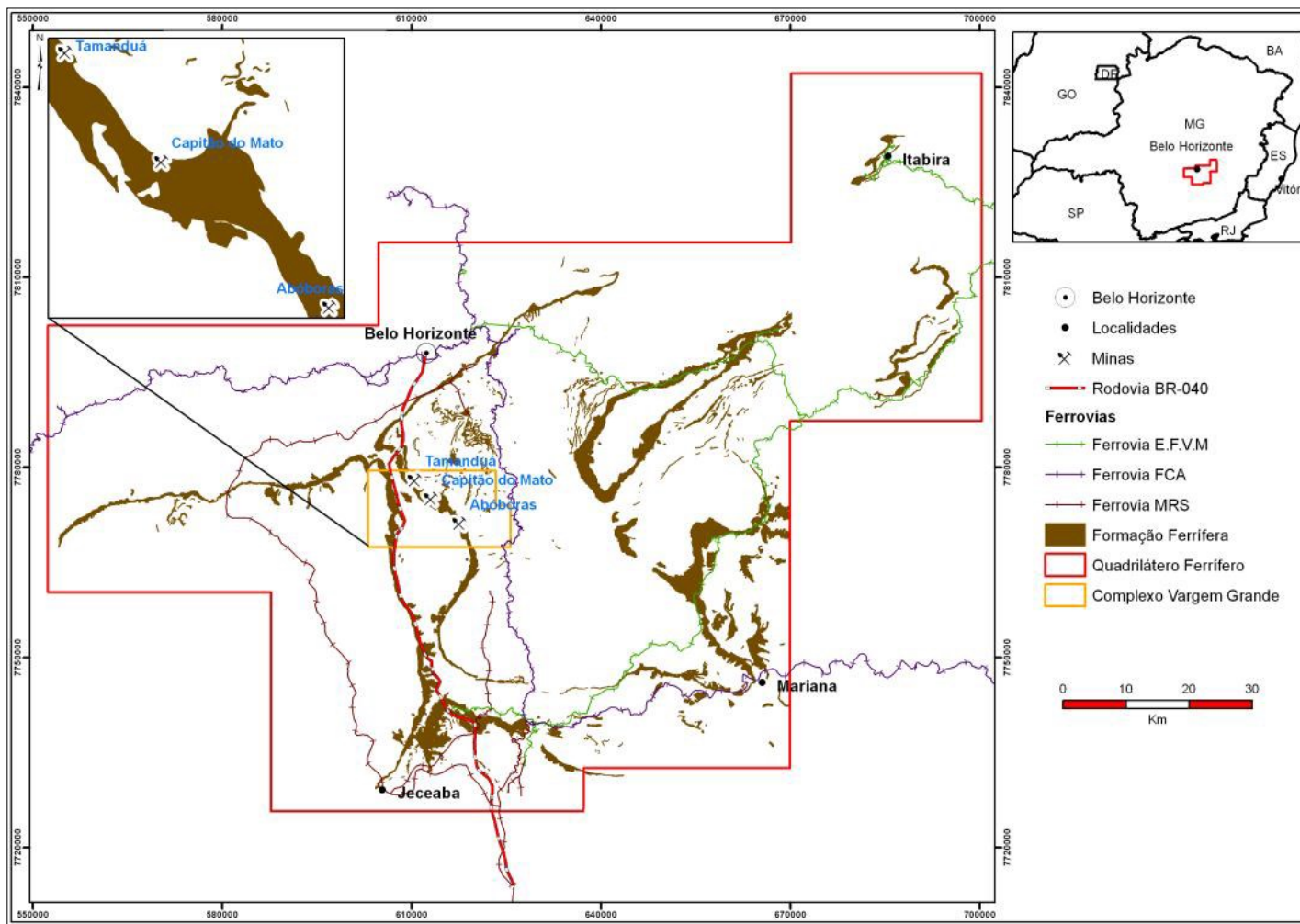


Figura 2.28 – Mapa de localização da Mina de Abóbora - MG.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Selecionou-se amostras de três furos de sondagem diamantada, denominados de ABO-FD00067, ABO-FD00068 e ABO-FD00069. Os furos, realizados entre 10/06/2018 a 10/09/2018, são profundos com o ABO-FD00067 com 402,65m, o ABO-FD00068 com 314,10m e o ABO-FD00069 com 336,0m de profundidade, sendo inclinados em aproximadamente -70° e azimute de 247° . Os furos ABO-FD00067 e ABO-FD00068 partem da formação Cauê até atingir o contato com a formação Gandarela, são furos que interceptaram formação ferrífera contaminada e minério de elevado teor, já o furo ABO-FD00069 foi realizado no centro da formação ferrífera sendo formado predominantemente por itabiritos silicosos (friáveis e compactos) A figura 3.1 mostra a localização dos furos e o mapa litológico para a mina:

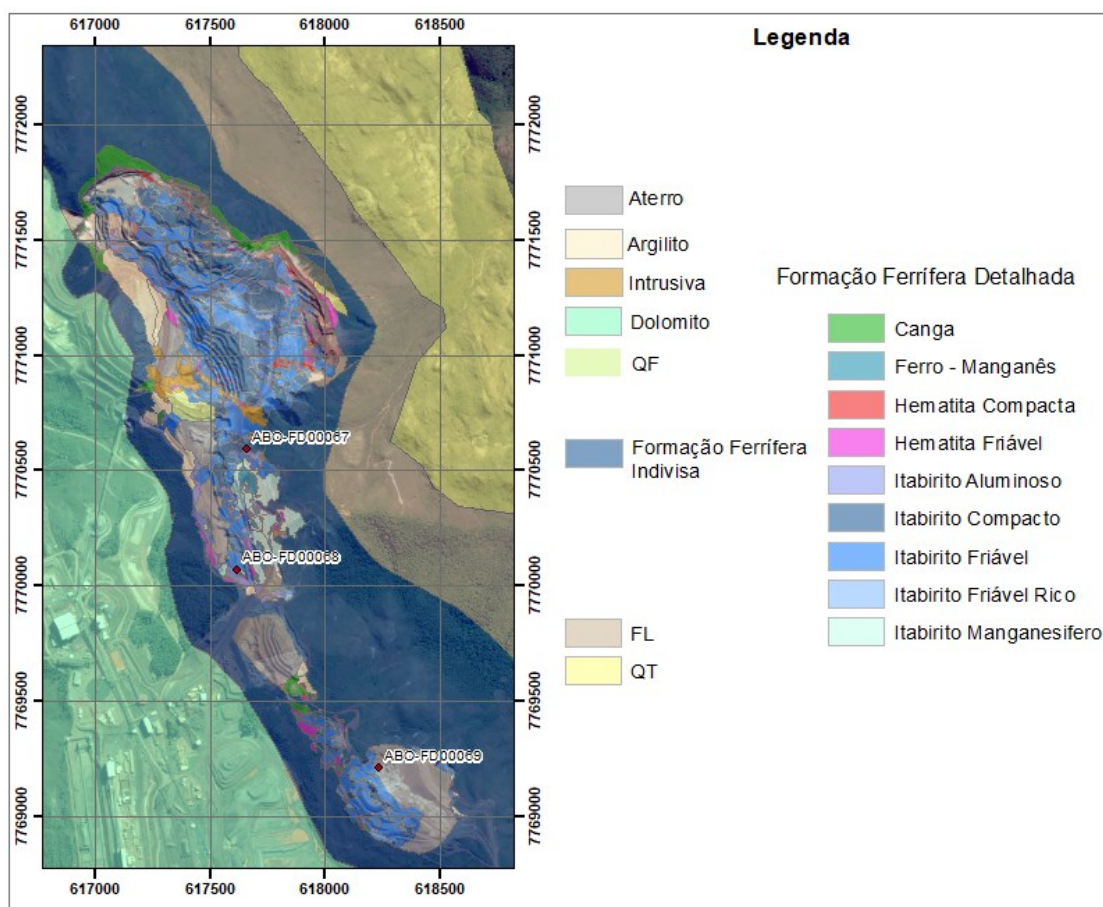


Figura 3.1 – Localização dos Furos geológicos e mapa litológico para a Mina de Abóboras - MG.

No estudo realizado apesar de todo o rigor científico e do elevado número de amostras coletadas, convém citar e deixar bem claro que a informação aqui presente não representa todo o depósito. Os dados aqui obtidos representam informações pontuais (03 furos) para a comparação única e exclusiva com a metodologia do DMNA. A seleção das amostras e dos furos não foram executadas com rigor geoestatístico onde se deve considerar as variabilidades espaciais e não representam de forma alguma as características do depósito como um todo.

Os furos inicialmente foram descritos e pode-se observar que durante o processo de perfuração o uso de fluido faz com que se gere testemunhos íntegros mesmo de material friável, em função sobretudo da coesão aparente, conforme imagem a seguir. A presença de material íntegro permitiu a coleta de amostras de densidade diretamente dos furos.

O trabalho foi separado em duas etapas. Na primeira etapa buscou-se efetuar uma caracterização petrofísica da amostra detalhada com a realização de medidas direta de densidade natural, umidade, saturação, densidade seca, ensaios de porosimetria via microtomografia de raios x e permoporosimetria pela lei de Boyle, densidade dos grãos via picnometria a hélio e picnometria por água além de microscopia eletrônica por varredura. As amostras desta primeira etapa foram coletadas espaçadas de forma a representar as litologias observadas nos furos ABO-FD00068 e ABO-FD00069.

Na segunda etapa do trabalho coletou-se amostras com espaçamento em torno de 1,5m, realizou-se medidas diretas de densidade natural, umidade, saturação, densidade seca e densidade dos grãos via picnometria a água. Buscou-se coletar uma amostra por manobra quando possível, de forma a se representar toda a variabilidade vertical

Todas as amostras coletadas foram enviadas para análise granulométrica (+6,3 mm e -6,3mm) e teores químicos para os elementos C, S, FeO, Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, SrO, TiO₂, P, Cu, PF, de forma a se caracterizar o minério de ferro e permitir aplicar a metodologia estabelecida por Motta et al. (2016) e realizar a comparação com os dados medidos.



Figura 3.2 – Fotografia de intervalos de sondagem com materiais friáveis íntegros.

3.1 Descrição, coleta de amostras e ensaios de densidade

A presença de intervalos íntegros de materiais friáveis e compactos permitiu a coleta 27 amostras diretamente dos testemunhos de sondagem dos furos ABO-FD00068 e ABO-FD00069 para a caracterização petrofísica. As amostras foram coletadas em intervalos de aproximadamente 30m de forma a se tomar ao menos um intervalo das litologias visualizadas. Para a realização dos trabalhos de variabilidade vertical o furo ABO-FD00069 teve a coleta de 235 amostras buscando-se uma amostra por manobra de

sondagem. No total coletou-se 262 amostras. No caso das amostras friáveis observou-se que preservação dos testemunhos ocorria em função da coesão aparente sendo necessário um grande cuidado na coleta das amostras pois em caso de aplicação de um excesso de força ocorria a desagregação do material.

As amostras foram classificadas de acordo com a litologia, a presença de contaminantes e a compacidade.

A descrição visual litológica permitiu verificar se as rochas eram formadas por itabiritos (I), brechas ferruginosas (BREF), hematitos (H), dolomitos (DO) ou quartzitos ferruginosos(QF).

Os itabiritos são marcados pelo bandamento composicional entre as bandas de quartzo de cor branca com bandas de hematita de cor cinza azulada. Os minerais são de granulação fina de aspecto granular, palhetas de specularitas e o quartzo sacaróide é raramente observado. Verificando-se o predomínio de hematita (>90%) a amostra foi classificada como hematito e quando o quartzo predominava como quartzito ferruginoso.

Nas brechas ferruginosas nota-se a presença de fragmentos formados predominante por quartzo com cimento ferruginoso, apesar de deformados não se observa a presença de bandamentos nítidos. As brechas ocorrem na transição da formação ferrífera para os dolomitos e possivelmente podem indicar a mudança da formação Cauê para a formação Gandarela, é escassa na literatura geológica a sua descrição e o seu correto posicionamento estratigráfico é incerto, mas a mesma é observada em todo o flanco inverso do sinclinal Moeda sobretudo em furos profundos e nas minas de João Pereira e Segredo. As brechas ferruginosas estão sendo alvo de estudo por Paula (no prelo) que busca o seu correto posicionamento estratigráfico

Os dolomitos possuem a coloração rósea com maclas brancas, são formados predominante por dolomita, apresentam cristais grosseiros. Laminações de níveis mais hematíticos podem estar presentes. A figura 3.3 mostra os principais tipos observados nos furos.



Figura 3.3 – Litologias observadas nos três furos. A. Itabiro, B. Brecha. C Dolomito.

A presença de contaminantes foi realizada por análise visual para indicar a presença de goethita(GO), onde a cor amarela ocre indicava provável hidratação, e quimicamente para a presença de manganês (MN) ou carbonatos. As amostras com manganês, apresentam coloração praticamente preta, mas a presença deste contaminante foi verificado pela catalisação na decomposição do peróxido de hidrogênio por íons Mn^{4+} com a visualização de liberação de O_2 , já a existência de carbonato foi constatada pela decomposição do carbonato em CO_2 através do ácido clorídrico, com exceção dos dolomitos nenhuma outra amostra apresentou reatividade pronunciada ao ácido clorídrico. Não se encontrou nos furos selecionados a presença de itabiritos dolomíticos ou de itabiritos anfíbolíticos. A figura 3.4 mostra os dois principais contaminantes encontrados



Figura 3.4 – A: Cor ocre indicando o processo de hidratação de um itabirito. B: Rocha com elevado conteúdo de manganês, evidenciado pela coloração preta e pela forte reatividade do manganês com H_2O_2 .

A compacidade foi verificada considerando a resistência do material ao toque e ao golpe do martelo, materiais que se desagregavam receberam a nomenclatura de friável (F), já se fossem resistente ao golpe do martelo eram denominados de compactos (C). Foi criado uma codificação onde o prefixo representa a litologia, infixo o contaminante e sufixo a compacidade. A Tabela a seguir mostra um resumo considerando as codificações para os furos amostrados.

Tabela III.1 – Sumário Amostras considerando a codificação e distribuição nos furos

Codificação/Furo	ABO-FD00067	ABO-FD00068	ABO-FD00069
BREFC	14	2	0
DOC	24	2	0
HF	0	1	0
IC	48	0	3
IF	89	2	10
IGOC	12	1	1
IGOF	9	0	0
IMNF	38	5	
QFC	1	0	0
Total	235	13	14

Imediatamente após a descrição das amostras essas foram coletadas para a realização dos ensaios de densidade. As amostras foram envelopadas em filme osmótico de PVC *PolyVinyl Chloride* (figura 3.5) evitando-se a geração de espaços vazios entre a amostra e o filme e tiveram as massas e o volumes determinados.



Figura 3.5 – Processo de envelopamento das amostras com filme osmótico de PVC.

A aplicação do filme osmótico é realizada para que os poros não sejam saturados por água subestimando o volume, evita-se também no caso das amostras friáveis a perda da coesão aparente e a desagregação das amostras.

As massas foram tomadas em duas balanças eletrônicas. Uma com precisão analítica de 0,01 g com limite superior de até 1500g de fabricação da empresa Ohaus modelo Adventurer. Amostras acima de 1500g tiveram as massas medidas em uma balança da marca Toledo com capacidade de carga de até 120kg e precisão de 0,01 kg.



Figura 3.6 – Balanças utilizadas na determinação das massas das amostras.

Utilizou-se pesos padrões de 500g e 1000g e a junção dos dois (1500g) para se verificar a exatidão da balança de precisão (Ohaus-Adventure). A cada 10 tomadas de massa das amostras realizou 01 medida. Os dados apontaram um viés na leitura da balança a menor em 0,05%, o que foi tomado como aceitável. Os valores obtidos são apresentados na figura 3.7.

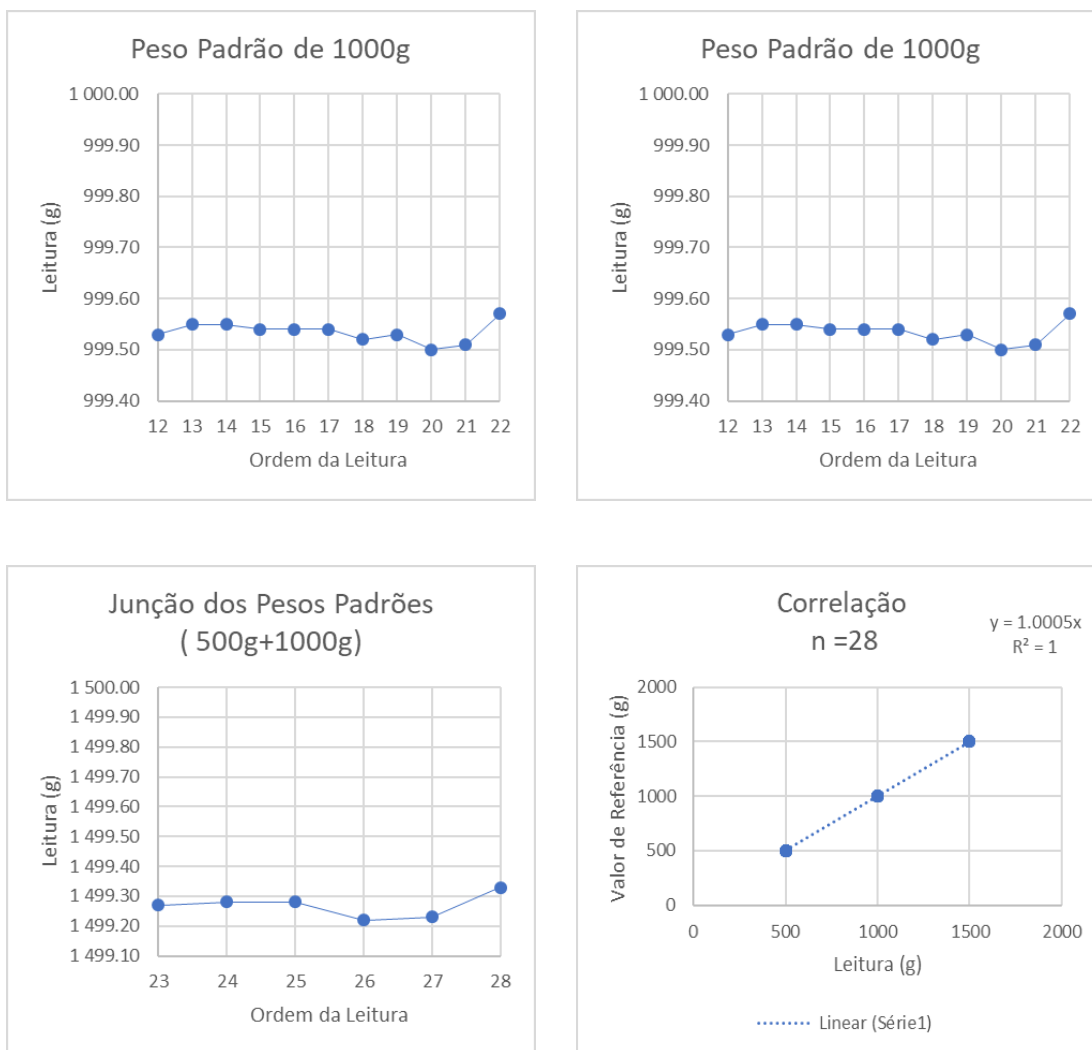


Figura 3.7 – Controle de exatidão da leitura da balança de precisão e comparação com os valores dos pesos padrões

Devido a disparidade de capacidade das balanças, 10 amostras com massa menor que 1500g tiveram a massa também registrada na balança de grande porte. Os valores obtidos são apresentados abaixo.

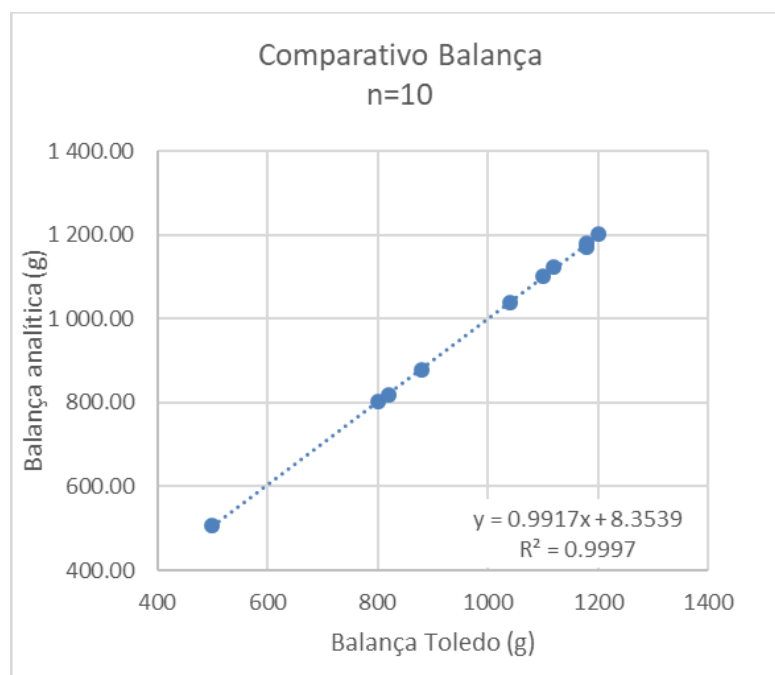


Figura 3.8 – Controle de exatidão da leitura da balança de precisão e comparação com os valores dos pesos padrões

As diferenças ente as medidas indicaram um desvio relativo de $\pm 0,35\%$ entre as duas balanças, devido a diferença de escala os valores também foram aceitos.

A cada 05 leituras as massas das amostras foram repetidas. Realizou-se 63 repetições sendo que em 35 se obteve valores idênticos. Das amostras com diferenças entre as leituras a menor diferença absoluta foi 0,01g e a máxima de 0,99g com média de 0,03g. Os valores são apresentados na figura 3.9.

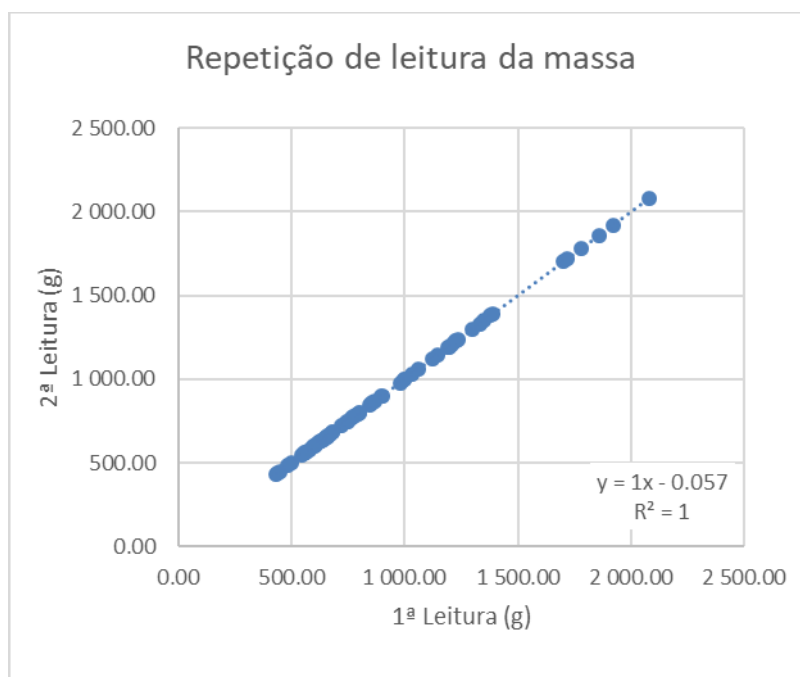


Figura 3.9 – Controle de precisão das medidas de massa das amostras

A determinação do volume ocorreu pelo método de deslocamento de volume, com o uso de uma proveta de poliuretano da fabricante Nalgon de 2000mL, graduada em 20 mL com o erro de $\pm 10\text{mL}$ (metade da menor escala). Para fins de efeito de determinação de volume considerou a leitura de capacidade da proveta (mL) equivalente a leitura de volume (cm^3). A figura 3.10 mostra o processo de determinação do volume das amostras.

Uma das amostras de maior dimensão (ABO-FD00069-08) teve a massa e o volume registrado com e sem o uso da película de filme osmótico de PVC, os valores foram respectivamente de 3285g e 3280 g e de 950 cm^3 e 940 cm^3 . De acordo com Small *et al.* (2008) a densidade do filme osmótico de PVC média é de $0,918\text{g/cm}^3$ para a massa de 5g o volume esperado é de $5,44\text{ cm}^3$ dentro variação de leitura de $\pm 10\text{mL}$. A variação relativa ao uso do filme osmótico foi de 0,9% na medida da densidade. Considerando que a referida amostra foi uma das que mais se utilizou filme osmótico. Pode-se aceitar para todas as demais que o erro associado ao uso do filme osmótico é desprezível.



Figura 3.10 – Processo de medida de volume pela técnica de deslocamento de volume. A proveta foi completada com água até o volume de 1000mL e posteriormente a amostra foi inserida gerando um deslocamento de volume de 400mL.

O Processo de determinação da precisão do volume foi verificado através de duplicatas de 56 leituras. A diferença absoluta máxima entre as leituras foi de 10 cm³ sendo que em 47 os valores foram idênticos. A figura 3.11 mostra a correlação entre as leituras.

Os testes foram realizados a temperatura média de 26°C com oscilação de temperatura entre 22°C a 30°C. O laboratório encontra-se a altitude de 1274,43 m acima do nível do mar.

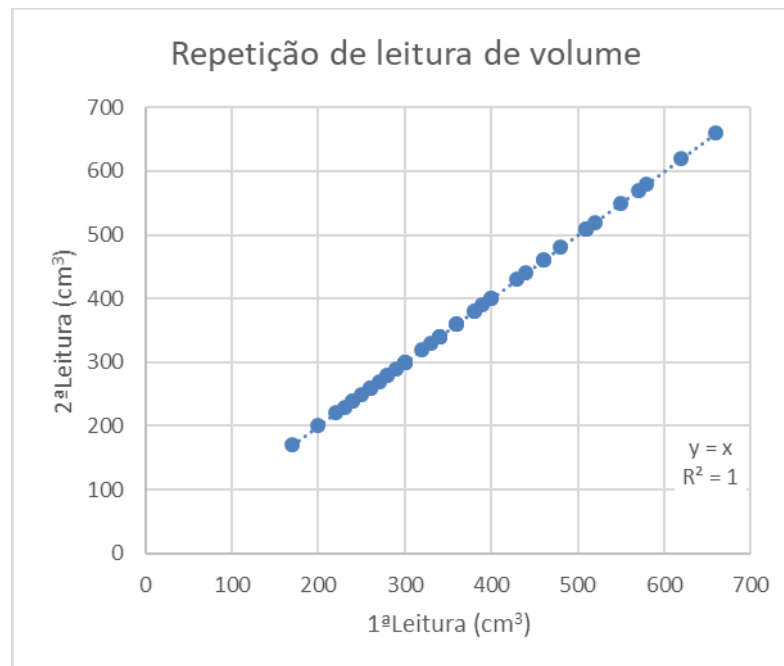


Figura 3.11 – Controle de precisão das medidas de volume das amostras.

Para fins de controle a densidade da água foi determinada durante os experimentos com 07 medidas tomadas. Figura 3.12.

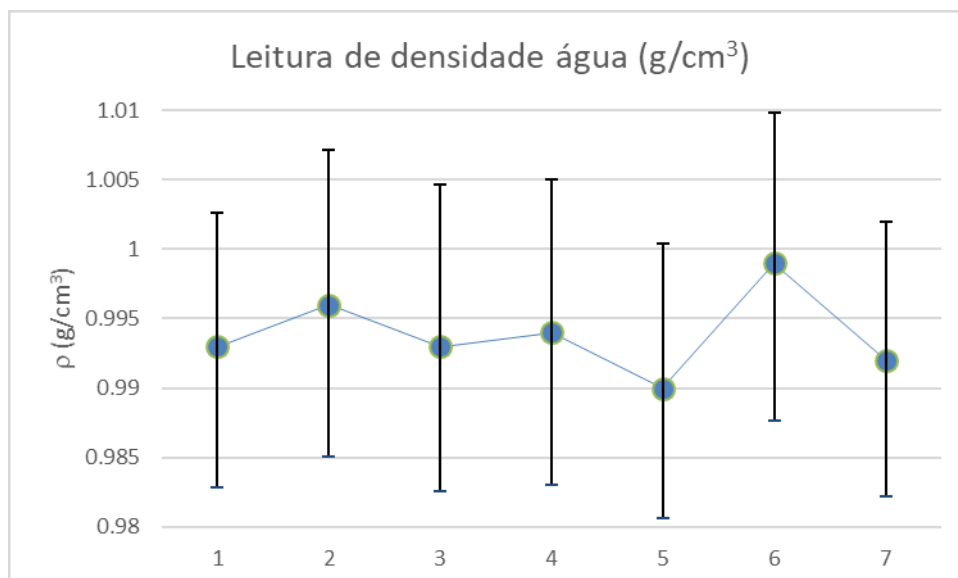


Figura 3.12 – Variação da densidade da água durante os experimentos. As barras representam a variação de valores considerando o erro de 10mL durante as leituras.

3.2 Porosimetria Direta

Como se observou que a coesão aparente possui forte influência em manter as amostras integras e com o foco de se determina a porosidade das amostras optou-se por não se realizar a secagem das amostras, uma vez que essas poderiam se desagregar. Para a determinação da porosidade se selecionou o método de porosimetria a gás pela lei de Boyle e de se realizar a microtomografia com o intuito de se observar a distribuição dos poros.

Os ensaios foram realizados na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) através de contrato realizado com a Vale S.A. Devido a possibilidade de desenvolvimento de trincas durante o transporte das amostras, que poderiam superestimar o valor da porosidade, aplicou-se nas amostras de materiais friáveis uma camada de parafina sobre o filme osmótico. Durante o processo de aplicação de parafina duas amostras foram desagregadas, ABO-FD00069 AM 03 e ABO-FD00068 AM07., não sendo enviadas para porosimetria, 25 amostras foram enviadas para caracterização de porosimetria direta, sendo 15 amostras de materiais friáveis e 10 amostras de material compacto.

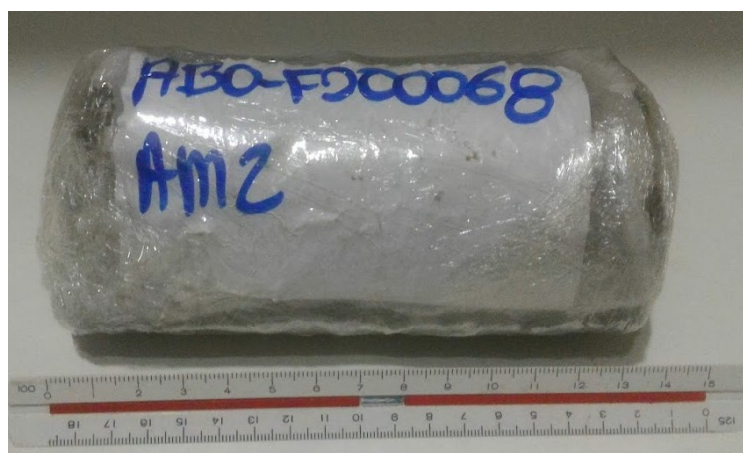


Figura 3.13 – Exemplo de amostra friável envolvida em parafina e posteriormente recoberta com filme osmótico de pvc.

Devido as características do aparelho para a realização dos ensaios de permoporosimetria, (permoporosímetro DV-4000 Weatherford), as amostras devem apresentar um formato cilindro e possuírem 1 ½” de diâmetro e 100mm de comprimento máximo. As amostras

foram coletadas em testemunhos de 9” de diâmetro e comprimento variável. Com o intuito de regular as dimensões essas necessitaram ser recortadas, a esse processo se dá o nome de plugagem. Solicitou que a plugagem fosse realizada longitudinalmente ao eixo maior da amostra. A UFRJ escolheu a empresa SOLITEC para a realização desse trabalho, por se tratar de uma empresa com rotina em preparação de plugs para ensaios de porosidade para a indústria de petróleo.

Com o intuito de aumentar a resistência das amostras de materiais friáveis se aplicou resina epóxi, filme de alumínio e resina acrílica. Tentou-se realizar o processo de plugagem em todas as amostras de friáveis não tendo sucesso em nenhuma dessas amostras ocorrendo sempre a desagregação do plugue.

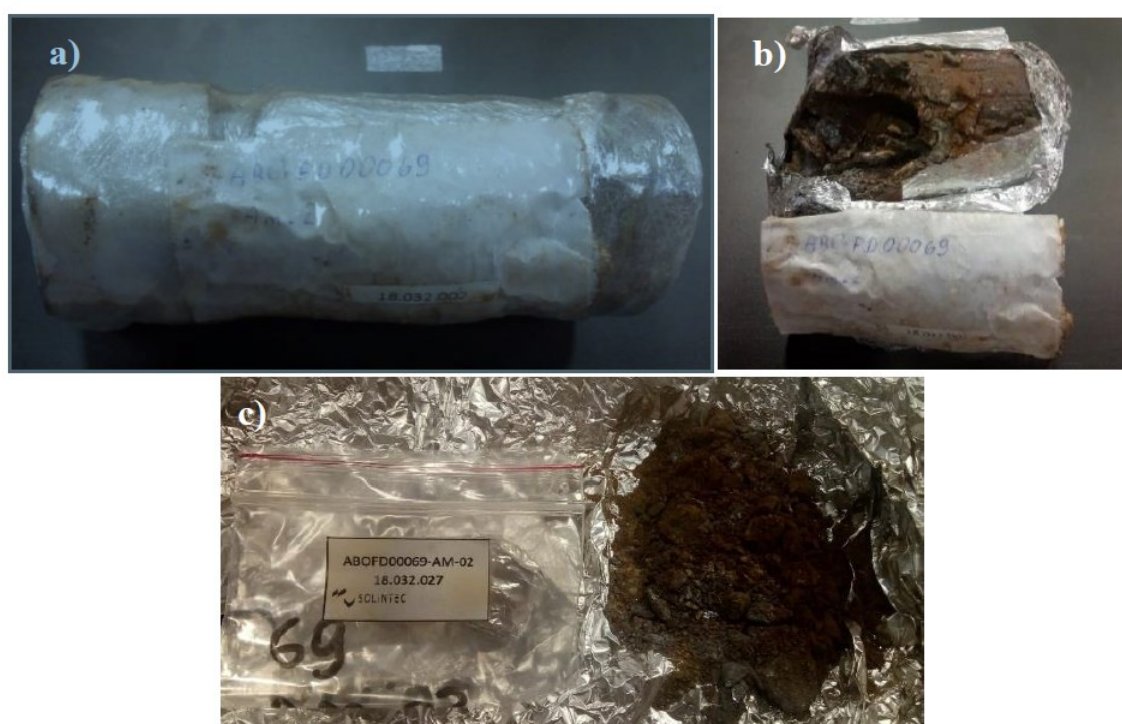


Figura 3.14 – Amostra ABO-FD00069 AM 02, mesmo com os invólucros de parafina, filme osmótico e papel alumínio a amostra se desagregou durante o processo de plugagem, inviabilizado a porosimetria. A) amostras antes da plugagem. B) vestígio de fragmento da amostra após a tentativa plugagem. C) Desagregação da amostra.

Das 10 amostras compactas, a amostra ABO-FD00069 AM11, não teve condições de plugagem pois a mesma fraturava-se com muita facilidade, similar ao ocorrido nas amostras friáveis. Devido as dimensões foi possível de se gerar dois plugues para as amostras ABO-FD00069 am 08 e ABO-FD00068 -AM 01. O plugue da amostra ABO-FD00069 AM14 gerou uma fratura durante o processo. A figura 3.15 mostra a fotografia dos plugues entregues pela empresa Solintec



Figura 3.15 – Plugues gerados das amostras compactas.

3.2.1 Permoporosimetria pela Lei de Boyle

Os ensaios de permoporosimetria foram realizados no permoporosimetro automatizado modelo DV-4000 de fabricação da Weatherford Laboratories (figura 3.16), pertencente ao Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP) da UFRJ. Das amostras com plugue confeccionados a amostra ABO-FD00069 AM.14 não pode ser estudado devido a fratura.

O processo de medição ocorreu sobre as condições de não confinamento (pressão atmosférica). Realizou-se também a medição das amostras sobre condição de

confinamento. No processo de confinamento, as amostras foram inseridas dentro de uma camisa de borracha (cilindro vazado) com pistões no topo e base por onde os gases passam. O confinamento é hidrostático e o fluido utilizado, água, não entra em contato com a amostra. A câmara da amostra foi submetida a uma pressão de 1000psi e introduzido gás hélio no sistema para a leitura do volume de sólidos. Tiab e Donaldson (2015) citam que a realização de teste de permoporosimetria sobre condição de confinamento tende a representar a condição da porosidade da amostra *in situ*. A pressão aplicada no teste representa a condição da amostra sobre uma coluna rochosa, densidade média de $2,65\text{g/cm}^3$, de 275m.

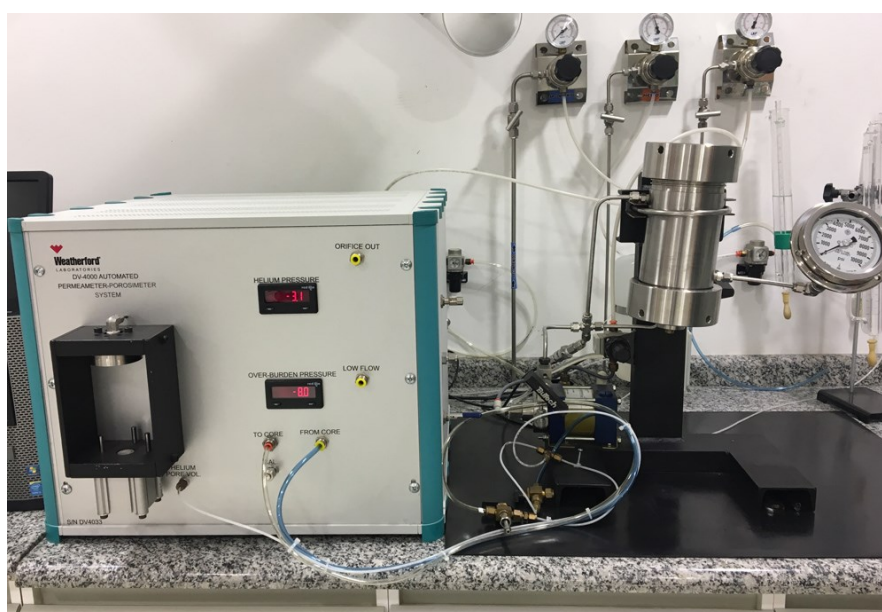


Figura 3.16 – Permoporosímetro modelo DV-4000 utilizado nos ensaios.

Todo o processo de medição foi realizado de acordo com as recomendações de API (1998).

Devido as configurações do aparelho o volume de sólidos foi determinado automaticamente pelo sistema. O plugue ABO-FD00068 AM 13 fraturou durante os ensaios petrofísicos impossibilitando a análise. Acredita-se, que isso tenha ocorrido por se tratar de uma amostra compacta e de baixíssima porosidade.

3.2.2 Microtomografia de raios X computadorizada

Com foco na realização de uma análise quantitativa da porosidade total e da estruturação associada a porosidade de 16 amostras foram medidas. Do furo ABO-FD00068 selecionou-se as amostras 02, 04, 05, 06 e 09, já do furo ABO-FD00069 as amostras 01, 06, 10, e 11. Com o intuito também de se comparar os valores obtidos pelo permoporosímetro pela lei de Boyle com a porosidade medida pelo Microtomografia selecionou-se 07 plugues sendo 03 do Furo ABO-FD00068 (amostra 11 plugue A, amostras 12 e 13) e 04 do Furo ABO-FD00069 (amostras 08 plugue A, 09, 12 e 13). A figura 3.17 mostra as amostras e os plugues utilizados no estudo.



Figura 3.17 – Amostras em que se realizou a elaboração de modelos tridimensionais de e atenuação linear de feixes de raio x e com a porosidade total medida através da técnica de Microtomografia por Raio-x.

Os escaneamentos foram realizados no Laboratório de Instrumentação Nuclear da UFRJ, pela Dra Alessandra Machado com supervisão do professor Dr. Ricardo Lopes. O trabalho foi executado em um sistema fabricado pela empresa GE, modelo Phoenix Vtomex|m, com tubo de raios X microfocado com tensão máxima 300 kV/500W e um arranjo de detectores GE DXR digital (tela plana), tamanho de pixel de 200 μ m, 1.000x1.000 pixels, 200x200 mm (8”). Figura 3.18



Figura 3.18 – Microtomógrafo modelo Phoenix V|tome|x m do Laboratório de Instrumentação Nuclear da UFRJ.

O sistema operou com tensão e corrente em um range de 130 a 220 kV e 205 a 315 μ A, respectivamente. Os tamanhos dos pixels correspondem a um intervalo de 35-85 μ m. Os parâmetros de tensão, corrente e tamanho de pixel variaram de acordo com o tamanho das amostras. Isso deve-se ao fato que amostras de menor tamanho podem ficar mais próximas a fonte aumentando a resolução da projeção os parâmetros de aquisição são apresentados na tabela III.2

Tabela III.2– Parâmetros de Aquisição utilizados no processo de microCT

Amostra	Tensão (kV)	Corrente (μA)	Tamanho de Pixel (μm)	Número de projeções
ABO-FD00068-AM-02	180	265	52	1200
ABO-FD00068-AM-04	180	280	75	1200
ABO-FD00068-AM-05	170	300	37	1200
ABO-FD00068-AM-06	180	280	81	1200
ABO-FD00068-AM-09	170	310	70	1200
ABO-FD00068-AM-11	130	265	35	1000
ABO-FD00068-AM-12	120	290	35	1000
ABO-FD00068-AM-13	130	230	62	1000
ABO-FD00069-AM-01	170	290	72	1200
ABO-FD00069-AM-06	180	280	85	1200
ABO-FD00069-AM-10	170	300	85	1200
ABO-FD00069-AM-11	170	300	54	1200
ABO-FD00069-AM-12	160	315	50	1000
ABO-FD00069-AM-13	160	315	55	1000
ABO-FD00069-AM-8	220	205	53	1000
ABO-FD00069-AM-9	160	315	50	1000

A reconstrução foi feita utilizando o software Datosx 2 Rec. O software trabalha com a transformada de Fourier obtendo-se tomografias perpendiculares ao eixo Z. A figura 3.19 apresenta as etapas de aquisição e a figura 3.20 a imagem restituída.

A porção relacionada ao invólucro de proteção das amostras foi removida da análise de forma a não se interferir nos resultados bem como a região onde foram realizadas as tentativas de plugagem. A figura 3.21 mostra um histograma em escala de cinza antes e após a remoção do invólucro de parafina e ruídos de borda.

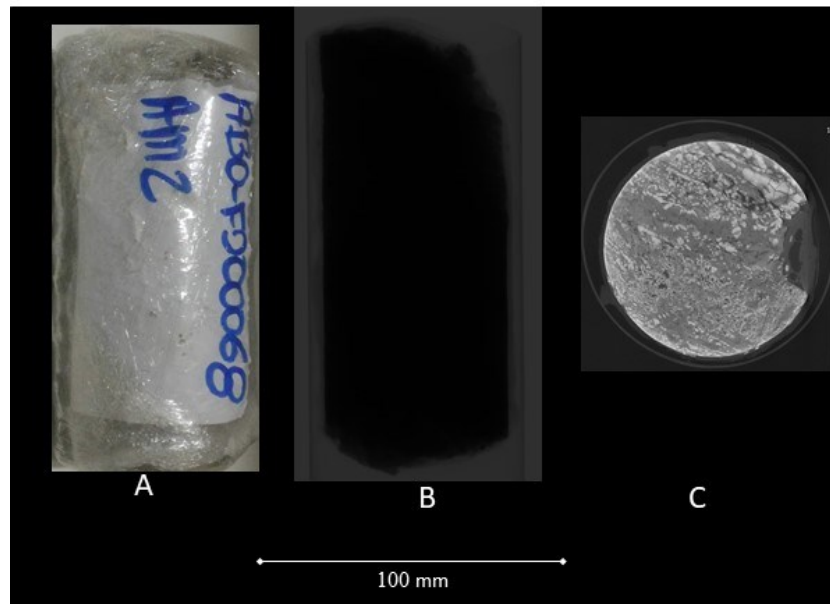


Figura 3.19 – Etapa de aquisição dos dados de microtomografia computadoriza. A) Amostra ABO-FD00068-AM02 utilizada no ensaio. B) Imageamento de número 650 de 1200 aquisições realizadas. C) Restituição de número 750 de 1751 tomografias realizadas, realizadas

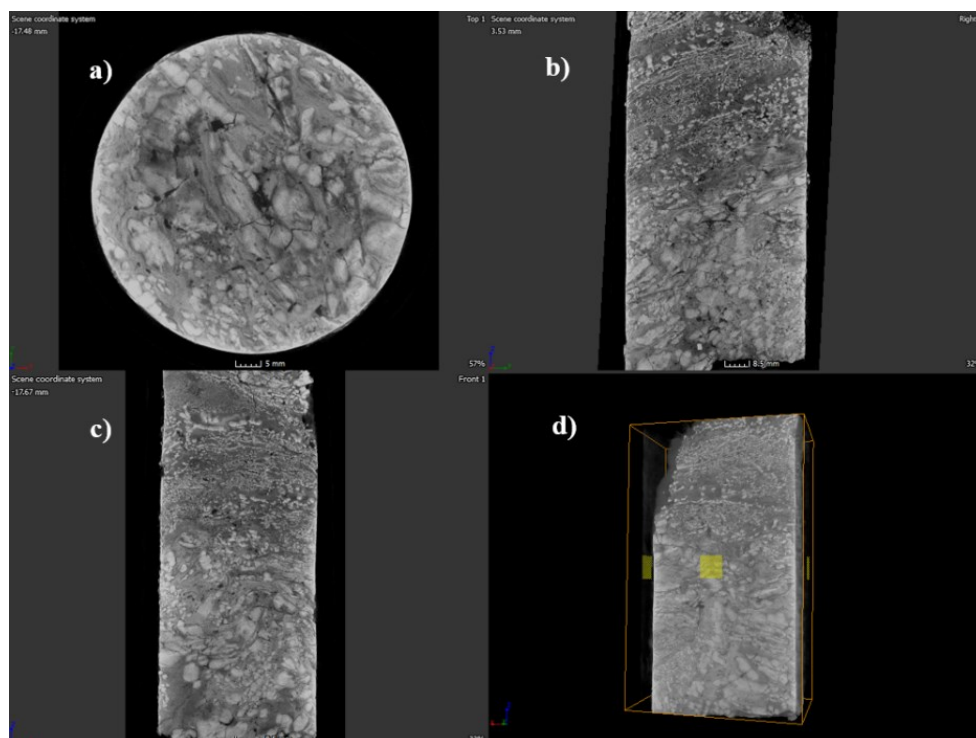


Figura 3.20 – Restituição total da Amos ABO-FD00068 AM2. Sessões transversais da amostra 68-AM-4 a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D

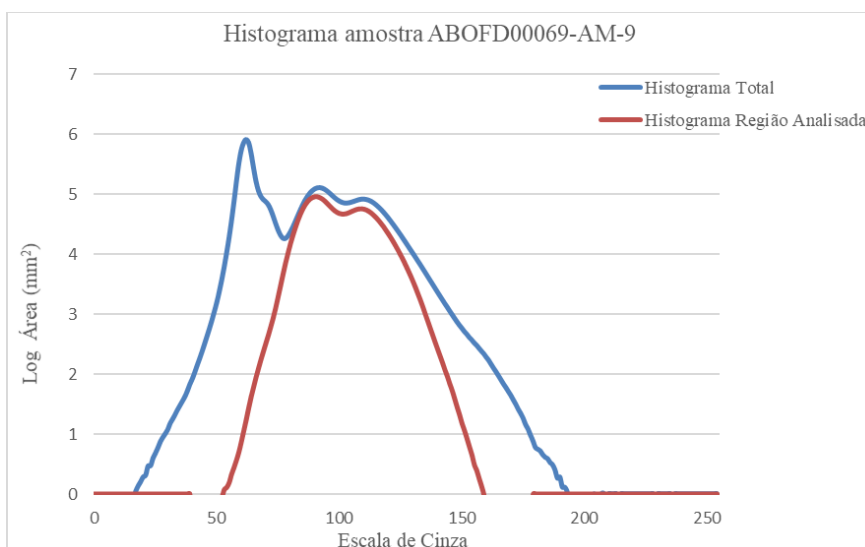


Figura 3.21 – Histograma da amostra 69-AM-10, curva em azul da amostra inteira e curva em vermelho da região analisada.

Os histogramas não apresentaram diferenças populacionais claras para separação de poros, quando os histogramas apontavam populações distintas os picos/vales refletiam a diferença mineralógica. Tal ausência de picos ou vales nos histogramas inviabilizaram a execução de métodos matemáticos para a seleção de binarização.

Para se realizar a binarização uma tomografia de cada amostra foi selecionada aleatoriamente onde a presença de estruturas, tais como fraturas, foram utilizadas como guia para gerar o limite de atenuação relativo aos poros (figura 3.22).

As imagens qualitativas das estruturas internas e do espaço poroso foram obtidas com auxílio dos softwares CTVox® versão 3.0.0r 1114 e VGStudio Max versão 3.0.3.

As análises quantitativas da porosidade total das amostras foram feitas no software CTAn® versão 1.17.7.2. Os parâmetros avaliados foram o volume total da região de interesse (mm^3), o volume total de poros (mm^3), o percentual da porosidade total (%).

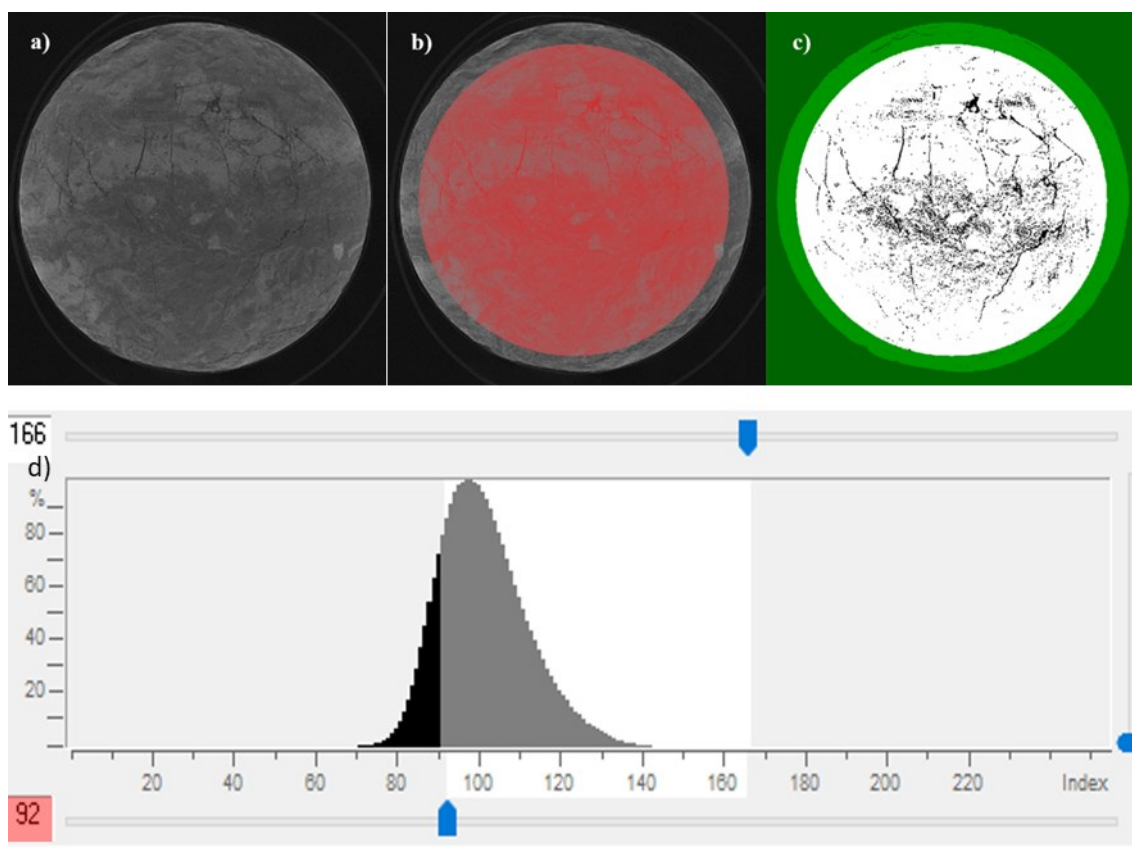


Figura 3.22 – Amostra ABO-FD00068-AM6, a) Seção axial da amostra, b) O círculo vermelho representa a região que foi analisada nessa seção c) Seção segmentação e d) Histograma com ausência de pico./vale e faixa selecionado para porosidade

3.3 Preparação Física e Caracterização Granulométrica e Química das Amostras

Como os ensaios de permoporosimetria e de microtomografia não são destrutíveis, após a realização dos mesmos, as amostras destes testes junto com aquelas coletas para o furo ABO-FD00067 foram enviadas para a preparação física e a realização de ensaio de caracterização química. Os ensaio foram executados nos laboratórios da SGS-Geosol em Vespasiano/MG .

As amostras foram cadastradas no sistema de banco de dados geológico da Vale S.A , foi criado , com o apoio do geólogo Marcos Giovanni e do Engenheiro Químico Valdir

Freire, um fluxograma exclusivo para a realização dos trabalhos de caracterização granulométrica, química, mineralógica e densidade dos grãos.

As amostras assim que chegaram ao laboratório foram secas e tiveram a medida de umidade registrada. Após o processo de secagem foram homogeneizadas e quarteadas, uma alíquota de 50g foi retirada como reserva para caracterização mineralógica via MEV.

Procedeu-se então com o peneiramento a seco das amostras em malha de 6,30mm. Os materiais classificados foram britados e pulverizadas com 95% passante em 0,105mm. Alíquotas pulverizadas foram separadas para fluorescência de raio-x, titulação, calcinação, leco e picnometria a água. A figura 3.23 apresenta o fluxo de preparação executado neste trabalho.

As análises de fluorescência de raio x, foram executadas via pastilhas fundidas com tetraborato de lítio, com intuito de eliminar o efeito matriz, onde se determinou os óxidos Al_2O_3 , BaO, CaO, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO, MnO, Na_2O , P_2O_5 , SiO_2 , SrO, TiO_2 .

De acordo com Jeffery et al. (1992) a análise de fluorescência de raio x parte do princípio que quando um feixe de raio x primários, de pequeno comprimento de onda, atinge um alvo sólido, desloca elétrons de uma camada eletrônica interna de um átomo do alvo, o elétron deslocado é substituído por um outro proveniente de uma camada externa, neste processo, há emissão de energia na forma de raio x com os comprimentos de onda característicos dos átomos envolvidos, essa radiação resultante é denominada de radiação secundária ou radiação de fluorescência.

Um sistema de fluorescência de raio x é constituído de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios x característicos, uma placa multicanal que registra o espectro obtido e a eletrônica necessária para a alimentação do sistema e amplificação dos sinais provenientes do detector. A quantidade de fótons e a energia de raio x característico é armazenada gerando um espectro onde a contagem de fótons é indicada no eixo Y e a energia eixo x. Dessa forma, as áreas sob os picos fornecem a quantidade total de fótons que foram detectados durante o tempo de medida.

O número total de fótons sob um fotopico é proporcional à quantidade daquele elemento existente em uma determinada quantidade de amostra (concentração), podendo ser expresso por micrograma do elemento químico por grama de amostra- $\mu\text{g/g}$ (Parreira, 2006). A figura 3.24 mostra um exemplo de um espectro de fluorescência de raio x.

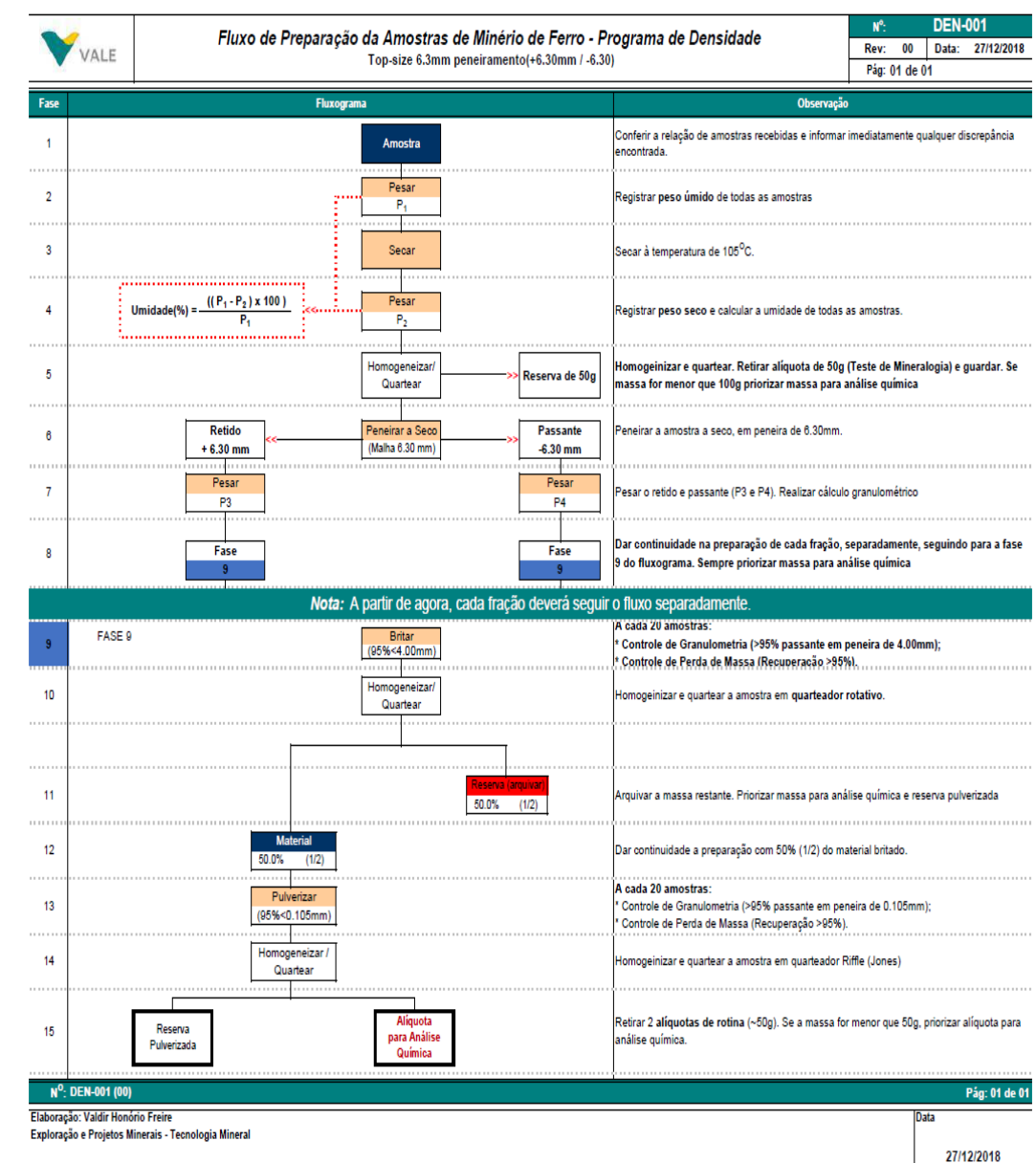


Figura 3.23 – Fluxo de preparação das amostras

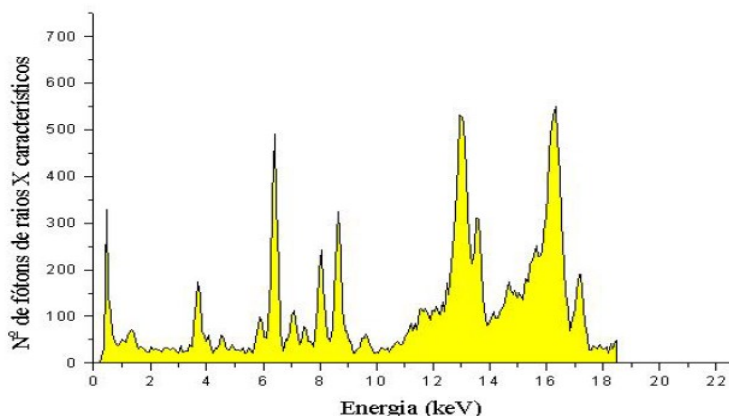


Figura 3.24 – Espectro característico de um padrão multielementar contendo Ca (3,69keV) 13%, Ti (4,5keV) 5,4%, Fe (6,4keV) 19,2%, Cu (8,04 keV) 5,2% e Zn (8,6 keV). (Parreira, 2006).

A análise de FeO foi executada via análise titrimétrica com dicromato de potássio. A análise titrimétrica é uma análise do tipo clássica onde um reagente específico em solução de concentração conhecida reage com o analito de interesse. Através da variação de volume do reagente e com o uso de um indicador, pode-se determinar a concentração do analito de interesse. Na determinação de FeO via titrimetria por dicromato de potássio, a amostra de interesse é dissolvida em ácido clorídrico, durante o aquecimento para dissolução da amostra, a fim de não ocorrer a oxidação do íon Fe^{2+} adiciona-se uma pequena massa de bicarbonato de sódio para a geração de uma atmosfera neutra, sela-se então a amostra até a etapa de análise que deve ser realizada imediatamente após o resfriamento.

A perda ao fogo foi determinada através da decomposição através de calcinação em mufla a 1000°C por gravimetria. Análises gravimétricas são aquelas onde normalmente determina-se um analito através da sua precipitação após a dissolução total da amostra. O precipitado obtido após etapas de filtragem, lavagem e de calcinação é então pesado determinando a sua concentração após desconsiderar a massa do cátion ou do ânion usado para precipitar o analito. A análise de perda ao fogo é um tipo de gravimetria por volatilização onde busca-se determinar a concentração de elementos que se volatilizarão ao atingirem temperaturas superiores a 1000°C . No minério de ferro essa massa é formada

primordialmente por hidroxilas ligadas a composição mineral e em menor parte por carbonatos e sulfetos. No processo analítico uma alíquota da amostra, após secagem em estufa e pesada, é levada a mufla e após um período determinado, a amostra é retirada do forno e então resfriada em dessecador. Ocorrido o resfriamento a massa é então pesada e comparada com a massa anterior. A relação entre as diferenças de massas sobre a massa inicial indicará a porcentagem de voláteis a 1000°C na amostra. No minério de ferro ocorre a oxidação dos íons de Fe^{2+} durante a análise de perda ao fogo devendo esse acréscimo de massa ser abatido da perda ao fogo em função da concentração de Fe^{2+} determinado por titrimetria ou outra metodologia.

Para a análise de C e S, as amostras foram quantificadas em forno de combustão resistivo, com gás oxigênio, em uma temperatura variável de 2500°C a 3000°C, e leitura por infravermelho em LECO

3.4 Caracterização Mineralógica via Microscopia Eletrônica por Varredura

As reservas mineralógicas das amostras dos furos ABO-FD00068 e ABO-FD00069 foram encaminhadas para caracterização mineralógica via Microscopia Eletrônica por Varredura. Os trabalhos foram executados no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale S.A. em Santa Luzia/MG pela Dra. Ângela Avelar. Selecionou um fragmento íntegro de cada amostra, o qual foi polido e impregnado em resina epóxi. (Figura 3.25)



Figura 3.25 – Exemplo de amostras após o polimento e impregnação em resina.

As amostras após polimento e impregnação em resina tiveram as superfícies atomizadas por grafite via evaporador a vacuum da fabricante JEOL modelo JEE-420T. (figura 3.26)



Figura 3.26 – Evaporador a vacuum utilizado na atomização das amostras por carbono.

Procedeu-se então com a visualização das amostras via microscopia eletrônica de varredura (MEV), tomadas de imagens, quantificação dos tamanhos dos poros e dos cristais de quartzo e hematita. Pontualmente realizou-se a de medida de energia dispersiva via espectrometros de raio-x (EDS) para identificação das fases minerais.

O MEV utilizado foi o modelo SU3500 da fabricante Hitachi acoplado com sonda de

medida de energia dispersiva. (Figura 3.27)

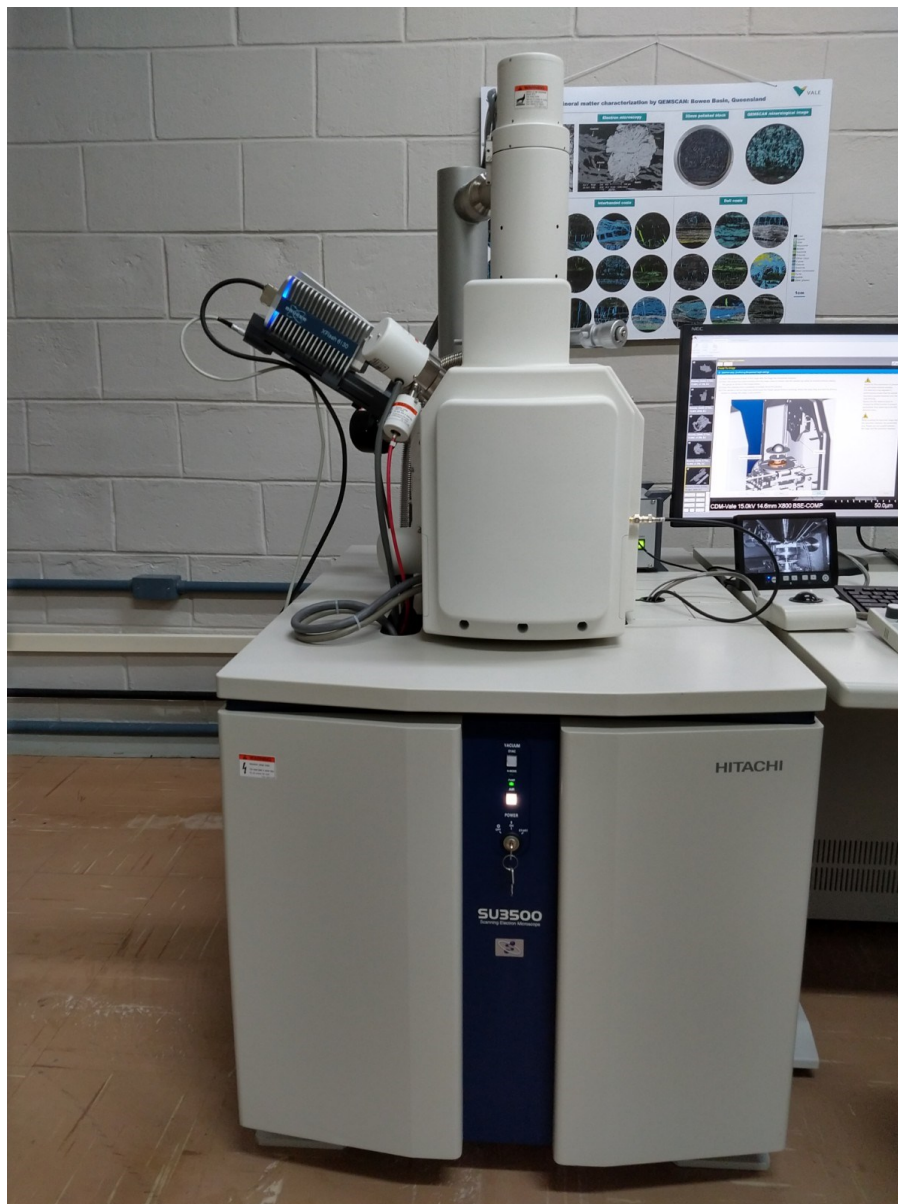


Figura 3.27 – MEV SU3500 utilizado na aquisição das imagens.

3.5 Densidade dos Grãos e Porosidade indireta

Visando verificar a densidade das partículas, as reservas das amostras pulverizadas utilizadas para a caracterização química foram enviadas para medida da densidade dos grãos (densidade mineralógica). Dois métodos foram utilizados: a picnometria a gás Hélio e a picnometria por balão volumétrico inicialmente por água.

A picnometria a gás hélio foi realizada no laboratório de Caracterização e Desenvolvimento Mineral (CDM) da Vale S.A. Os ensaios foram realizados em picnômetro modelo Ultrapyc1200e da fabricante Austríaca Quantachrome Corporation (figura 3.28). De acordo com QuantaChrome (2019) o equipamento possui resolução de $0,0001 \text{ g/cm}^3$, acurácia volumétrica de $\pm 0,02\%$ e desvio de repetibilidade $\pm 0,015\%$



Figura 3.28 – Picnômetro a gás modelo Ultrapyc 1200e (Quantachrome, 2019);

No primeiro momento foram ensaiadas 27 amostras referentes as alíquotas reservas utilizadas para caracterização mineralógica no MEV. Durante o desenvolvimento da dissertação verificou-se que o número proposto era baixo para realizar uma comparação com as demais técnicas de quantificação de porosidade e de densidade das partículas. Analisou-se então mais 42 amostras compondo duas alíquotas referentes as faixas G1(+6,3mm) e G2 (-6,3mm), totalizando mais 84 análises. No total 69 amostras tiveram a densidade dos grãos quantificadas por picnometria a hélio.

As reservas das amostras utilizadas no MEV foram cominuídas com 95% passante a 0,105mm. Tanto as amostras reservas de microscopia quanto as oriundas dos ensaios químicos, foram secas em estufa e resfriada em dessecador por aproximadamente 30 min. O aparelho de picnometria a gás hélio foi calibrado com um conjunto de esferas de referências e a temperatura do ambiente mantida entre 22° a 24°C. A câmara de ensaio foi preenchida pela amostra a qual tem a sua massa registrada. O gás Hélio é confinado em uma câmara de volume conhecido, a uma pressão de 137,895 kPa (20Psi). O gás Hélio é então liberado e pelo princípio da lei de Boyle determina-se o volume do material que compõe a câmara.

Com o intuito de se compreender o comportamento da porosidade e das densidades dos grãos optou-se por realizar a quantificação de todas as amostras. Entretanto devido ao custo analítico da picnometria a gás (~ R\$ 400,00/alíquota) realizou-se ensaios das amostras por picnometria a água (~R\$40,00/alíquota) em todas das alíquotas usadas na caracterização química nas frações +6,3mm (G1) e -6,3mm (G2). O foco dessas análises visa a comparação da densidade mineralógica com aquelas obtidas pelo cálculo normativo. No total foram analisados (512 alíquotas). Os ensaios foram realizados no laboratório da SGS-Geosol na unidade de Vespasiano (MG)

Na técnica de picnometria a água utiliza-se um picnômetro de vidro. Um picnômetro de vidro é um balão volumétrico com elevada precisão na determinação do seu volume. Para as análises se utilizou um picnômetro de 25mL. Completa-se volume do picnômetro com água destilada desareada e registra a massa do conjunto (P1). O Picnômetro é então esvaziado, uma pequena porção da amostra é pesada (P2) e transferida para o picnômetro, onde o volume é completado por água. Realiza-se então nova pesagem (P3). Como todas as amostras tiveram também a densidade seca medida a porosidade indireta foi obtida conforme equação 2.6

A densidade dos grãos (ρ_s) pode ser então obtida pela seguinte equação:

$$\rho_s = \frac{P_2}{(P_1) - (P_3)} \quad (3.1)$$

A figura a seguir mostra as etapas do processo.



Figura 3.29 – Etapas de quantificação do volume da amostra por picnometria. Topo a esquerda picnômetro utilizado no ensaio. Topo a direita massa do picnômetro mais água. Inferior a esquerda massa de amostra diluída. Inferior a direita massa da amostra completada por água.

4 RESULTADOS

4.1 Erros Associados a Medida de Densidade por Deslocamento de Volume

Apesar da metodologia por deslocamento de volume ser confiável isto não exclui a presença de erros. Erros relacionados diretamente a medição podem ocorrer em função da densidade do líquido utilizado, a medida de volume e a medida da massa.

Quando se utiliza do método de medida direta do volume, considera-se que a densidade da água para fins de simplificação como $1,000 \text{ g/cm}^3$, entretanto sabe-se que a densidade da água, assim como todo líquido, é influenciada pela temperatura e em menor proporção pela pressão atmosférica.

Por ser a água uma das substâncias de maior importância para ciência, vários métodos foram desenvolvidos para a determinação matemática das suas propriedades termodinâmicas como por exemplo as equações de Wagner e Pruß (2001) e de Tanaka et al. (2002).

Devido a maior simplicidade as equações estabelecidas por Tanaka et al. (2002) foram utilizadas nessa dissertação. Esses autores estabelecem que a densidade da água ρ_a (kg/m^3) para a condição isotópica SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), na pressão de 101325 Pa, desaerada para o intervalo de 0°C a 40°C , pode ser determinada pela equação 4.1 em função da temperatura t ($^\circ\text{C}$). Baseando-se em ensaios experimentais os autores obtiveram a incerteza de $0,84 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$.

$$\rho_a = 999,975 \left[1 - \left(\frac{(t - 3,983035)^2 (t + 301,797)}{522528,9(t + 69,34881)} \right) \right] \quad (4.1)$$

Tanaka et al. (2002) consideram também que a densidade pode ser corrigida, ρ_{ac} (kg/m^3), em função da pressão atmosférica P (Pa) e da condição de aeração conforme equação 4.2

.

$$\rho_{ac} = \rho_a + [1 + (50,74 - 0,326t + 0,00416t^2)10^{-11} * (P - 101325)] + (-4,612 + 0,106t)10^{-3} \quad (4.2)$$

Como não se possuía um barômetro durante os experimentos, verificou-se que a pressão atmosférica (P) em kPa poderia ser obtida através da altitude em relação ao nível do mar (Z) em m, conforme equação 4.3 definida por Allen et al. (1998).

$$P = 101,3 \left(\frac{293 - 0,0065Z}{293} \right)^{5,26} \quad (4.3)$$

A pressão atmosférica para os experimentos foi de 87,12kPa ou 0,860 atm, o que equivale a uma pressão 14% abaixo da pressão atmosférica de referência. As equações de Tanaka et al. (2002) mostram que o uso de barômetro e a desaeração apresentam influência desprezível interferindo na precisão da densidade na escala de 10^{-6} g/cm³.

Considerando as equações de Tanaka et al. (2002) a densidade da água durante o experimento deveria variar entre 0,995 g/cm³ a 0,997 g/cm³ com média de 0,996 g/cm³. Esses dados apontam que a medida de volume pelo método de deslocamento pode apresentar uma tendência de superestimativa de até 0,5% em função da densidade da água.

Os erros associados a medida de massa não são elevados. As verificações realizadas com comparações das medidas de massa entre as balanças indicou uma variação de 0,35%. O uso de pesos padrões apontou uma tendência de subestimativa de 0,05%. A repetibilidade das leituras mostrou boa precisão do método com variações média entre as leituras de 0,29%. As incertezas das medidas pelo o uso das balanças eletrônicas, foi aceita como a menor unidade sendo de 0,01g para amostras com até 1500g (balança de precisão) e de 1g para amostras acima de 1500g (balança Toledo). Considerando essas faixas o erro na medida de massa em função das escalas das balanças foi no máximo de 0,07% com média de 0,01%

A maior fonte de erro deve-se sem dúvida a medida do volume deslocado, apesar da boa repetibilidade das leituras com erro médio de 0,12% indicando boa precisão e do baixo erro relativo a densidade da água de 0,50%, o erro da escala da leitura do volume em 10mL pode impactar de forma elevada a exatidão. Por se tratar de um erro fixo amostras de menor volume apresentarão um erro mais elevado na medida de densidade quando

comparados a amostras de maior volume, a figura a seguir mostra a influência do erro associado a densidade em função do volume da amostra.

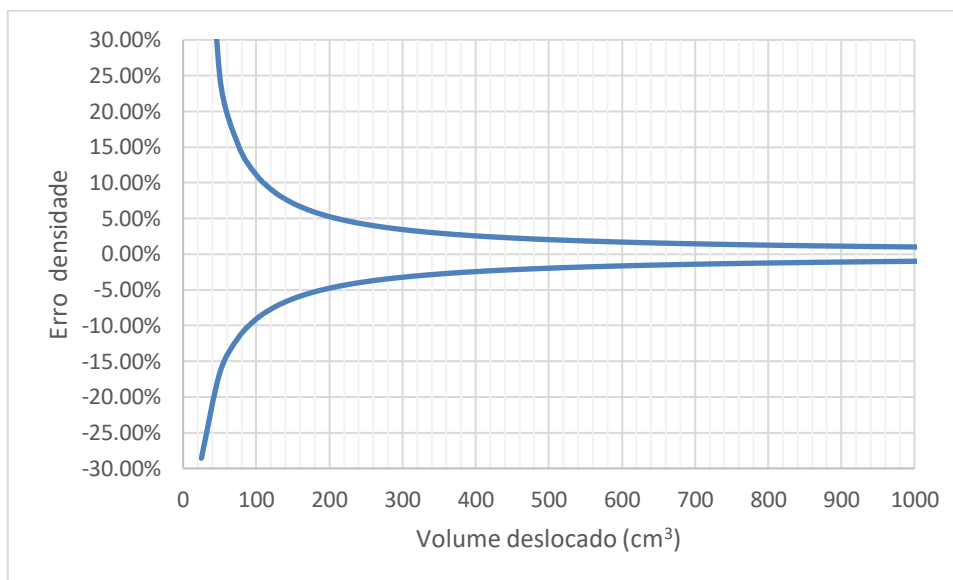


Figura 4.1 – Erro associado a medida da densidade em função do volume, atentar a ausência de simetria em função da densidade ser dependente do inverso do volume.

Devido ao fato do erro do volume apresentar assimetria no erro da densidade, optou-se pela recomendação apresentada por Menzel (1960) que considera erro para uma variável dependente do produto de outras duas onde se tenha essa relação de acordo com a equação 4.4.

$$W = \frac{X \pm \Delta x}{Y \pm \Delta y} \quad (4.4)$$

Onde,

Δx = Somatório dos erros associados a medida x

Δy = Somatório dos erros associados a medida y

Onde o erro da variável W (Δw) deve ser considerado como

$$\Delta w = \sqrt{\left(\frac{\Delta x}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y}{Y}\right)^2} \quad (4.5)$$

Considerando as equações proposta por Menzel (1960) o erro fixo relativo a medida de massa é de 0,69% com o valor variável de até 0,07% totalizando no máximo 0,76%. O erro relativo a medida de volume apresenta um erro fixo de 0,62%, mas com a parcela variável podendo atingir valores máximos de até 25%. A figura a seguir mostra um histograma associado ao erro da medida de densidade.

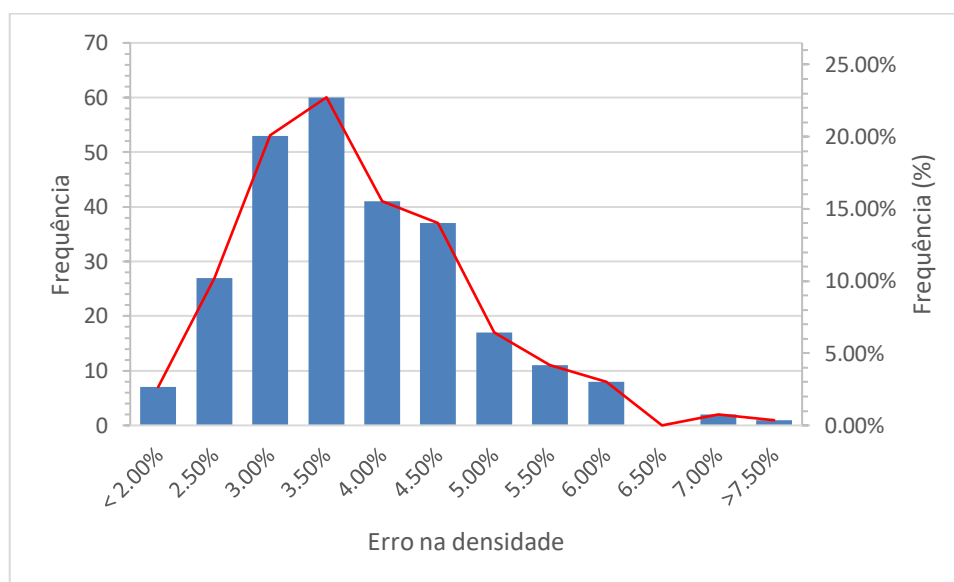


Figura 4.2 – Histograma do erro para a medida de densidade para 262 amostras. Os valores oscilam entre 1,67% a 25,63%, a média foi de 3,58% e com 1,67% de desvio padrão.

Uma questão que tem sido levantada é qual o tamanho mínimo das amostras a serem utilizadas na medida de densidade por deslocamento de volume. O procedimento interno adotado na Vale considera o tamanho de 20 cm, entretanto nem sempre é possível se obter amostras com esta dimensão, limitando o número de amostras drasticamente.

Somente para exemplificar se fosse adotada essa premissa na dissertação apenas 36 amostras das 262 (13,74%) teriam condições de serem coletadas. A tabela IV.I apresenta o tamanho mínimo da amostra considerando um erro na medida do valor de densidade de 5% em função de diferentes diâmetros de furo e o erro associado a amostras com o

tamanho padrão fixo de 20cm. Manteve-se o erro da medida de massa constante a 0,76%, as linhas destacadas nessa tabela representam os principais diâmetros de furos executado para a Mina de Abóboras a partir de 2012. A maior parte dos furos foram executados em tamanho HQ (86%), seguidos por NQ (9%), HW (3%) e PQ (2%).

Tabela IV.1 – Tamanho mínimo da amostra (cm) considerando um erro de 5% na medida de densidade relativo a incerteza do volume e o erro associado ao tamanho de 20cm adotado como tamanho padrão.

Coroa	Erro Fixo 5%		Tamanho Fixo 20cm	
	Diâmetro (cm)	Tamanho min. (cm)	Vol. (cm ³)	Erro
AW	3,01	28,09	142,31	7,68%
BW	4,2	14,44	277,08	4,30%
NW	5,47	8,511	469,99	2,85%
HW	7,62	4,38	912,07	1,88%
PW	9,6	2,76	1447,64	1,52%
SW	11,2	2,03	1970,4	1,36%
UW	13,98	1,30	3069,97	1,21%
ZW	16,52	0,93	4286,86	1,14%
AQ	2,7	34,91	114,51	9,38%
BQ	3,65	19,12	209,26	5,45%
NQ	4,76	11,24	355,9	3,51%
HQ	6,35	6,32	633,38	2,33%
PQ	8,50	3,52	1134,9	1,68%

No presente trabalho o erro médio foi de 3,58%, entretanto algumas amostras com erro elevado, maior que 5,50% foram descartadas. O erro de 5,50% equivale a amostras com volume inferior a 210 cm³. No total 11 amostras do furo ABO-FD00067 foram eliminadas de forma que a média do erro passa para 3,40% com desvio padrão de 0,80% e valores mínimos e máximos respectivamente de 1,67% e 5,43%.

4.2 Caracterização Química, Mineralógica e de densidade das amostras de Itabirito, Brechas e Dolomitos.

Os dados de densidade *in situ* e química foram tratados no *software* de análises estatísticas X10 versão 1.4.8 de fabricação Phinar e no *software* de modelagem geológica Leapfrog versão 4.1.5 da fabricante Sequent. Amostras com volume menor que 210 cm³ foram descartadas de forma que a população inicial de 262 amostras se reduziu para 251 amostras.

As análises estatísticas foram realizadas com base nos teores globais, os quais foram obtidos através da ponderação entre as faixas granulométricas analisadas. Usou-se a codificação g1 para representar o percentual retido em 6,3mm e g2 para representar o percentual passante em 6,3mm considerando a massa total alimentada no ensaio de peneiramento. Durante os ensaios de peneiramento poucas amostras apresentaram perda de massa ficando a soma das faixas com média de 99,84% da massa alimentada. A amostra com a maior perda apresentou a massa total após o ensaio equivalente a 97,83% da massa inicial. Todas as amostras foram aceitas, um histograma com a soma de g1 e g2 e apresentado na figura a seguir.

Como controle verificou-se também o fechamento químico (FQ_g1). Na análise de fechamento converte-se os elementos maiores para óxido e a soma dos óxidos deve ser próxima a 100%. Nos laboratórios da Vale S.A. e nas rotinas de modelagem geológica aceita-se arbitrariamente valores entre 98 a 102%. Amostras com teores de manganês elevados são aceitas fora desse range devido à dificuldade em se determinar o seu estado de oxidação.

De acordo com Sampaio et al. (2008) em condições naturais o manganês pode ocorrer em três estados de oxidação principais, o Mn²⁺, Mn³⁺ e o Mn⁴⁺ e ser encontrado em mais de uma centena de minerais, desde aqueles cuja a composição é predominante, àqueles onde o metal participa em pequenas quantidades. O metal está distribuído em diversos ambientes geológicos e disperso em uma variedade de rochas sob a forma de óxidos, dentre os quais destacam-se: dióxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. Os dióxidos

constituem as mais importantes fontes comerciais do metal, destacando-se a pirolusita (MnO_2), a psilomelana ($m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e a manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Um relação com os principais minerais de manganês encontra-se na tabela IV.2

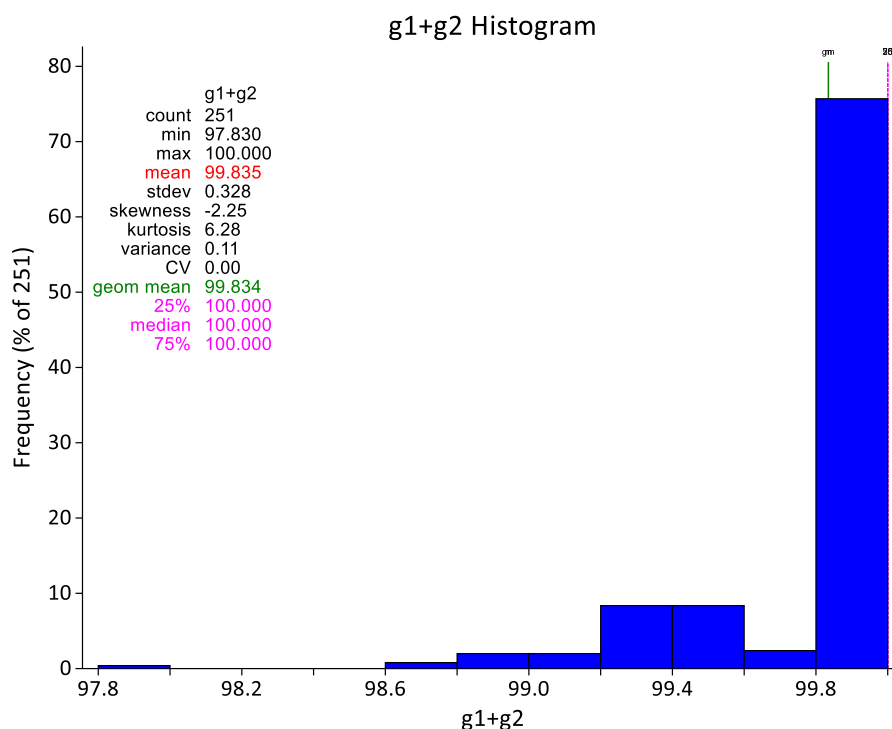


Figura 4.3 – Histograma da soma das faixas de g1+g2 em relação a massa de entrada.

Tabela IV.2 – Principais minerais de manganês. Modificado de Sampaio et al. (2008)

Minerais	Fórmula Química
Braunita	$2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$
Criptomelana	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}$
Hausmannita	Mn_3O_4
Jacobsita	MnFe_2O_4
Manganita	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Nsutita	$\text{MnO}_2 \cdot \gamma$
Psilomelana	$m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Pirolusita	$\text{MnO}_2 \cdot \beta$
Rodocrosita	MnCO_3
Rodonita	$(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{SiO}_3$
Todorokita	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{KMn}^{2+})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

A equação 4.6 apresenta a fórmula utilizada para verificação de fechamento químico, foi considerado o manganês como dióxido (MnO_2) representando a pirolusita. Os símbolos químicos representam os respectivos teores analisados em porcentagem.

$$FQ_{gl} = (Fe - (0.7773 * FeO)) * 1.4297 + SiO_2 + P * 2.2913 + Al_2O_3 + Mn * 1.5824 + TiO_2 \quad (4.6)$$

$$+ MgO + CaO + PPC + FeO$$

As amostras apresentaram fechamentos químicos entre 98,06% a 104,93% com média em 100,12%, o primeiro e terceiro quartis encontram-se entre 99,58% a 100,70%. A única amostra com fechamento superior a 104,94% apresenta manganês elevado em 24,92%. Como exposto em função da incerteza do estado de oxidação do manganês todas as amostras tiveram as análises químicas como aceitas.

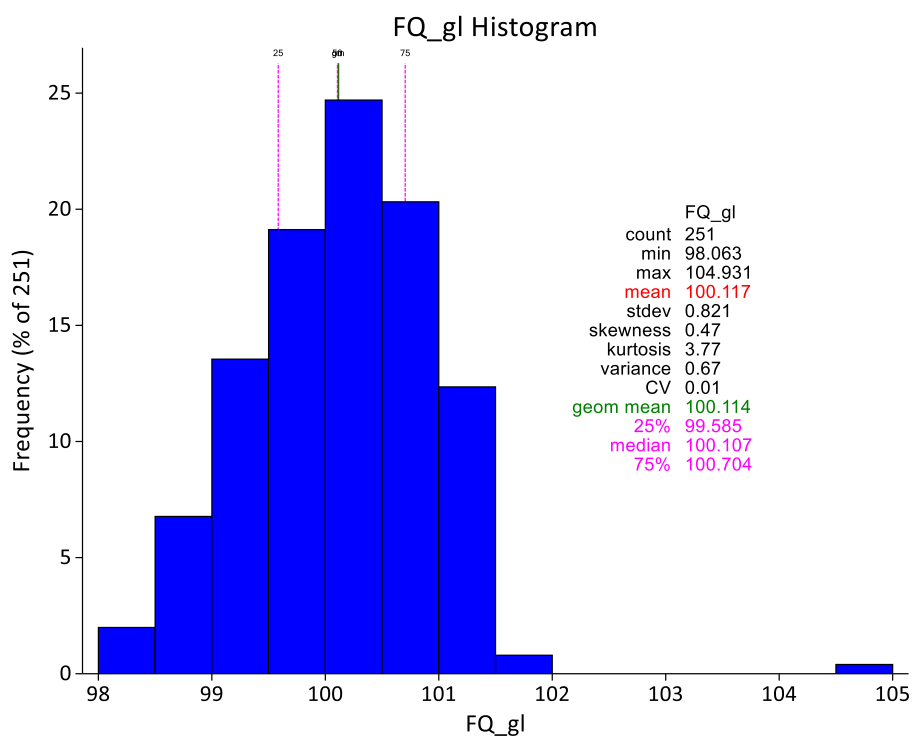


Figura 4.4 – Histograma de fechamento químico para análises globais.

4.2.1 Comportamento químico-granulométrico das amostras e distribuição destes elementos em alguns minerais

Apesar de se ter analisado 13 elementos: Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Sr, Ti e voláteis acima de 1000 °C , denominados também de perda por calcinação(ppc); ou perda ao fogo (pf), apenas 06 :Al, Ca, Fe, Mg, Mn e Si quando convertidos a óxido além de PPC são responsáveis mais 99% de toda a composição química (Tabela IV.3), por esta razão a análise estatística foi realizada com base nesses elementos.

Como somente existe uma amostra para hematítico e outra para quartzito, não é possível se realizar qualquer análise estatística para essas litologias, entretanto elas foram mantidas apenas para comparação visual.

Tabela IV.3 Média dos Teores Químicos dos principais elementos separados por litologia.

Litologia	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	PPC	Al ₂ O ₃	MnO ₂	Total
Brechas	44,68	52,90	0,18	0,24	0,33	0,87	0,25	99,45
Dolomito	6,01	2,79	28,89	19,06	42,16	0,56	0,81	100,28
Itabiritos	48,66	46,77	0,23	0,58	1,78	1,07	0,83	99,92

Os teores de ferro total (Fe_{gl}) das amostras oscilaram entre 62,764% a 0,739% com média em 30,98% com desvio padrão de 13,39%, o primeiro quartil em 24,676% e o terceiro quartil em 39,50%. Quando se separa as amostras em função das litologias nota-se que os teores de ferro mais elevados concentram se nas Brechas e nos Itabiritos representando em média 31,24% e 34,03% respectivamente, nos dolomitos o teor de ferro é de 4,20%.

As brechas apresentaram teor de Fe_{gl} entre 7,36% a 39,51% e primeiro e terceiro quartis respectivamente de 28,65% e 34,47%, os dolomitos o Fe_{gl} oscilou entre 0,74% a 17,18% com o primeiro e terceiro quartis de 1,25% e 5,35% e os itabiritos entre 5,50% a 62,760% com média de 34,03% e primeiro e terceiros quartis entre 27,94% e 40,31%.

Considerou-se como *outliers* moderados valores acima de 1,5 vezes a amplitude entre 1º

e 3º quartis e valores extremos 3,5 vezes esta amplitude. Um valor de *outlier* extremo inferior foi detectado para a brecha, duas amostras com valores de *outliers* moderados superior foram detectados para os dolomitos. Observou-se para os itabiritos *outliers* moderados onde o os valores anômalos de ferro estavam relacionados a amostras contaminadas com manganês elevado ou goethita. Um diagrama de caixa com os valores observados é apresentado a seguir

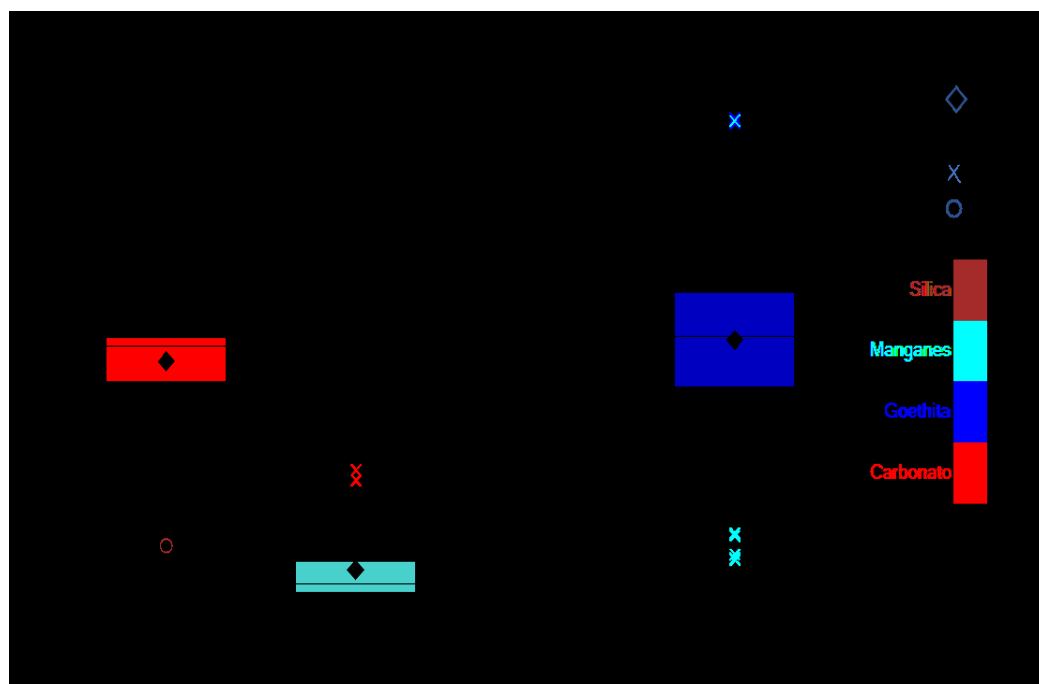


Figura 4.5 – Diagrama de caixa para o parâmetro ferro.

Analisou-se o íon Fe^{2+} sendo os teores entre 0,11% a 3,08% com média de 0,53%. Os teores mais elevados são encontrados nas brechas e nos dolomitos com médias respectivamente de 0,97% e de 0,73%, nos itabiritos esse valor é de 0,25% apesar do elevado teor de ferro total desse último.

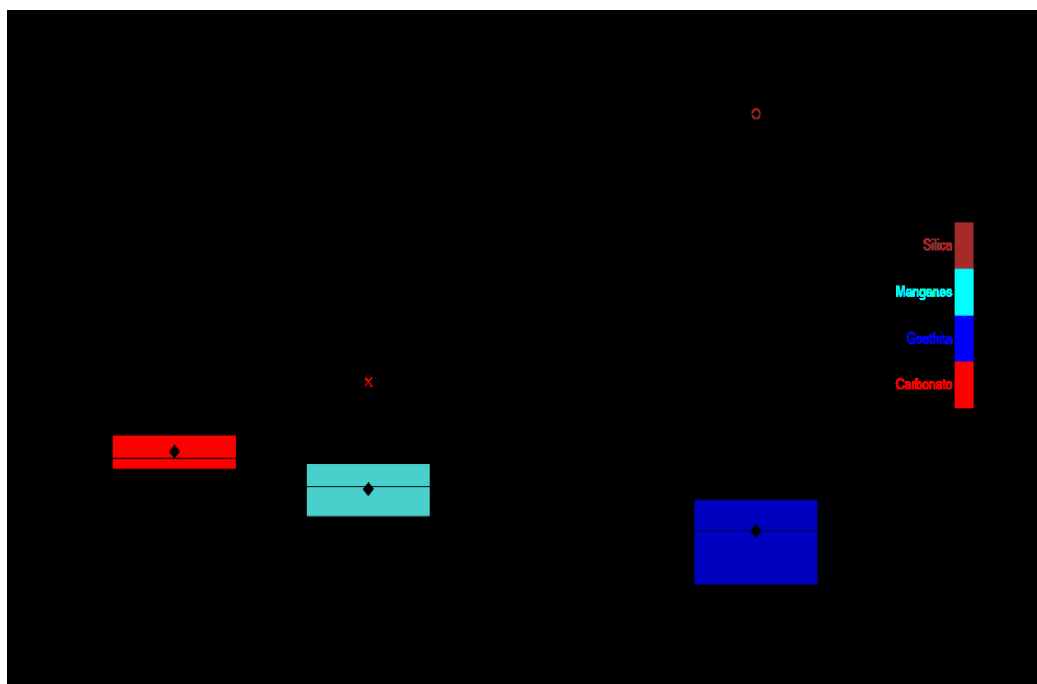


Figura 4.6 – Diagrama de caixa para o parâmetro Fe^{2+} separados de acordo com a litologia.

Quando se verifica o percentual do íon ferroso em relação ao ferro total nota-se que no dolomito esse íon representa em média 36,30% do ferro total, enquanto nas brechas é de 3,78% e 1,49% nos itabiritos. Apesar do maior percentual de Fe^{2+} em relação ao ferro total nos dolomitos nota-se uma maior variância dos dados, chegando a 80,74 enquanto, nas brechas esse valor é de 3,33% e de 1,06% nos itabiritos.

Uma possível razão para o maior percentual de Fe^{2+} nos dolomitos pode estar relacionado ao fato dessas rochas estarem pouco alteradas sendo a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} desprezível. Durante a realização de microscopia eletrônica por varredura da amostra ABO-FD00068-AM13, formada por um dolomito, verificou-se que o ferro se apresenta na forma de espículas de hematita (Fe^{3+}) e em maior percentual em cristais associados ao cálcio e não ocorrendo associado ao magnésio. Nessas condições o ferro deve-se apresentar na forma de Fe^{2+} e possivelmente no mineral ankerita [$Ca(Mg,Fe,Mn)CO_3$]. Já o ferro nos itabiritos e nas brechas encontram-se associados ou na hematita ou na goethita. Não se observou nas amostras em que foram realizadas MEV a presença de magnetita. (Figura 4.8 e 4.9).

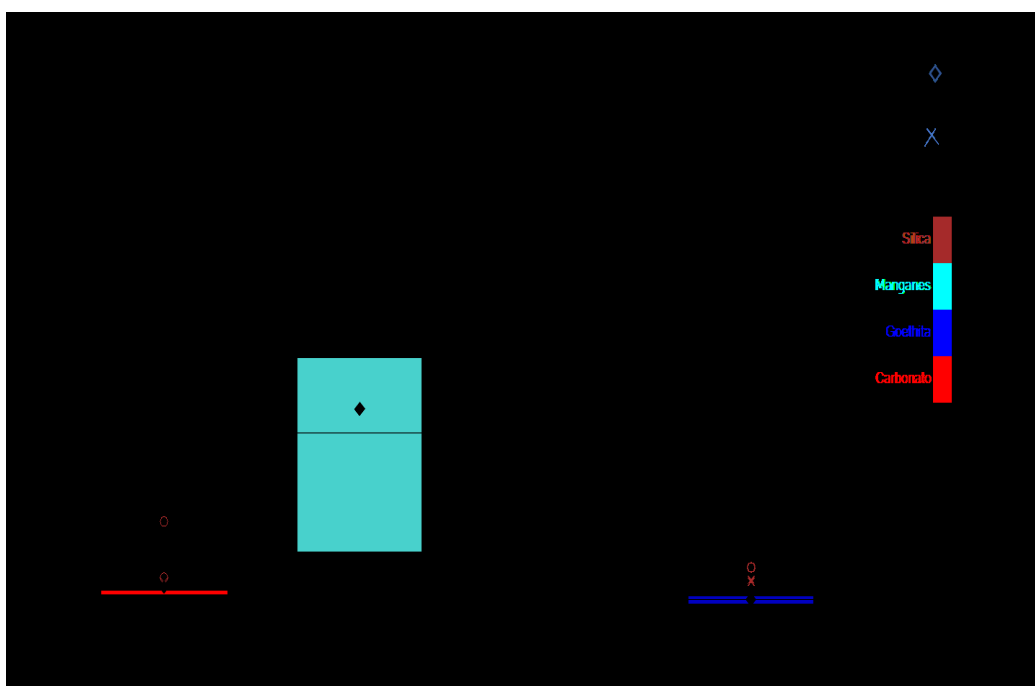


Figura 4.7 – Diagrama de caixa para o percentual de Fe²⁺ em relação ao ferro total (Fe_{gl}).

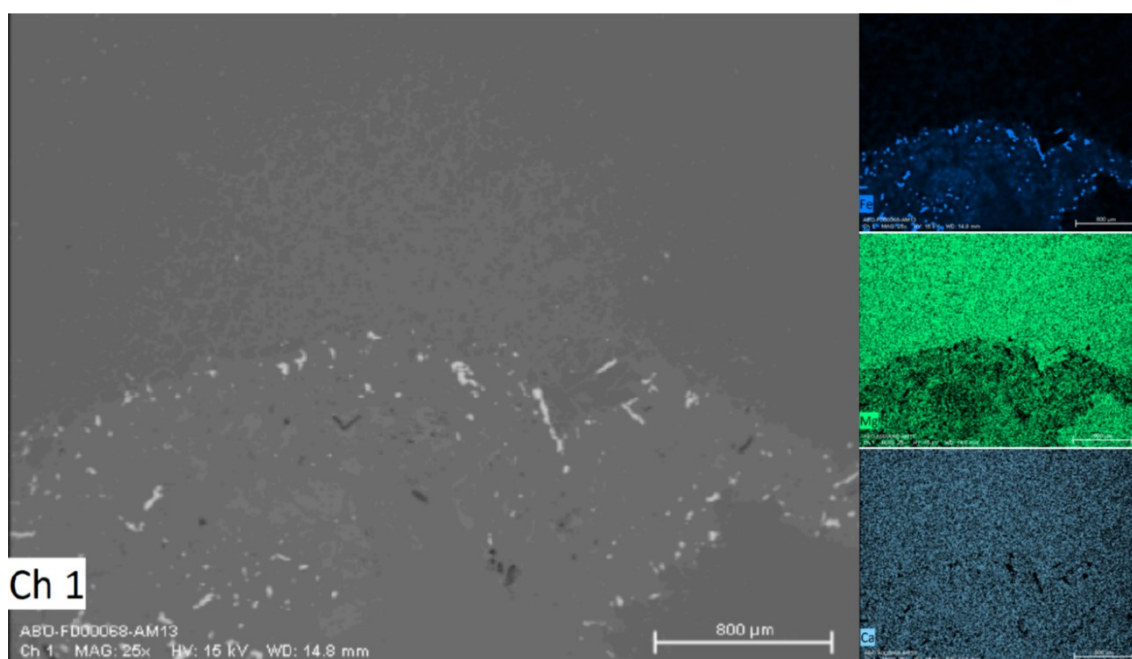


Figura 4.8 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00068-AM13. Baixos valores de Mg coincidem com o predomínio de Fe.

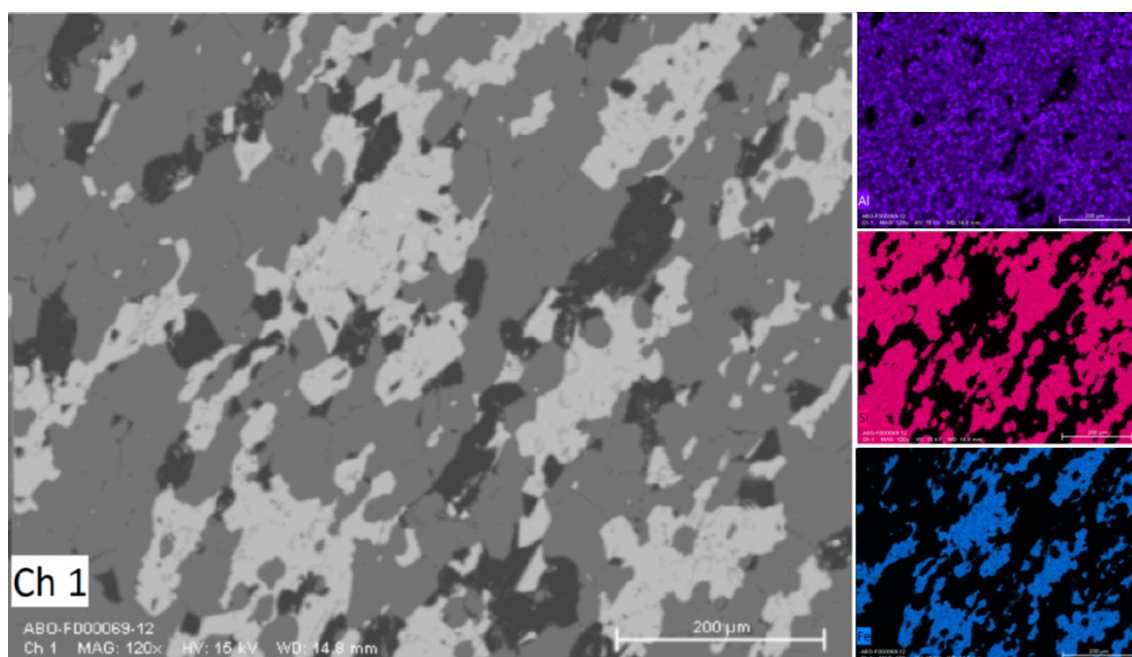


Figura 4.9 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00069-AM12. A amostra é predominante bimodal formada por quartzo e hematita com caulinita dispersa entre os cristais de quartzo.

Os teores de sílica das amostras oscilaram entre 0,12% a 91,77% com média em 42,99%. A sílica predomina nas amostras de brechas e nos itabiritos com média de 52,90% nas brechas e de 46,77% nos itabiritos. Um valor de *outlier* extremo de 86,89% de SiO₂ nas brechas influencia a média de forma que a sua exclusão faz com que a média fique em 50,53%. As brechas possuem menor variação no teor de sílica em relação aos itabiritos com desvios padrões de 10,43 e de 15,73 respectivamente. Os dolomitos apresentam baixo conteúdo de sílica atingido valor máximo de 13,95% e média de 2,78%. (figura 4.10).

Para simplificação se aceitasse a ausência de variabilidade no teor de sílica no protólito e um processo puramente de enriquecimento supergênico para os itabiritos era de se esperar que os teores de sílica fossem proporcionais a profundidade, isso é, o teor de sílica deveria ser maior em profundidades elevadas e menor em profundidades mais rasas. Para verificar essa afirmação as amostras tiveram a cota do ponto médio de cada amostra determinado via *software* Vulcan versão 10.3 da fabricante Maptek. A cota de cada ponto foi descontada da cota da boca do furo determinando-se assim a profundidade relativa da amostra. Os dados de teor de sílica para os itabiritos foram lançados contra profundidade

relativa em um gráfico de dispersão destacando o material de acordo com a compacidade (figura 4.11).

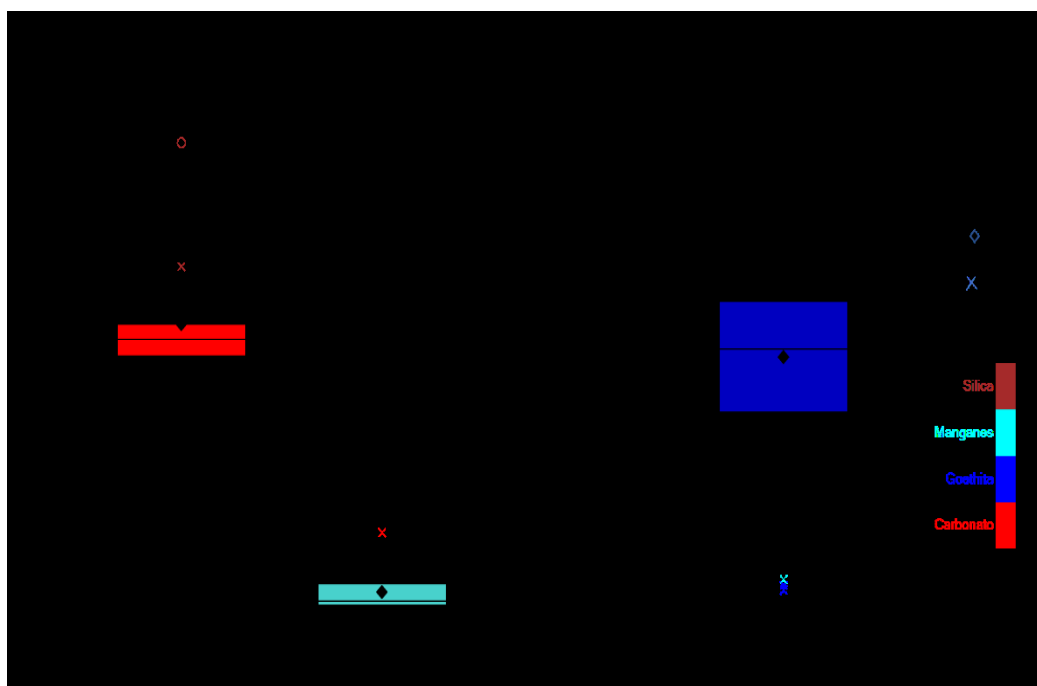


Figura 4.10 – Diagrama de caixa para o parâmetro sílica (SiO₂).

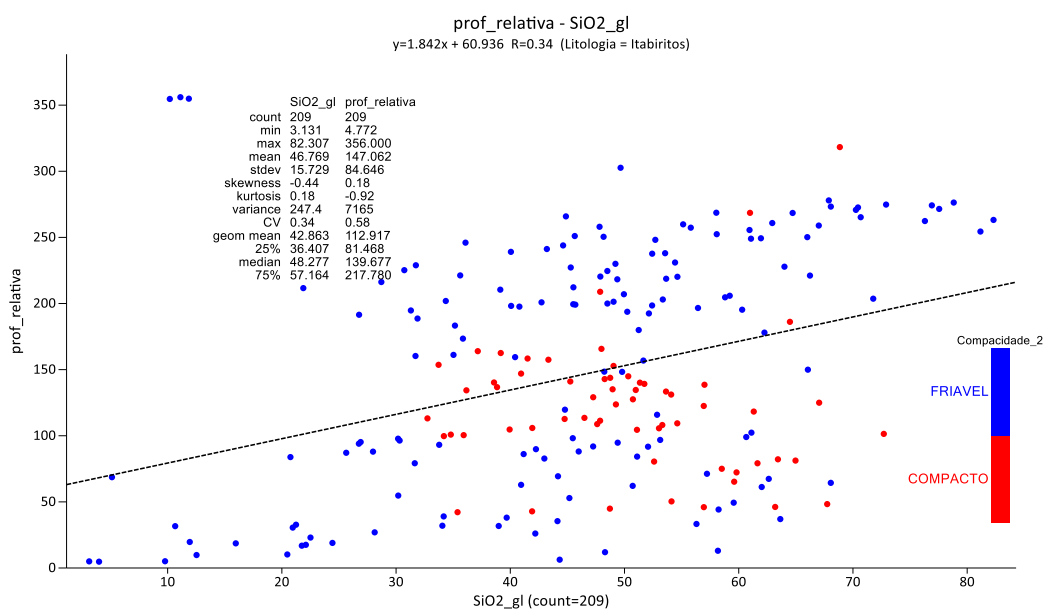


Figura 4.11 – Gráfico de dispersão entre a profundidade relativa das amostras como parâmetro sílica (SiO₂) para os itabiritos separados por compacidade.

Nos dados gerais a correlação não foi observada mostrando apenas uma baixa tendência, quando se analisa a compacidade nota-se que os materiais compactos se encontram entre 80m a 150m de profundidade estando envoltos por material friável. A baixa correlação e a presença de material compacto envolto por friável sugere que as amostras de itabirito coletadas ainda se encontram dentro da zona de alteração supergênicas indicando que a profundidade da mesma pode ser superior a 350m de profundidade

Não considerando variações singenéticas, no processo de remoção da sílica através de lixiviação esperava-se o enriquecimento das amostras de itabirito em ferro e como efeito teria-se a geração da friabilidade na rocha mudando o grau de compacidade de compacto para friável. Quando se separa os itabiritos em compactos e friáveis nota-se que a média de sílica nos itabiritos compacto é de 50,18% enquanto nos itabiritos friáveis é de 45,36%, isso mostra um fator de remoção de sílica médio de 0,11. Apesar do baixo fator de remoção médio é importante se observar que enquanto o valor mínimo nos itabiritos compactos é de 32,78% de SiO_2 nos itabiritos friáveis esse valor é de 3,13% e se for considerado os extremos inferiores esse fator passa a ser de 9,47. Observa-se também que 25% das amostras de itabirito friável encontram-se com valores de sílica abaixo do mínimo das amostras de itabirito compacto. O diagrama de caixa (figura 4.12) mostra que as variações em relação a sílica para os itabiritos de acordo com a compacidade são desprezíveis

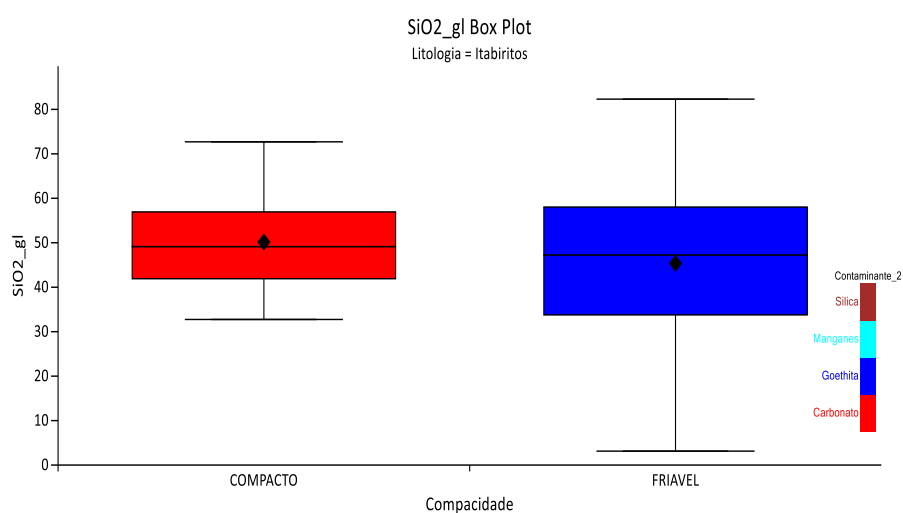


Figura 4.12 – Diagrama de caixa para o parâmetro sílica (SiO_2) para os itabiritos separados por compacidade.

Quando se projeta os teores de sílica em função da profundidade e separados por furos (Figura 4.13), nota-se que as amostras de topo possuem baixa concentração de sílica, esse teor tende a aumentar até a profundidade de 75m. A partir deste ponto (> 75m) o teor de sílica começa a apresentar oscilações em função de variações composicionais até a profundidade de 250m quando ocorre uma nova tendência de acréscimo nos teores de sílica das amostras até o contato com o dolomito (ABO-FD00067 e ABO-FD00068) ocorrendo uma queda brusca

Em relação ao conteúdo de CaO as amostras de dolomito foram as que apresentaram maior conteúdo, com média de 28,89%. Nos itabiritos a média foi de 0,23% e nas brechas 0,18%. Apesar da não reatividade perante o HCl existe um grupo de 17 amostras formadas por itabiritos que apresentaram elevado conteúdo de CaO podendo atingir valores de até 15,49% e representam *outliers* extremos nos itabiritos, 90% das amostras de itabirito apresentam CaO abaixo de 0,10%. A esse grupo de *outliers* e com base também no conteúdo de MgO as amostras foram reclassificadas como itabiritos dolomíticos e com contaminantes classificados como carbonatos. As amostras de itabirito dolomítico se encontram no contato entre a formação ferrífera e os depósitos de carbonato da formação Gandarela. A figura 4.14 apresenta o diagrama de caixa para os teores de CaO separados de acordo com a litologia.

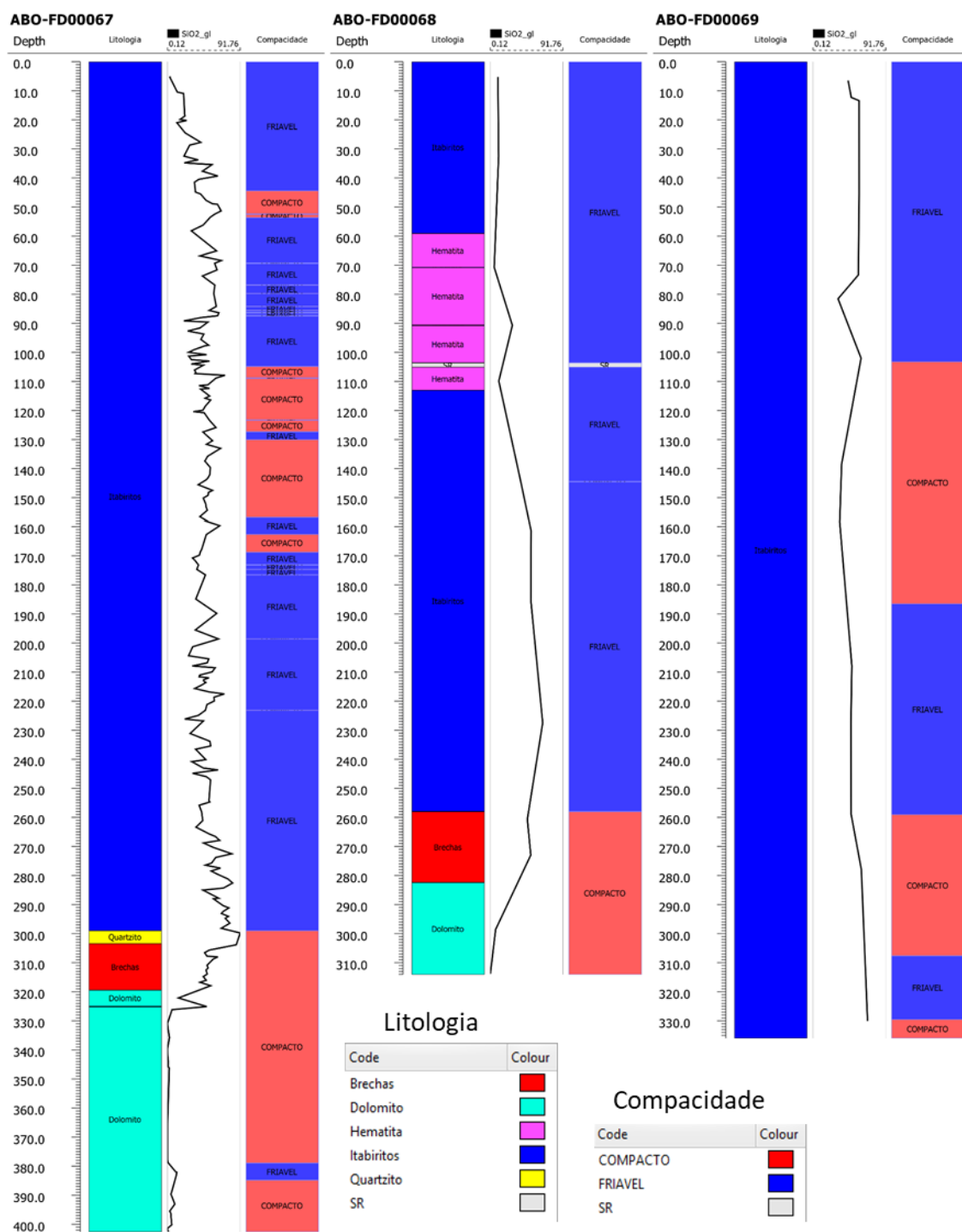


Figura 4.13 – Teores de Sílica em função da profundidade separados por furo

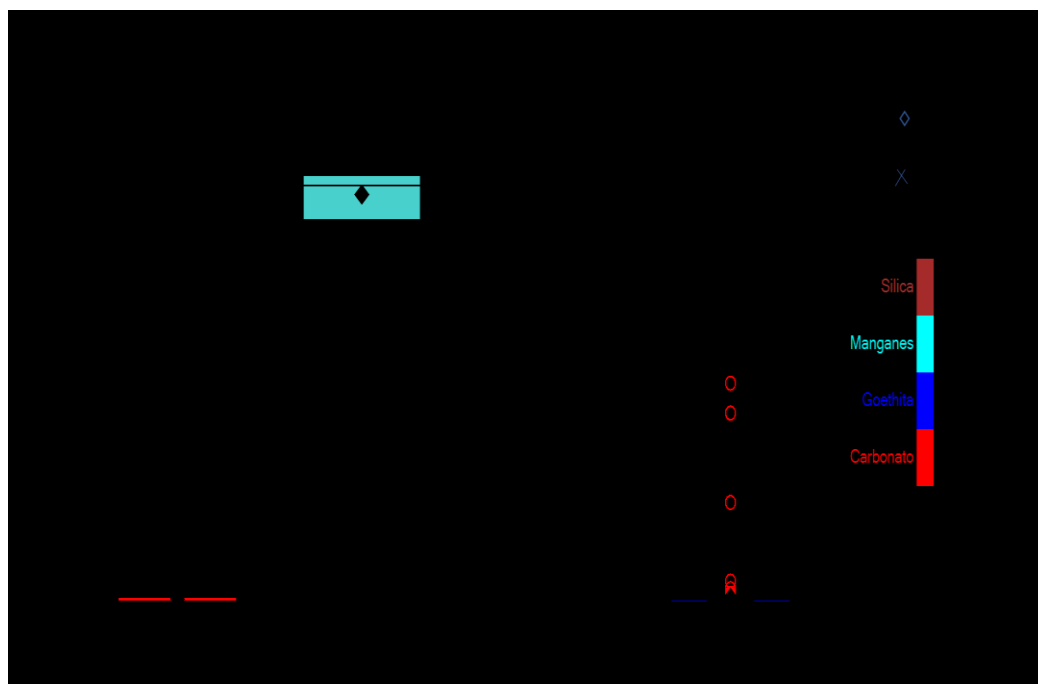


Figura 4.14 – Diagrama de caixa para o parâmetro CaO.

Devido a composição mineralógica dos dolomitos essas rochas apresentaram também teores de MgO elevados com média 19,06%. Nos itabiritos esse valor é de 0,58% e nas brechas 0,24%. O grupo de itabiritos apresenta valores de *outliers* extremos com o MgO podendo chegar a valores de 11,75%. (Figura 4.15)

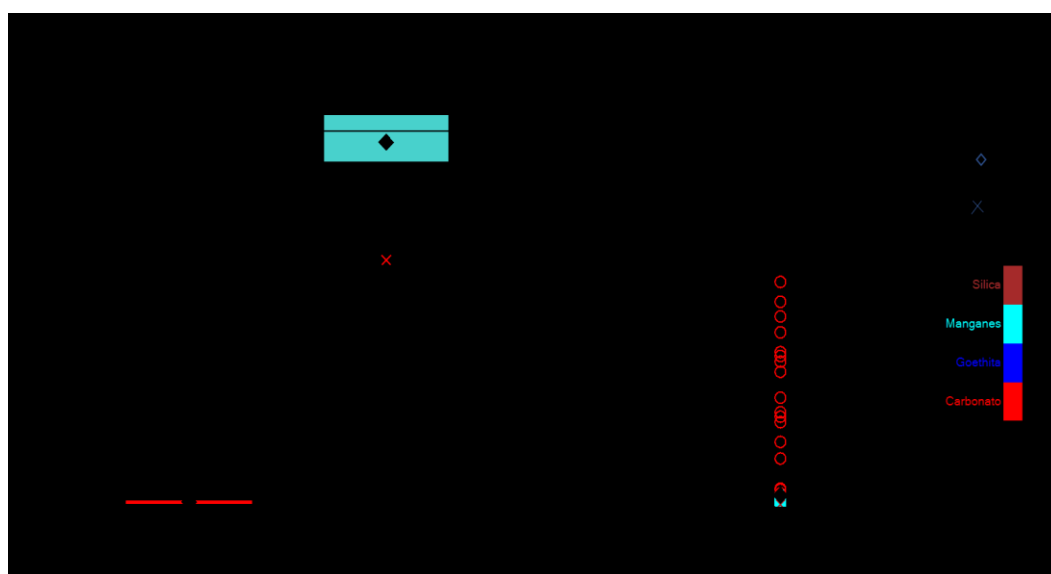


Figura 4.15 – Diagrama de caixa para o parâmetro MgO.

No mineral dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] é esperado que a relação CaO/MgO seja de 1,3911:1. Uma simplificação realizada é a de se considerar que todo o MgO se encontra associado ao CaO formando dolomita. A depender do conteúdo de ferro e da presença de bandamento as rochas com este mineral são denominadas de dolomito ou de itabirito dolomítico. Quando se lança os dados em um gráfico de dispersão se observa que existe uma elevada correlação entre os parâmetros CaO e MgO, com o valor de $R = 0,97$. (Figura 4.16)

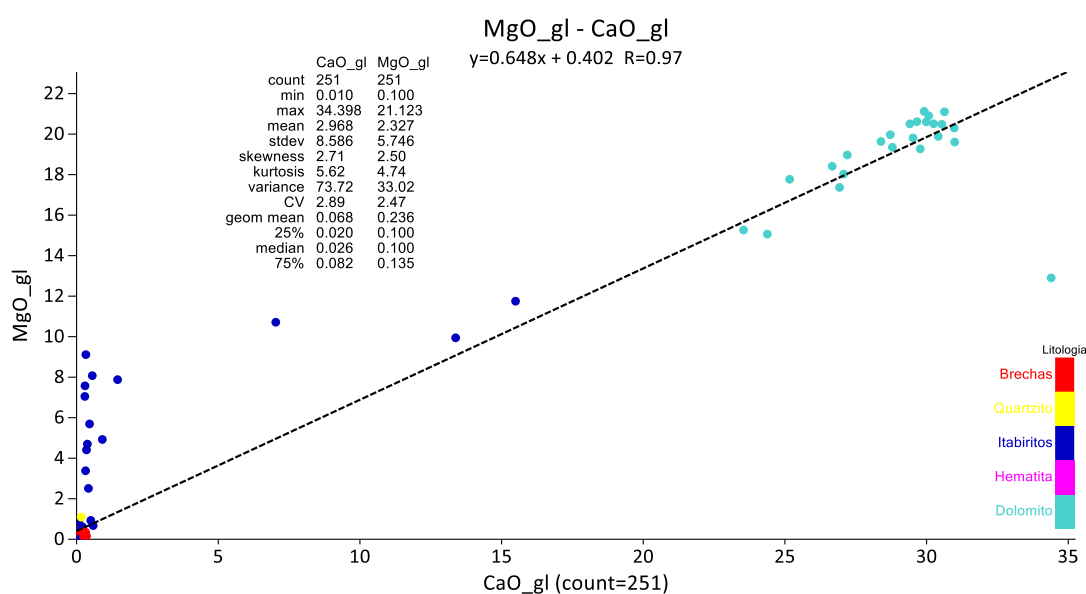


Figura 4.16 – Gráfico de dispersão entre a CaO e MgO com destaque para a litologia

Apesar da elevada correlação as amostras podem ser separadas em três grupos: O primeiro formado por teores elevados de CaO e MgO representado os dolomitos com correlação também elevada; um segundo grupo com baixos teores formado pelas Brechas e Itabiritos não dolomíticos e um terceiro grupo, onde o MgO predomina em relação ao CaO indicando que nessas amostras o magnésio possivelmente não ocorre na forma de dolomita estando associado ao algum silicato ou a magnesita, entretanto o baixo conteúdo de PF dessas amostra (figura 4.17) reforça a hipótese que o magnésio encontra-se mais provavelmente associado a algum silicato

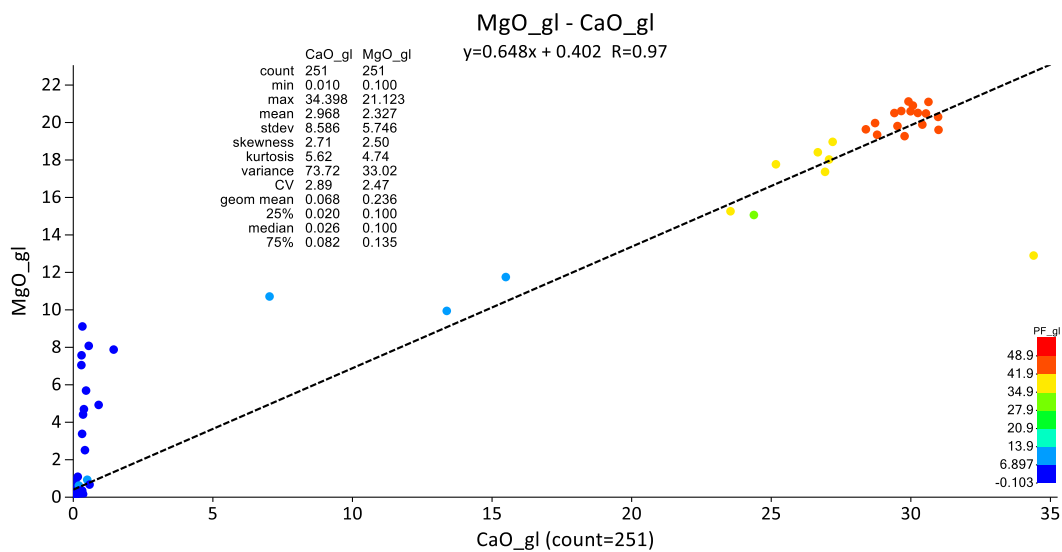


Figura 4.17 – Gráfico de dispersão entre a CaO e MgO com destaque para a PF

As amostras de dolomito apresentaram correlação elevada entre CaO e MgO mas quando são comparados os resultados com a proporção ideal da dolomita observa-se que está ocorrendo nas amostras um excesso de CaO em relação ao MgO (figura 4.18).

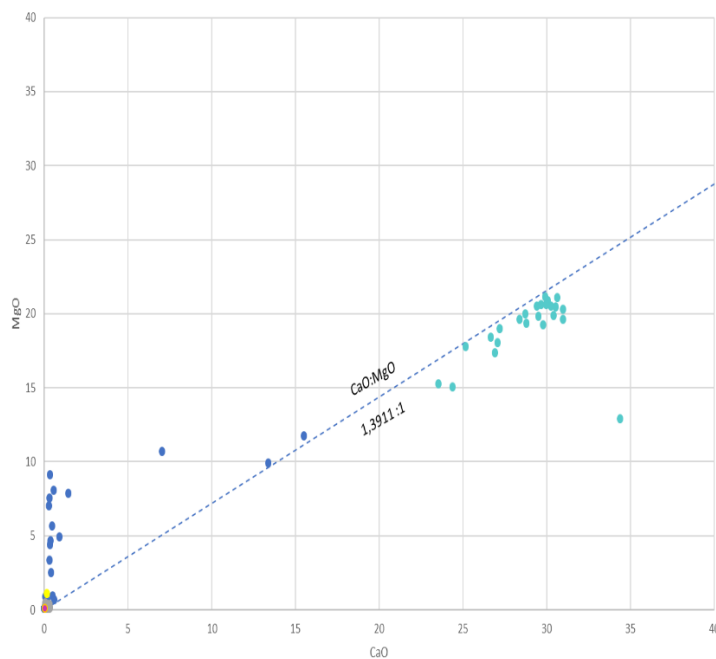


Figura 4.18 – Gráfico de dispersão entre a CaO e MgO com reta de referência estequiométrica para CaO:MgO na dolomita

A dolomita representa uma série sólida onde Fe^{2+} e Mn^{2+} os quais podem substituir a posição do Mg na estrutura. Tal como observado no MEV da amostra ABO-FD00068-AM13 onde se detectou a presença de ankerita, observou-se também que o Mn se encontra disperso em toda a amostra associado aos cristais de dolomita, indicando essa substituição.

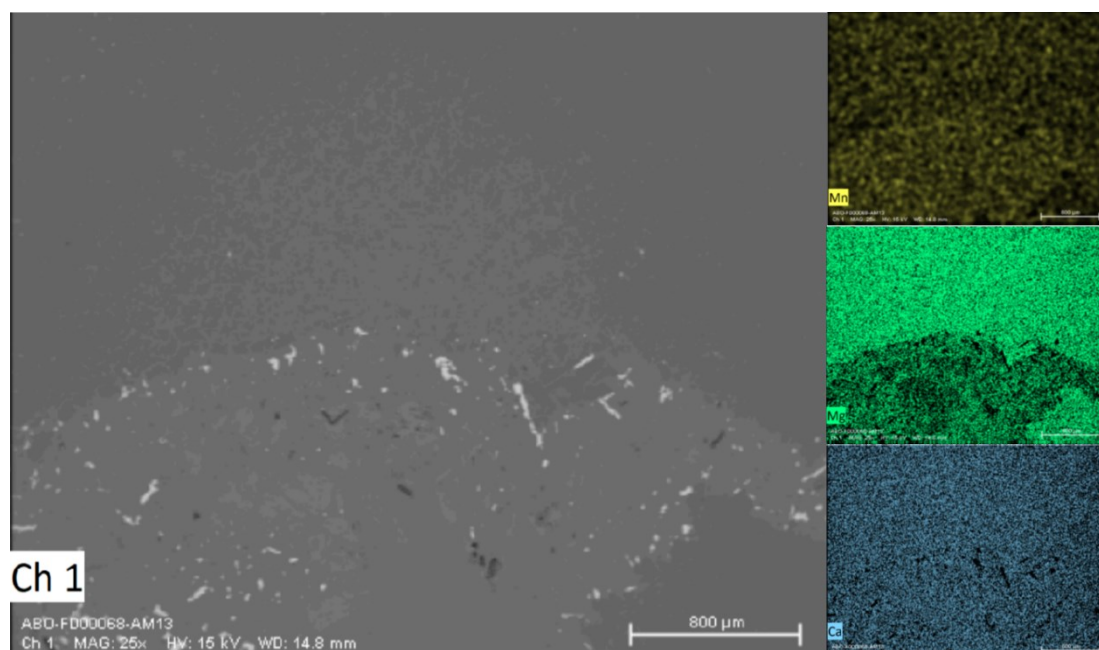


Figura 4.19 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00068-AM13. De cima para baixo tem-se os canais de Mn, Mg e Ca.

Os teores de manganês (Mn) nas amostras de dolomito apresentaram teor médio de 0,67%, nos itabiritos 0,68% e nas brechas 0,21%. Existe um grupo de 13 amostras de itabiritos onde o teor manganês pode atingir valores de até 32,15% os valores não *outliers* no diagrama de caixa foram indicados abaixo de 0,98% (figura 4.20). Desconsiderando os valores de *outliers* a média de Mn para os itabiritos fica em 0,20%. Quando se separam esses *outliers* por tipo de contaminante nota-se que seis amostras apresentam também *outliers* de CaO e MgO.

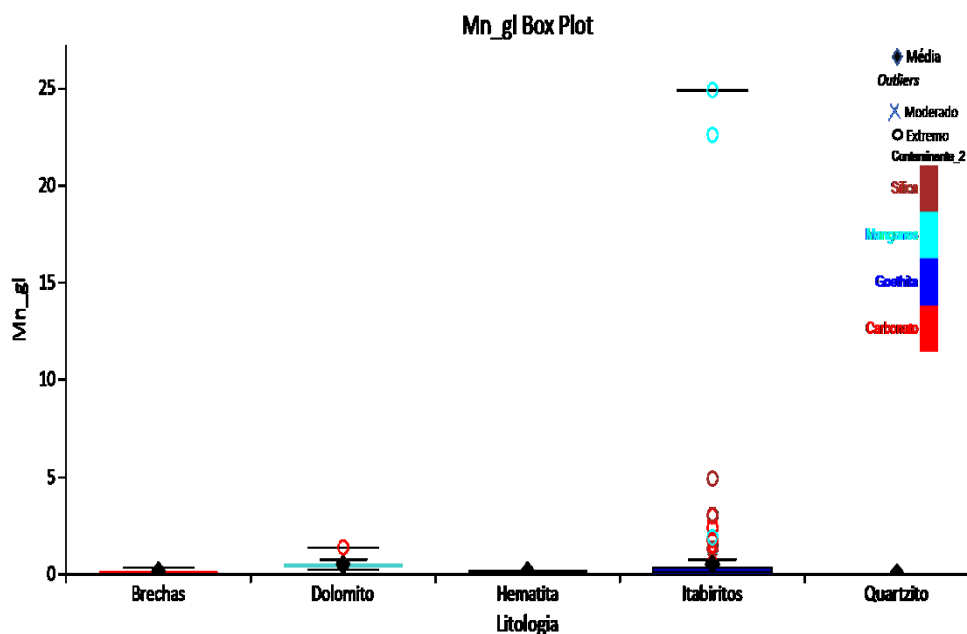


Figura 4.20 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de manganês separado por litologia com destaque para os tipos de contaminantes.

Conforme citado no capítulo 3 os itabiritos foram classificados como manganésíferos de acordo com a reatividade perante o peróxido de hidrogênio concentrado. No gráfico em caixa (figura 4.21), para os itabiritos separados de acordo com o contaminante, nota-se valores mais elevados de manganês para os itabiritos manganésífero e para os itabiritos dolomíticos.

Quando se verifica- o valor mínimo nos itabiritos dolomíticos constata-se que a presença de manganês de apenas 0,04% foi detectada pelo peróxido enquanto amostras como até 6,00% não indicaram a presença desse metal sendo classificadas como itabirito silicoso. Vogel (1981) cita que a decomposição do peróxido de hidrogênio ocorre em função da catalise gerada pelo íon Mn^{4+} e que o Mn^{4+} na presença de HCl se reduz a Mn^{2+} . Tanto HCl quanto H_2O_2 foram utilizados nas amostras para classificação quanto os contaminantes.

Acredita-se que se utilizou inicialmente HCl para testar a presença de carbonato e possivelmente tenha ocorrido uma reação na superfície da amostra com a redução do

Mn^{4+} . Posteriormente quando se aplicou H_2O_2 não se detectou a presença de Mn^{4+} gerando um falso negativo.

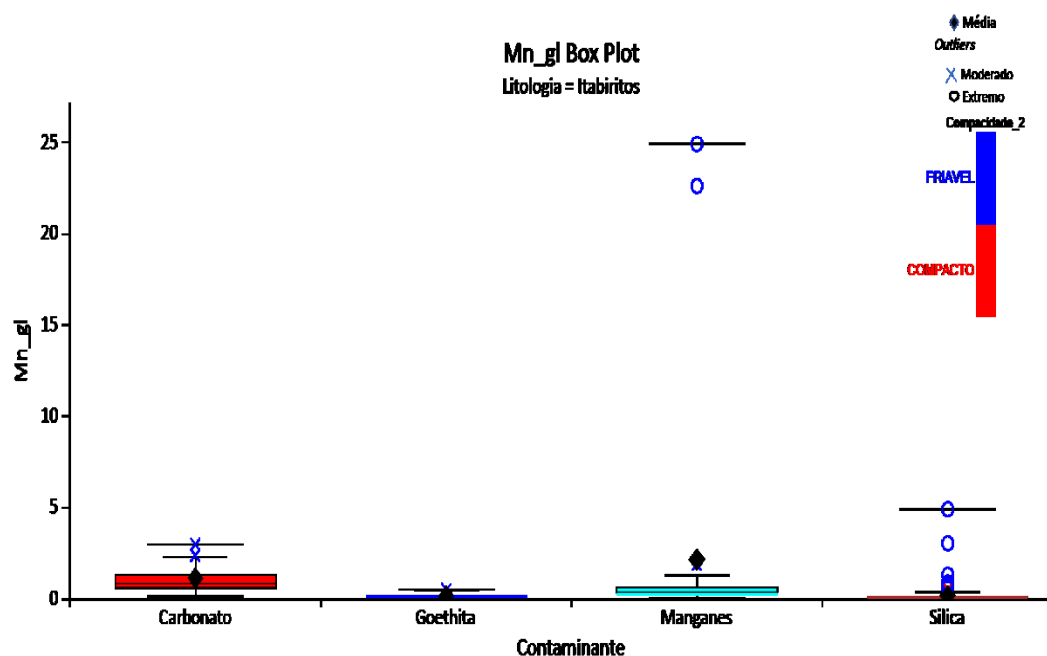


Figura 4.21 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de manganês das amostras de itabiritos separados por contaminante com destaque para compacidade.

A classificação baseada no uso de peróxido de hidrogênio não se mostra confiável, por isso 12 amostras de 26 de itabirito manganésífero com até 0,38% de Mn (valor máximo não *outlier* para os itabiritos silicosos) foram reclassificadas como itabiritos silicosos e 15 amostras de 155 de itabiritos silicosos com mais de 0,38% foram reclassificadas como itabiritos manganésíferos de forma que o gráfico de caixa ficou conforme a figura 4.22. Mesmo com a reclassificação existe ainda um grupo de 05 amostras consideradas com *outliers* de itabirito manganésífero com teores acima de 2,50%

O manganês nos dolomitos está associado a própria estrutura da dolomita, já nos itabiritos não se sabe corretamente a forma mineral a qual o mesmo se encontra. Visando identificar a fase mineral realizou-se imageamento por microscopia eletrônica de varredura da amostra ABO-FD00068-AM01 e EDS (figura 4.23), essa amostra é composta por 24,91% de Mn, 27,93% de Fe, 9,52% de SiO_2 e 12,04% de perda ao fogo, os demais elementos

representam aproximadamente 4,13%.

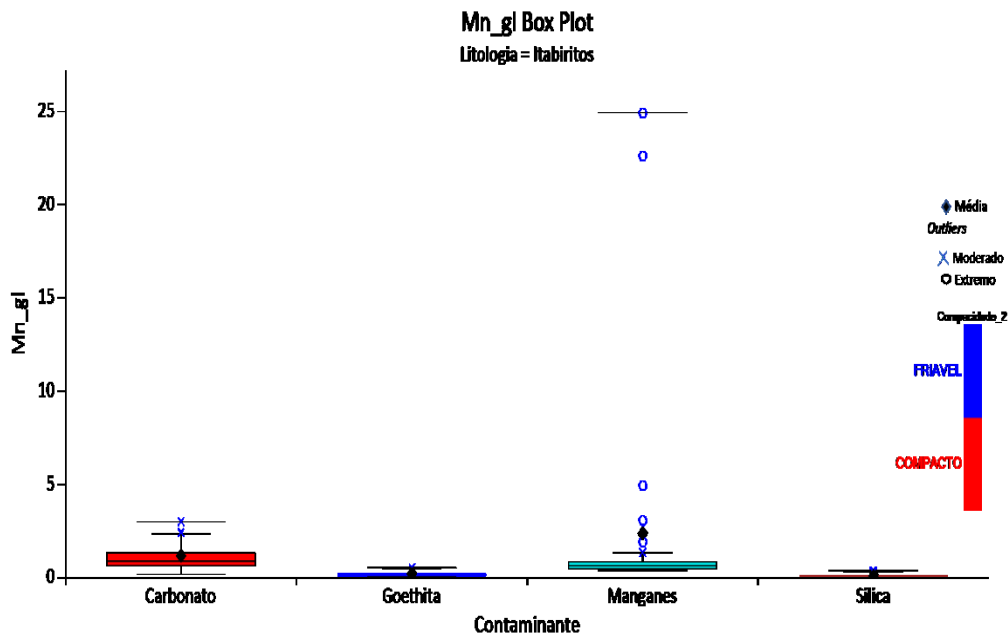


Figura 4.22 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de manganês das amostras de itabiritos separados por contaminante com destaque para compacidade após reclassificação matemática.

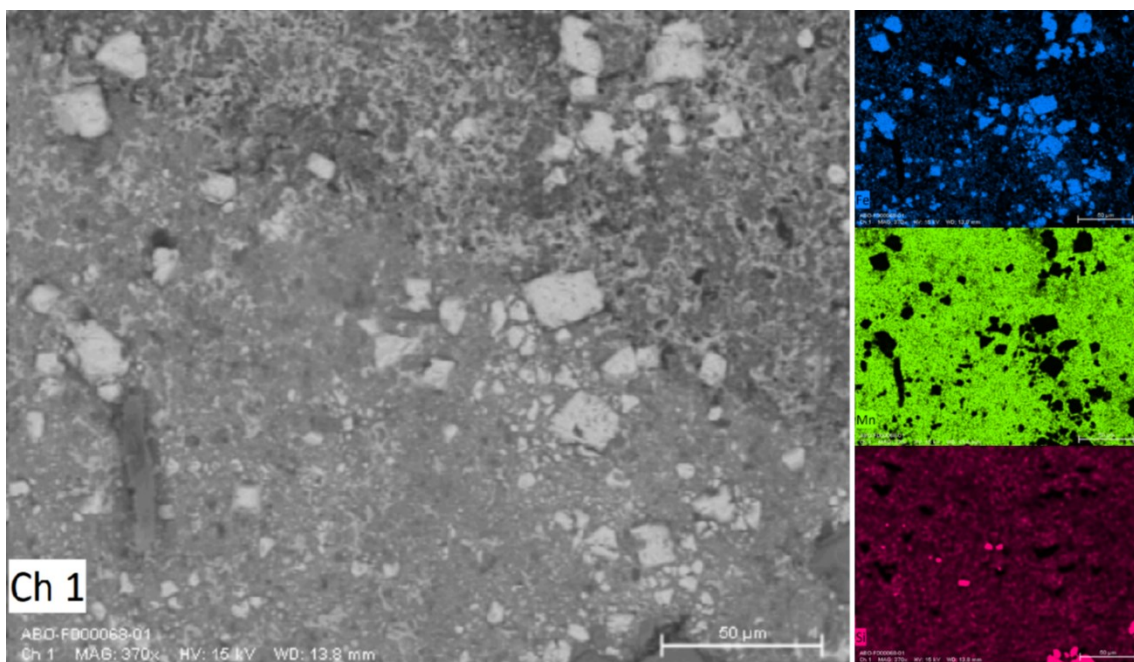


Figura 4.23 – MEV e mapa de EDS da amostra ABO-FD00068-AM01. De cima para baixo tem-se os canais de Fe, Mn e Si.

O imageamento mostrou que o ferro se apresenta na forma de hematita, os cristais são euédricos a subeuédricos e neoformados, possuem tamanho médio de 25 μm . O manganês ocorre na forma de uma massa terrosa formando a matriz da rocha e não se identificou a presença de cristais até a resolução de 10 μm indicando uma possível origem amorfa ou criptocristalina. A sílica se apresenta na forma de cristais de quartzo com tamanho variando de 20 a 40 μm ou associada a matriz manganésifera. A textura dessa amostra é muito distinta da textura observada mesmo nos itabiritos friáveis, indicando uma origem não associada a alteração direta dos itabiritos Isso é destacado quando se comparar essa amostra com a imagem da amostra ABO-FD00069-AM02 o qual representa um itabirito silicoso com Fe_2O_3 de 46,69% , SiO_2 de 48,29% e Al_2O_3 com 3,78%.(figura 4.24).

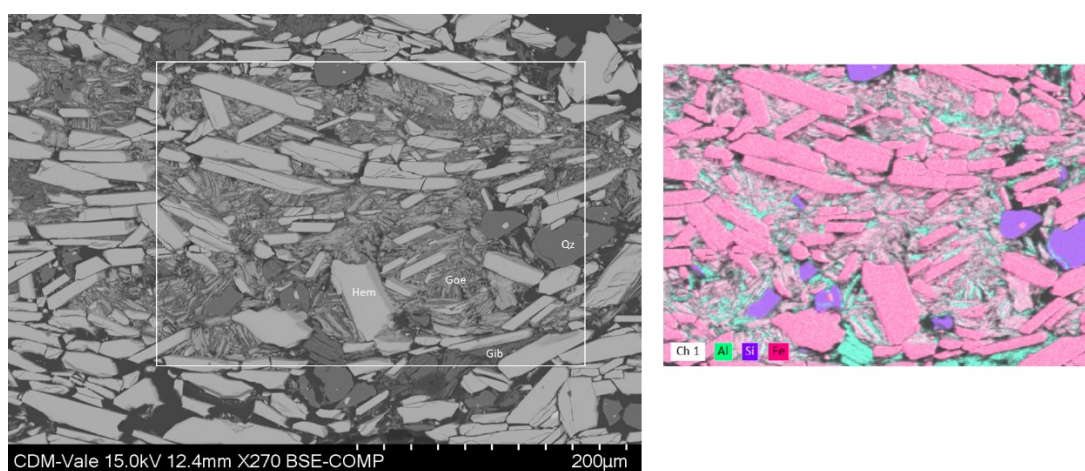


Figura 4.24 – MEV e composição dos sinais EDS para Al, Si e Fe da amostra ABO-FD00069-AM09.

Considerando os teores químicos de manganês obtidos nos dolomitos, no baixo teor desse elemento nos itabiritos compactos e nas variações de textura aceita-se que a fonte de manganês esteja associada aos dolomitos. No processo de alteração dos dolomitos era de se esperar que o manganês fosse totalmente lixiviado devido a sua elevada mobilidade e considerando as condições de Eh e pH em águas naturais não deveria ocorrer a sua reprecipitação devendo o seu teor ser baixo em rochas friáveis e alteradas (figura 4.25).

Apesar do indicando no gráfico de pH e Eh os dados mostraram um acúmulo de manganês sobretudo no topo da sequência para o furo ABO-FD00068 que se encontra próximo ao

contato com a formação Gandarela (figura 4.26) onde manganês pode atingir teores de 25%. Hem (1985) cita que em um sistema aberto onde ocorra o constante fornecimento de oxigênio ao sistema o manganês tende a se converter em óxido misto gerando Mn_3O_4 e como consequência ocorrendo um desequilíbrio na atividade do íon Mn^{2+} , cita também que a cinética de precipitação pode ser acelerada pela presença de cristais tais como goethita além de bactérias que podem afetar esse processo. Tazaki (2000) mostra evidências da formação de estruturas bandadas de ferro-manganês por colônias microbiológicas na região de Satsuma-Iwo Jima no Japão. Esses fatores não permitem aceitar que o material formado pelo ABO-FD00068-AM01 venha a ser unicamente um produto de alteração intempérica autóctone da formação Cauê ou Gandarela, mas esteja relacionado a um processo de transporte iônico dos cátions de Mn^{2+} e deposição em um ambiente confinado que permitiria a troca gasosa com a atmosfera indicando uma idade mais nova para esse material e sugerindo que o mesmo não possui qualquer correlação temporal com os eventos deposicionais que geraram as formações Cauê ou Gandarela.

A análise de perda ao fogo (PF) tende a simular a perda de elementos por volatilização durante o processo de aquecimento do minério ferro na pirometalurgia. Para a realização desse ensaio as amostras são secas para eliminar a umidade e a perda ao fogo está relacionada no minério de ferro predominantemente a três substâncias: a hidroxila (OH^-), ao carbonato e aos sulfetos presentes nas estruturas dos minerais. Valores de perda ao fogo negativos podem ser relatados e devem principalmente a oxidação do Fe^{2+} , do Mn^{2+} e Mn^{3+} , ao enxofre ou a carbono na forma de grafita sendo esse último raro em amostras de itabirito. Esses elementos absorvem oxigênio atmosférico durante os ensaios podendo fazer com que a massa após o ensaio seja maior que a massa inicial.

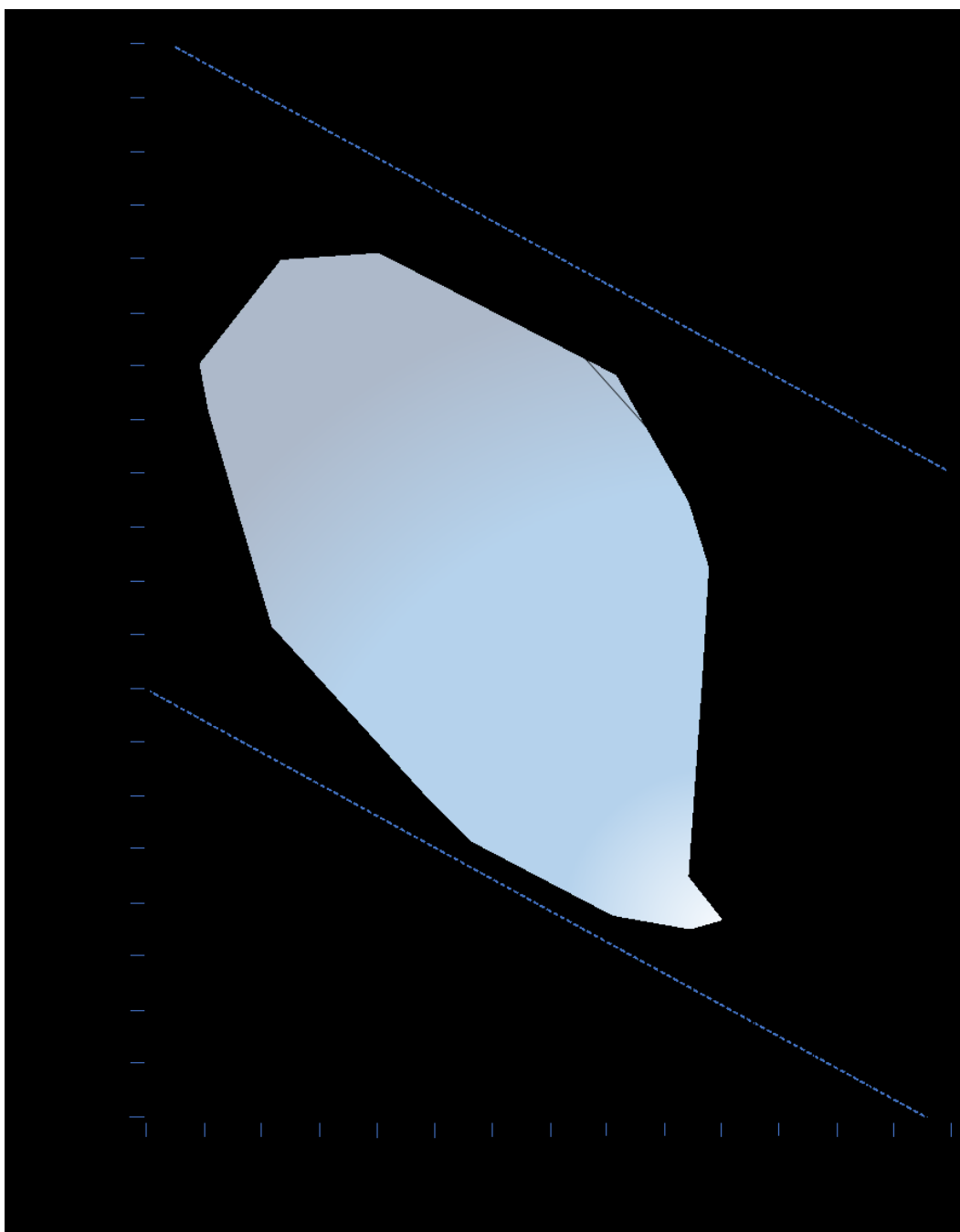


Figura 4.25 – Campo de estabilidade para os sólidos de manganês em equilíbrio com o manganês dissolvido em função do pH e Eh para temperatura de 25°C e pressão de 1atm modificado de Takeno (2005). As linhas pontilhadas representam os limites de estabilidade da água. A área delimitada representa a superfície das 6200 medidas de pH e Eh realizadas por Becking et al. (1960) para águas não poluídas.

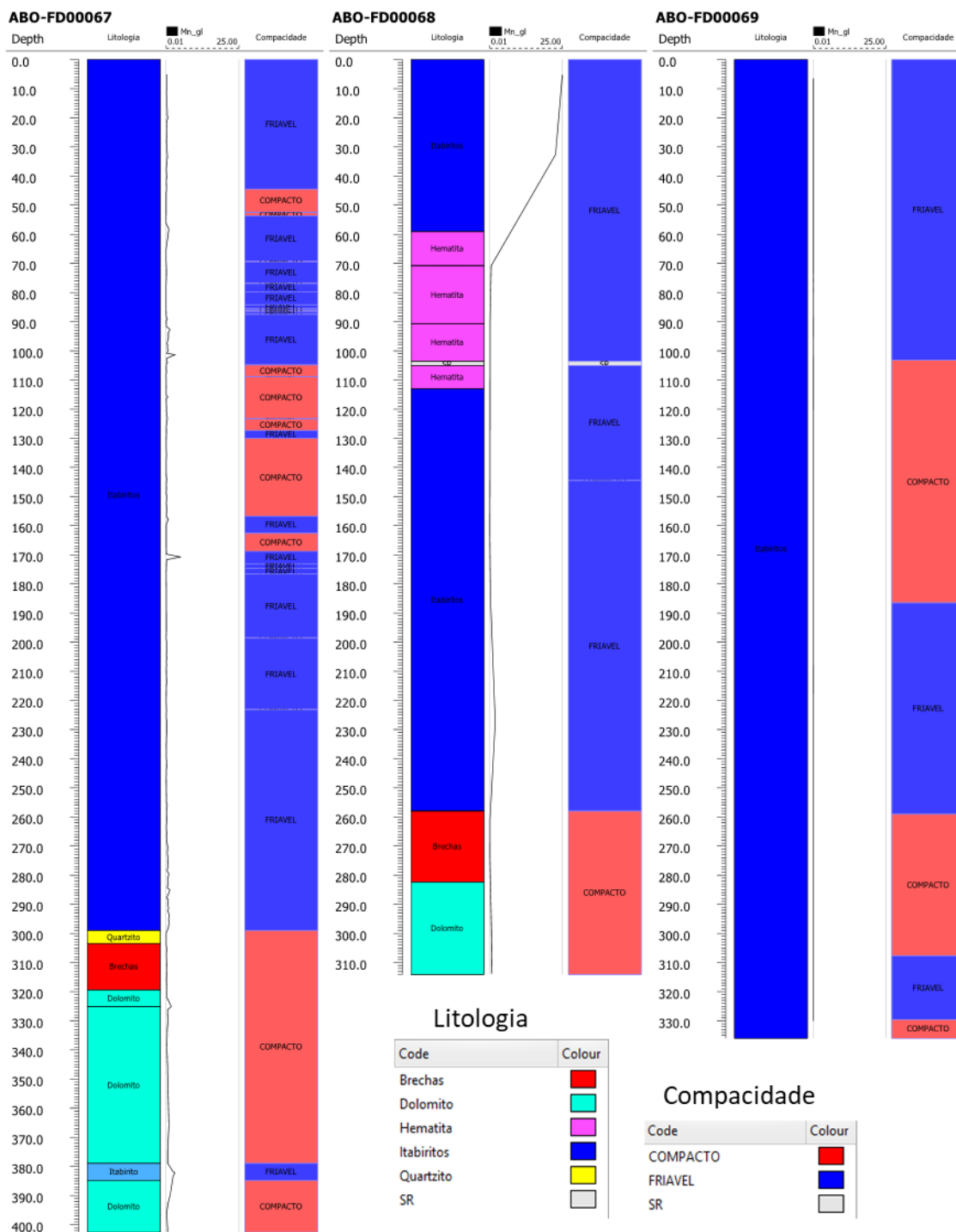


Figura 4.26 – Teores de Manganês em função da profundidade separados por furo

Por ser formado predominantemente por carbonatos os dolomitos apresentaram os maiores valores de PF com média de 42,17%, os itabiritos apresentaram média de 1,78% e as brechas de 0,33%. Nos itabiritos 10 valores acima de 5,74% foram considerados como

outliers sendo esses formados por itabiritos goethicos e carbonáticos predominante, duas amostras de itabiritos manganésíferos foram consideradas como *outliers* extremos. (Figura 4.27)

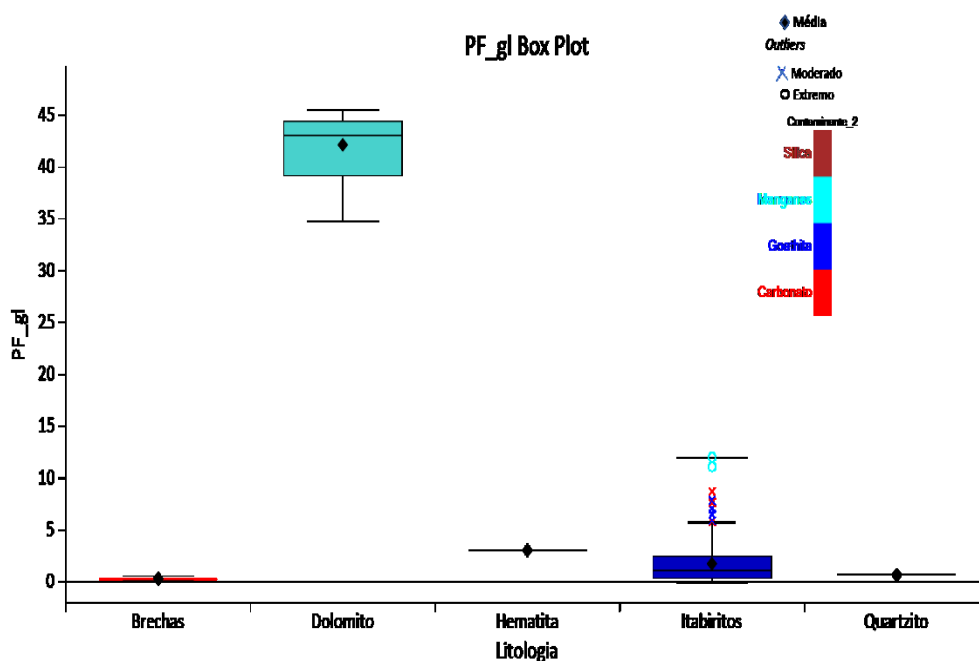


Figura 4.27 – Gráfico em caixa (Box Plot) para perda ao fogo separados por litologia com destaque para os tipos de contaminantes.

Quando se estratifica os itabiritos nota-se que as maiores médias de perda ao fogo são encontradas nos itabiritos dolomíticos (4,40%), seguido pelos Goethíticos (3,21%), Manganésíferos (3,12%) e por último os silicosos (0,94%). A média nos itabiritos manganésíferos é influenciada por duas amostras de outliers extremos. A exclusão dessas amostras faz com que a média recue para 2,53%. Figura (4.28)

Analisaram-se os parâmetros carbono e enxofre, durante o processo de perda ao fogo esses elementos se volatilizam nas formas de CO_2 e SO_2 . As amostras com o maior conteúdo de carbono foram os dolomitos com o carbono representando até 14,14% com média de 10,04%. A média dos dolomitos foi superior as médias observadas nos itabiritos de 0,08% e nas brechas de 0,04%. (Figura 4.29)

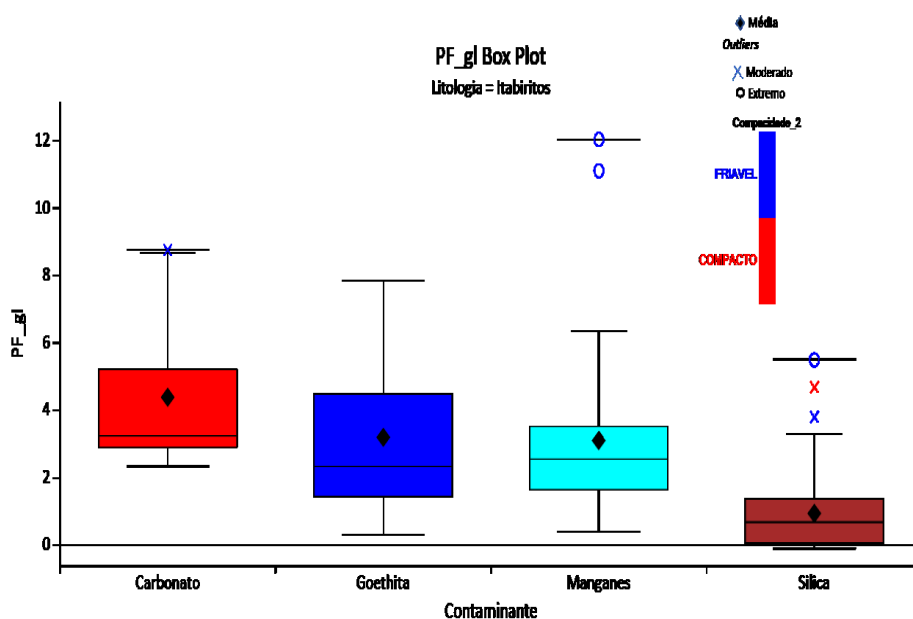


Figura 4.28 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de PF para os Itabiritos separados por contaminantes

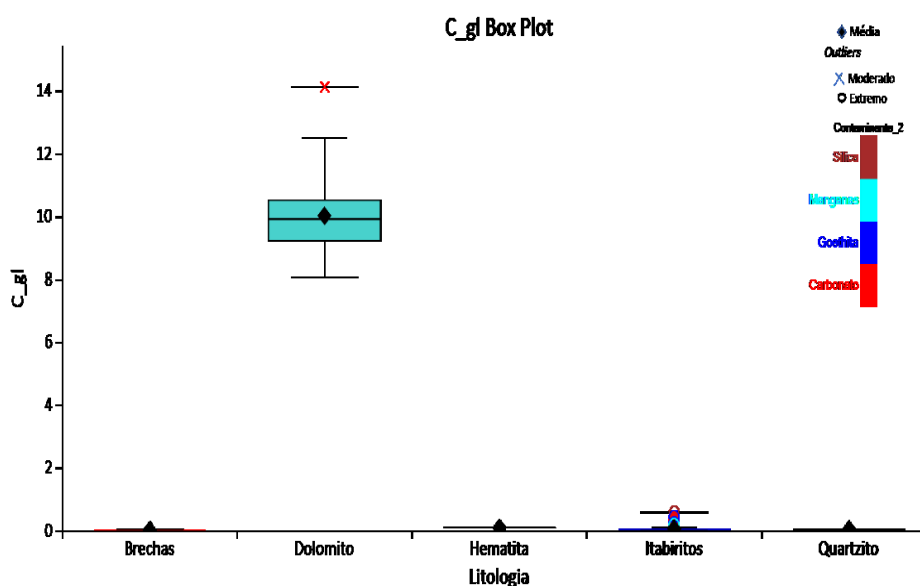


Figura 4.29 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de carbono separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante

O carbono possui correlação elevada com o CaO ($R=0,98$) e com o MgO ($R=0,95$) indicando que o carbono nas amostras analisadas se encontra majoritariamente na forma de carbonato. Apesar da elevada correlação geral das amostras, os dados podem ser separados em três grupos distintos. No primeiro grupo nota-se a presença de elevados conteúdos de CaO ou MgO com baixo conteúdo de carbono, o segundo grupo possui

conteúdo de carbono entorno de 0,8% e CaO e MgO no limite de detecção (0,01%) e o último grupo, o qual é predominante, esses elementos apresentam elevada correlação. (Figuras 4.30 e 4.31)

As amostras com MgO elevado podem ser explicadas pela provável presença de um silicato de magnésio (talco?). Já as amostras com elevado conteúdo de CaO e baixo conteúdo de carbono em itabiritos apresentaram também manganês (Mn_gl) elevado, (2,38% a 3,01%) e magnésio (9,94% a 11,75%). Além destes elementos o que mais se destaca nestas rochas é o conteúdo de P₂O₅. Enquanto nos itabiritos 95% das amostras apresentaram o teor de P₂O₅ abaixo de 0,462%, nestas amostras os teores ficaram entre 4,83% a 10,64% indicando que CaO é derivado de apatita [Ca₅(PO₄)₃(OH,F,Cl)]. A tabela IV.4 mostra os resultados destes elementos além de perda ao fogo.

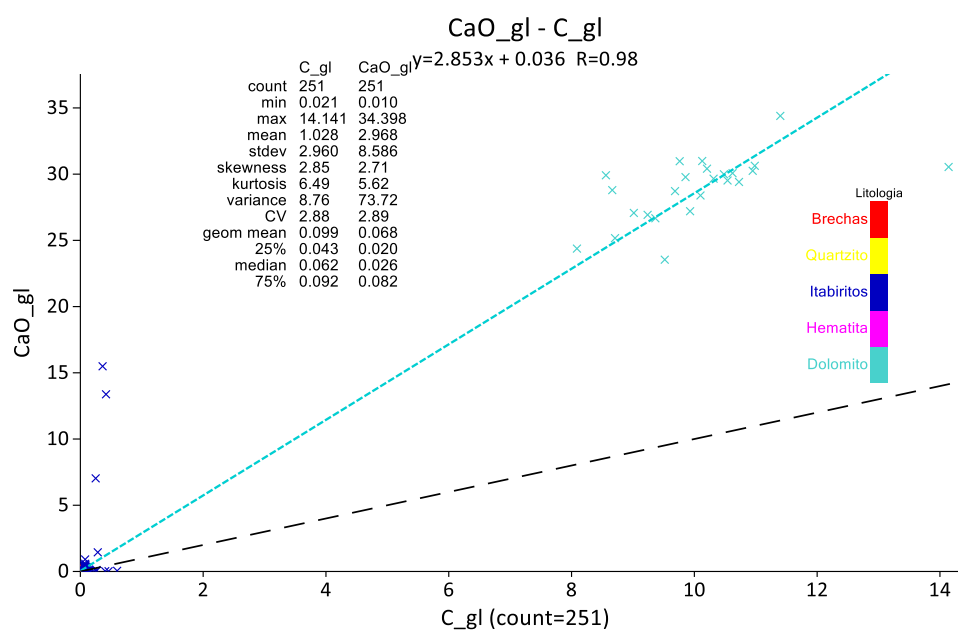


Figura 4.30 – Gráfico de dispersão para o conteúdo de carbono e CaO. A reta pontilhada representa a razão 1:1

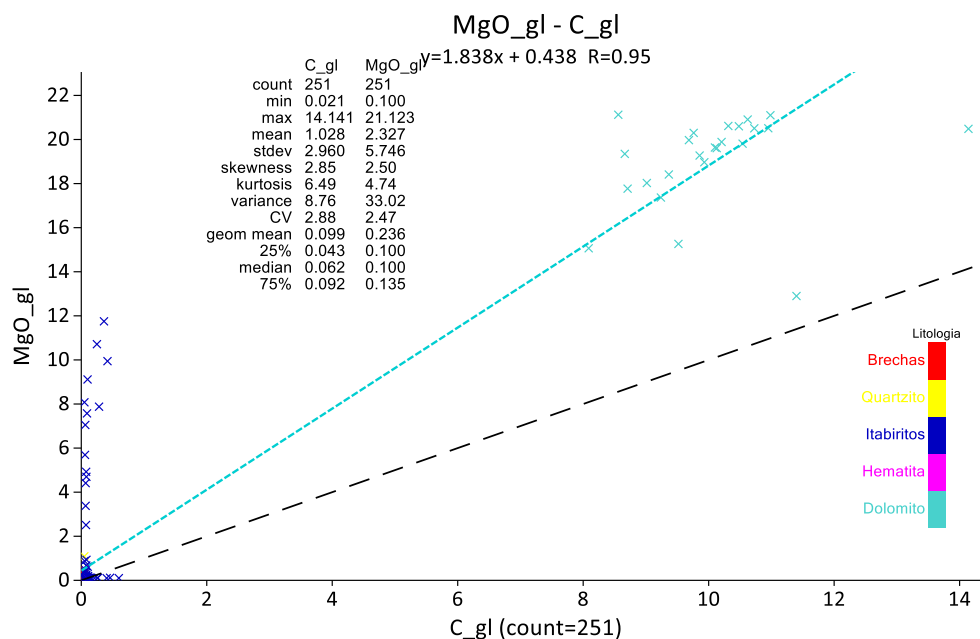


Figura 4.31 – Gráfico de dispersão para o conteúdo de carbono e MgO. A reta pontilhada representa a razão 1:1

Tabela IV.4 Amostras com baixo conteúdo de carbono e anômalo para CaO, MgO , Mn e P2O5.

Amostra	De	Até	Código	C(%)	CaO(%)	MgO(%)	Mn(%)	P2O5(%)	PF(%)
ABO-FD00067-286	381,78	381,94	IDO	0,42	13,38	9,94	2,42	8,88	7,73
ABO-FD00067-287	381,99	382,18	IDO	0,36	15,49	11,75	3,01	10,64	8,76
ABO-FD00067-288	383,20	383,41	IDO	0,25	7,03	10,71	2,39	4,83	7,67

As amostras referentes aos grupos de alto magnésio e/ou alto cálcio com baixo conteúdo de carbono foram reclassificadas de itabirito dolomíticos para itabirito talquífero (ITL - 11 amostras), e itabirito fosforoso (IFO -03 amostras). Os contaminantes foram migrados de carbonato para magnésio e fósforo. Os itabiritos fosforosos apesar de terem teores de ferro médio de 26%, estão envolvidos por dolomitos, não são bandados e a sua gênese pode estar relacionada a alteração hidrotermal deste último. A figura 4.32 mostra alguns intervalos formados por esses materiais.

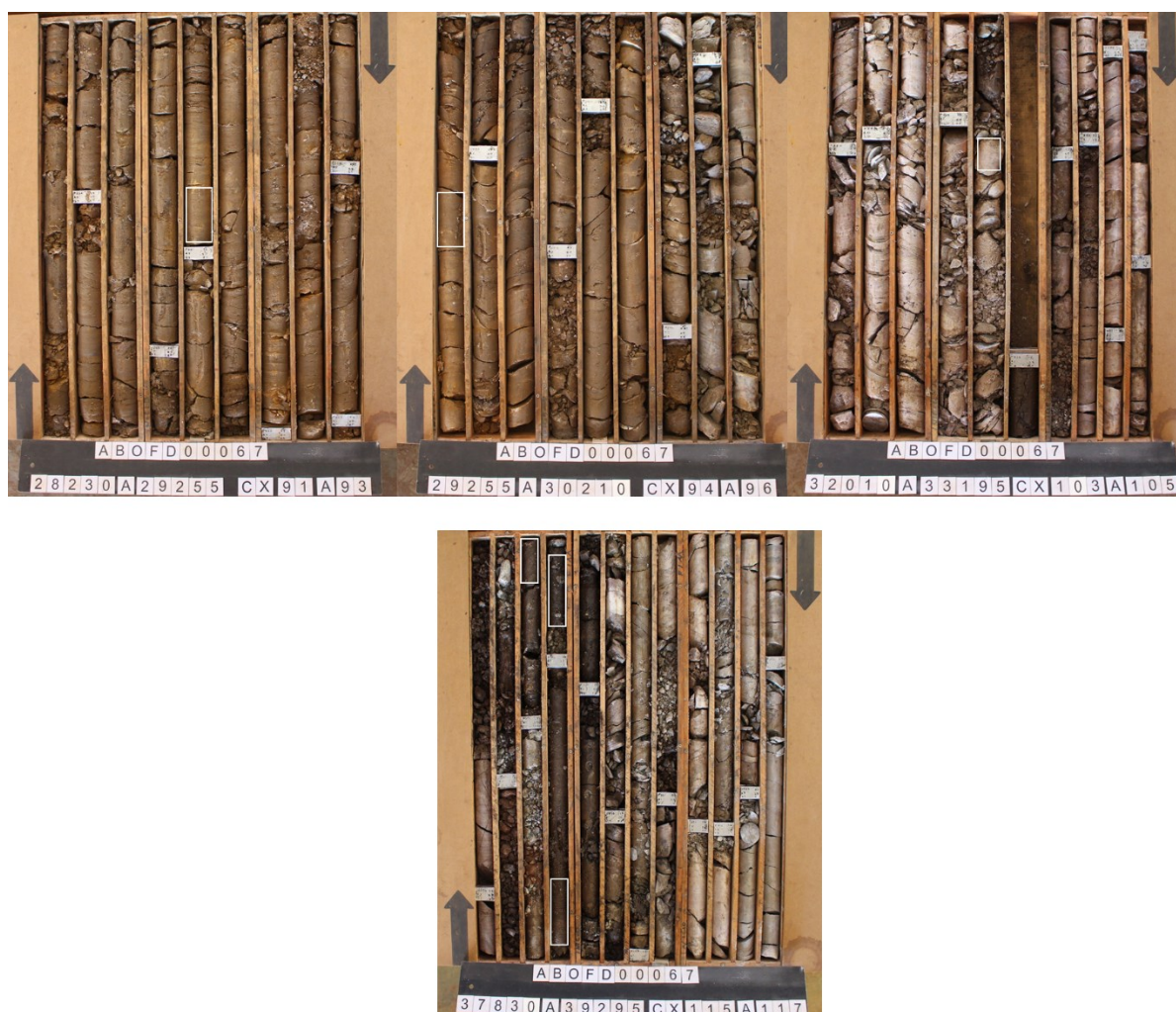


Figura 4.32 – As imagens superiores mostram alguns dos intervalos coletados com elevado magnésio e baixo conteúdo de carbono (itabirito talquífero). A foto inferior os intervalos com elevado cálcio, magnésio e fósforo e baixo conteúdo de carbono (Itabirito fosforoso)

A tabela IV.5 apresenta o número de amostras de acordo com a modificação da codificação.

Relativamente ao teor de enxofre as amostras apresentaram média de 0,03%, sendo essa de 0,01% nas Brechas e nos Dolomitos e de 0,04% nos itabiritos. A média dos itabiritos é fortemente influenciada pela presença de 23 outliers extremos, sendo que 95% das amostras apresentam S_{gl} abaixo de 0,14% sendo o valor máximo não outlier de 0,04%. A exclusão dos valores outliers faz com a média dos itabiritos caia para 0,01%.

Tabela IV.5 Número de amostras de acordo com a codificação após reclassificação

Codificação/Furo	ABO-FD00067	ABO-FD00068	ABO-FD00069	Total Geral
BREFC	14	02	00	16
DOC	22	02	00	24
HF	00	01	00	01
IC	43	00	03	46
IDO	02	00	00	02
IF	80	03	10	93
IFOF	03	00	00	03
IGOC	12	01	01	14
IGOF	09	00	00	09
IMNC	01	01	00	02
IMNF	26	03	00	29
ITLC	01	00	00	01
ITLF	10	00	00	10
QFC	01	00	00	01
Total Geral	224	13	14	251

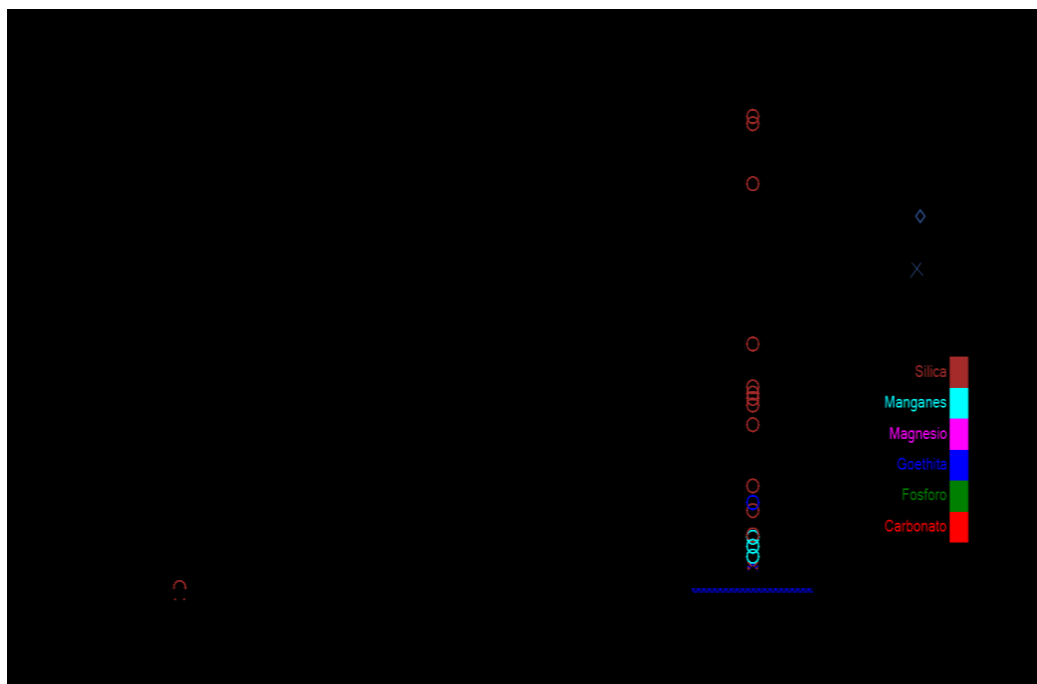


Figura 4.33 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de enxofre separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante

Os teores elevados de enxofre encontram setorizados e localizados no furo ABO-FD00067 entre as profundidades relativas de 48,317m a 82,760m, (figura 4.34) esse intervalo é formado por itabirito silicoso e com enxofre podendo atingir valores máximos de 0,70%. Com exceção desse intervalo o teor de enxofre das outras amostras é desprezível ficando próximo ao limite de detecção (0,01%).

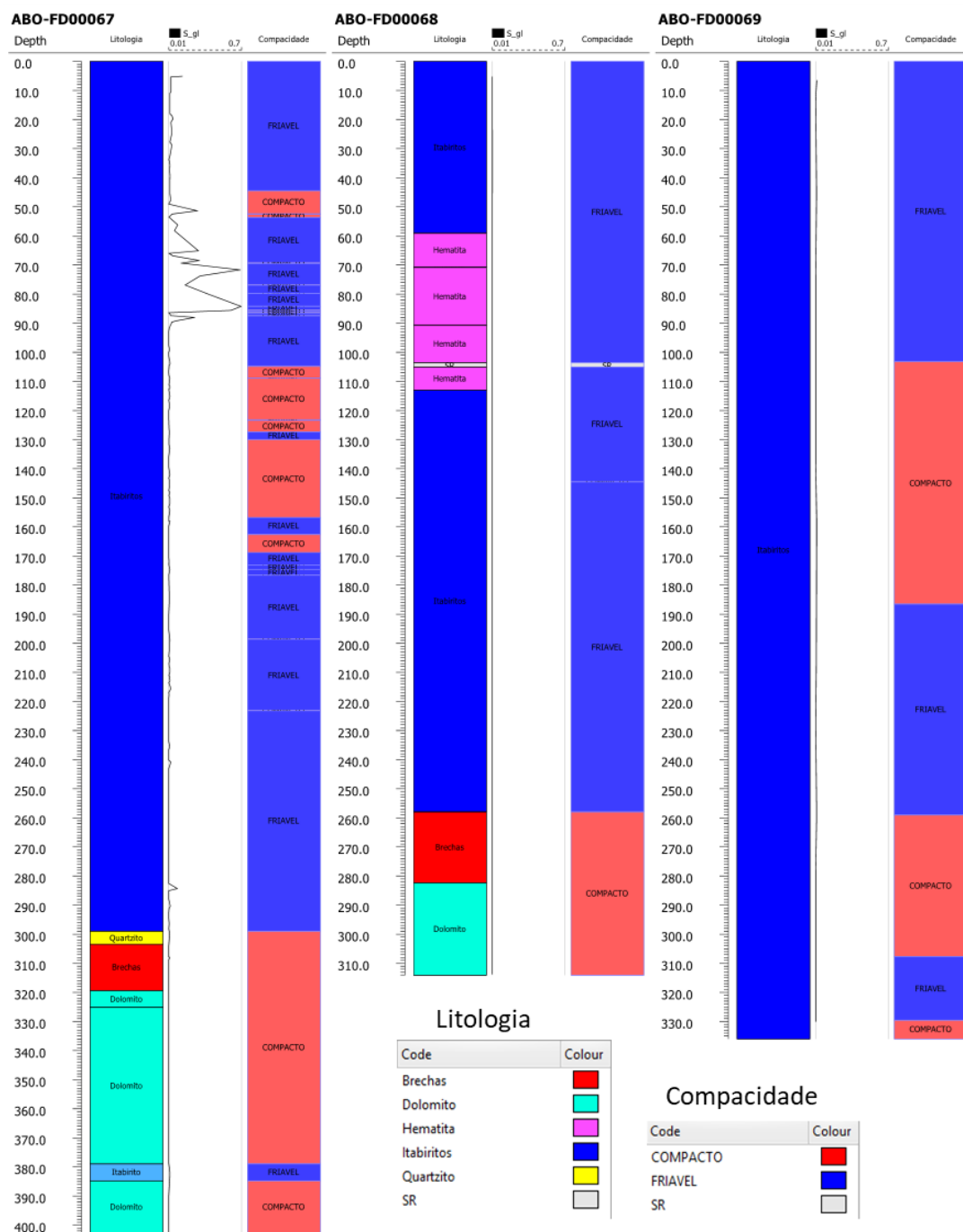


Figura 4.34 – Teores de Enxofre em função da profundidade separados por furo

Como explicado durante o ensaio de perda ao fogo ocorre a absorção de massa devido a oxidação de alguns elementos de forma que seu valor necessita de correção. Como não se analisou a especiação do manganês esse elemento não foi considerado. A perda ao fogo corrigida (PFc) foi aceita como (equação 4.7):

$$PFc = PF + 0,1113 * FeO + 0,9979 * S \quad (4.7)$$

O percentual de hidroxila nas amostras pode ser obtido através da equação 4.8 onde se aceitou que todo o carbono se encontrava na forma de carbonato e decompondo-se em CO₂ e que o enxofre fosse convertido em SO₂.

$$OH = PFc - (3,6642 * C + 1,9979 * S) \quad (4.8)$$

Do montante de 251 amostras 40 apresentaram valores negativos para OH⁻, distribuídas em 38 amostras de itabirito silicoso e 02 de dolomitos. Essas amostras apresentaram a PF sem correção negativo e mesmo após correção o valor máximo da PFc para os itabiritos foi de 0,78% com teor máximo de carbono em 0,60% e enxofre de 0,69%. Apesar do teor mais elevado de enxofre se encontrar nestas amostras, apenas 08 apresentaram teor de enxofre acima 0,01%, valor esse relativo ao limite de detecção.

O valor médio de manganês para as amostras com OH⁻ negativo foi de 0,06% indicando que mesmo que ocorra especiação desse elemento ela não está impactando de forma significativa o valor da hidroxila negativa. Quando se compara a proporção de carbonato em relação a perda ao fogo corrigida (PFc) destaca-se que esse parâmetro chega a ser até 40 vezes o valor de PFc, essa discrepância permite supor que o carbono em algumas amostras foi refratário ao processo de calcinação ficando ainda um residual na amostra, como também considerou que o carbono deveria estar na forma de carbonato o erro pode ter ocorrido pela presença de grafita ou de carbono orgânico. Considerando essas possibilidades os valores negativos para hidroxila foram descartados.

Os dolomitos apresentaram média de OH⁻ de 6,37%, os itabiritos de 1,38% e as brechas de 0,33%. Valores *outliers* foram encontrados nos itabiritos sendo 06 valores

classificados como moderados e são relativos a 03 itabiritos Goethíticos e a 03 itabiritos fosforosos, 02 valores extremos são alusivos às amostras contaminadas por manganês. Detectou-se também valores anômalos para dolomito, sendo 02 valores *outliers* moderados e um extremo. Considerando que era de esperar que os dolomitos fossem formados apenas por carbonato é de se estranhar os valores de OH⁻ estarem com essa média 6.37%. Tendo-se dificuldade em se estimar a fonte mineralógica dessa hidroxila. Somente para exemplificar se a amostra fosse formada exclusivamente por talco [Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂] a hidroxila atingiria valores de 8,60% com a sílica (SiO₂) representando 60,81% e o MgO 30,58%, uma provável hipótese é que essas amostras começaram a apresentar processo de alteração onde o cálcio e magnésio foram lixiviados e o ferro começa a se hidratar formando goethita já que nesse mineral o percentual de hidroxila pode atingir valores de 19,13%. Apesar dessa possibilidade é importante reforçar que a hidroxila é obtida por diferença matemática onde erros quanto as quantificações de carbono podem comprometer o seu valor. A figura 4.35 apresenta um gráfico em caixa com a distribuição dos valores de OH⁻.

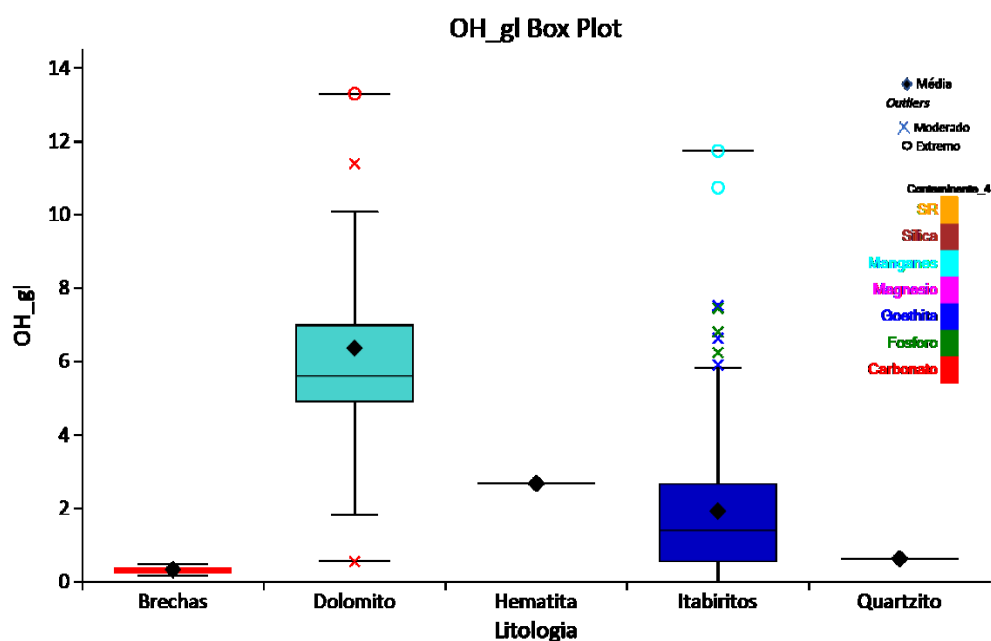


Figura 4.35 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de hidroxila separada por litologia com destaque para o tipo de contaminante

Quando se estratifica os itabiritos nota-se que as maiores médias são encontradas nos

itabiritos contaminados por fósforo com 6,84%, já os itabiritos com carbonato, goethita e manganês possuem média semelhantes de aproximadamente 2,8% os itabiritos com talco (magnésio como contaminante) essa média é de 3,33%. E os itabiritos silicosos apresentaram a média mais baixa de 1,19%. (Figura 4.36)

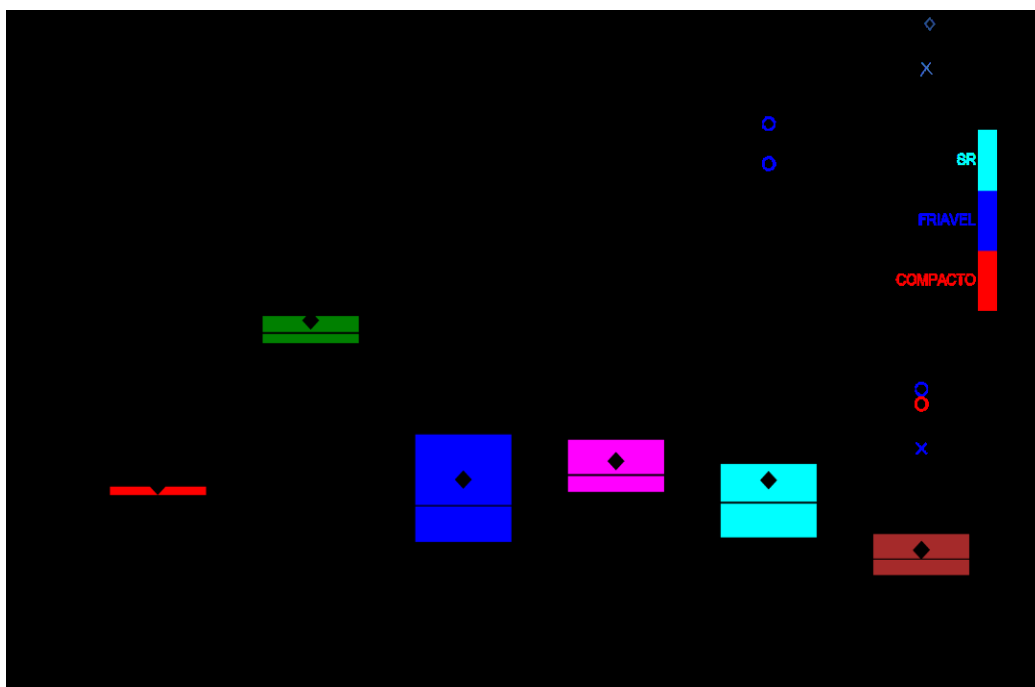


Figura 4.36 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de hidroxila nos itabiritos separados por contaminante.

Aceitando as premissas do modelo supergênico e sem variações do protólito esperava-se que o conteúdo de hidroxila estivesse relacionado ao processo de alteração. Neste processo à medida que a rocha fosse alterando ocorreria o processo de hidratação. Caso esse fato fosse uma regra geral as amostras com os maiores conteúdos de OH^- deveriam estar relacionadas as amostras mais superficiais obtendo-se uma correlação negativa. Quando se plota o teor de hidroxila em função da profundidade esse fato não ocorre tendo uma correlação contrária onde o conteúdo de hidroxila aumenta de acordo com a profundidade, entretanto tem-se um baixo coeficiente de correlação ($R = 0,20$). (Figura 4.37).

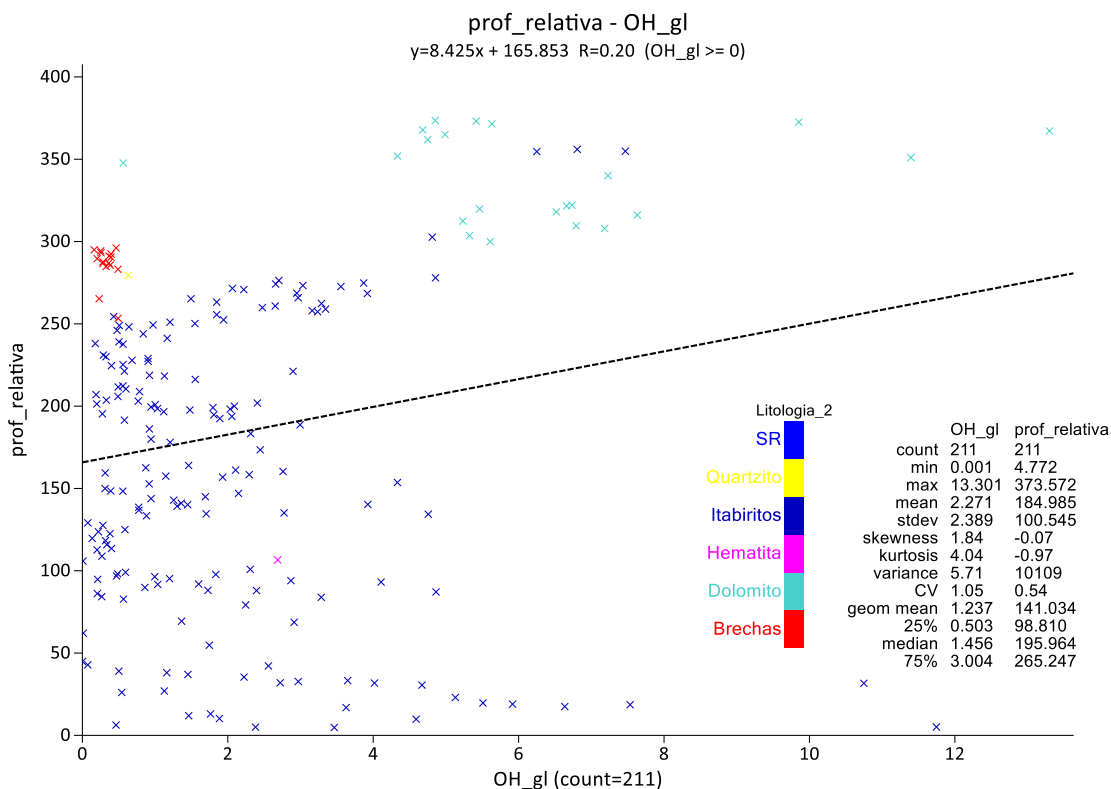


Figura 4.37 – Gráfico de dispersão para os teores OH- em função da profundidade.

Quando se separa as amostras em função dos furos (figura 4.38) observa-se que ocorre um leve aumento na hidroxila a medida que se direciona para a superfície dos furos ABO-FD00067 e ABO-FD00069. Para o furo ABO-FD00068 esse incremento é bem nítido. Observando os furos de acordo com a compatidade os furos ABO-FD00067 e ABO-FD00069 apresentam lentes de itabiritos compactas envoltas por material friável, já o furo ABO-FD00068 assim que intercepta a formação ferrífera apresenta material friável, isso leva a supor que este furo se encontra totalmente na zona de alteração supergênicas enquanto os outros dois estariam em fases intermediárias entre a zona de alteração supergênicas e zona não alterada representando a zona saprolítica devido ao material se encontrar alterado mas ainda preservado feições originais do protólito .

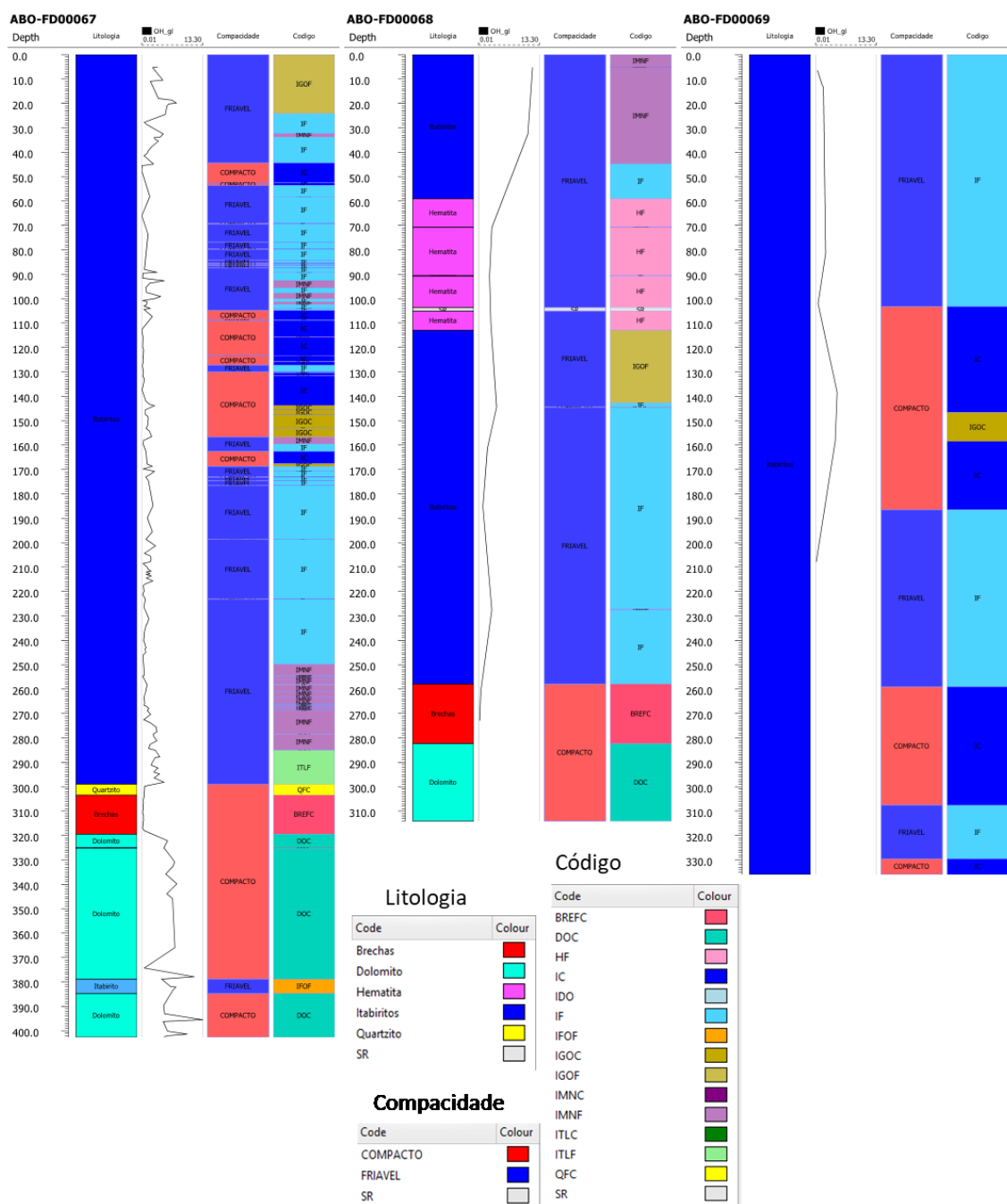


Figura 4.38 – Teores de Hidroxila em função da profundidade separados por furo

Nas amostras de MEV estudadas observou se que a hidroxila está presente na goethita, nos hidróxidos de manganês, em menor proporção em cristais de caulinita, gibbsita e talco. A goethita (GO) pode ocorrer de forma primária como cristais de forma subeuédrica a éuédrica de em torno de 80µm e ocorre envolvida por cristais de hematita (HE) e de

quartzo (QZ). Já a goethita secundária apresenta-se anédrica em uma massa disforme e porosa, aparenta estar associada ao processo de lixiviação de martita (MT) e hematita (HE) e deposição posterior nos poros formados. Nesse processo de lixiviação da martita chama a atenção ao fato da alteração do cristal ocorrer do centro para borda formando um coroamento e não ao contrário o que é mais comum para amostras típicas de alteração supergênicas tal como amostra de IGOC onde se observa essa alteração. A figura 4.39 mostra alguns exemplos de cristais de goethita detectados no MEV.

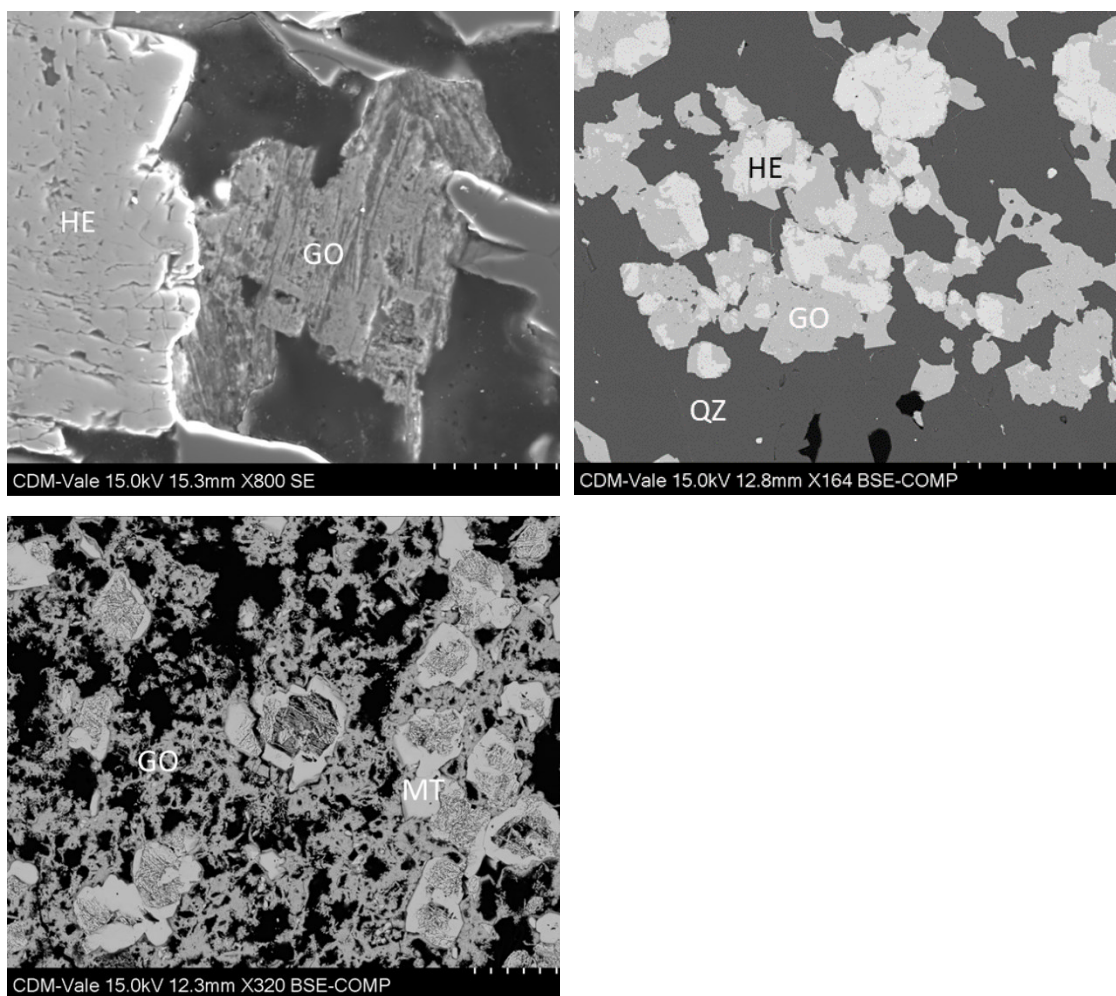


Figura 4.39 – Presença de goethita primária no topo a esquerda e secundária, no topo direito e inferior, nas amostras respectivamente ABO-FD00068-AM11 (IC), ABO-FD00069-AM08 (IGOC) e ABO-FD00068-AM03 (IMN)

Conforme demonstrado, o carbono na forma de carbonato e a hidroxila são os principais

constituintes da PF. Quando se observa a distribuição percentual desses dois elementos em relação a perda ao fogo corrigida, nota-se que o carbonato nos dolomitos representa em média 85,03% com a hidroxila representado 14,92% da perda ao fogo total. Entretanto existem amostras de dolomito com até 29,77% de hidroxila em relação a perda ao fogo.

Nas brechas e nos itabiritos a hidroxila predomina em relação ao carbonato. Nas brechas a hidroxila é responsável 68,74% com o carbonato representando 26,64% da perda ao fogo, já nos itabiritos a média do percentual de hidroxila é de 77,49% com o carbonato correspondendo a 19,37% da perda ao fogo total. (Figura 4.40)

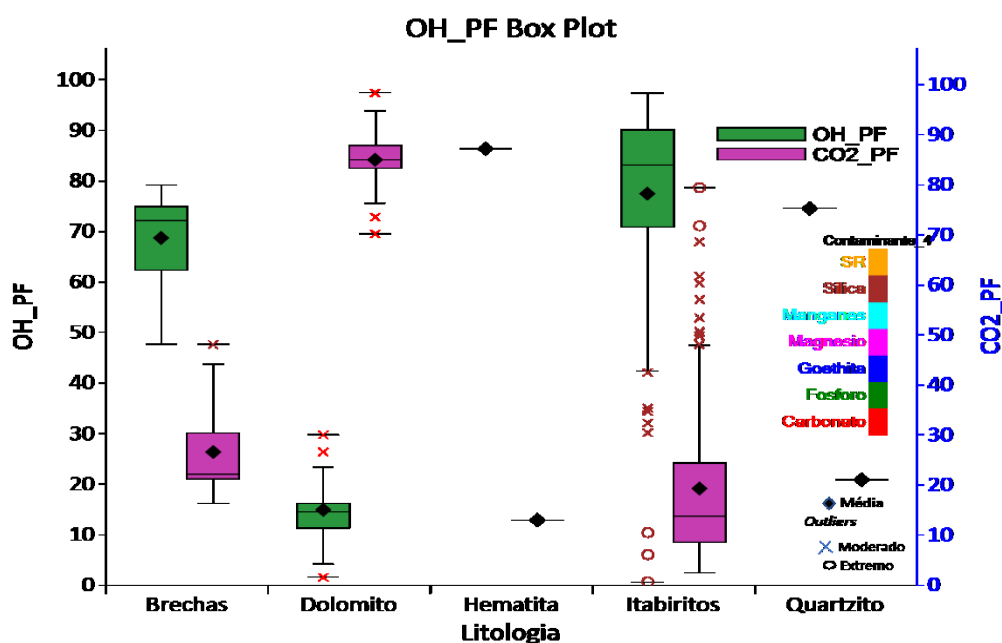


Figura 4.40 – Gráfico em caixa (Box Plot) para os percentuais de hidroxila e carbonato em relação a perda ao fogo total

Quando se separa os itabiritos de acordo com a codificação adotada, chama a atenção que independe da compacidade ou do contaminante, o CO₂ estará presente em parte da composição da perda ao fogo respondendo em média por 8% deste parâmetro nos itabiritos dolomíticos a até 27% nos itabiritos compactos, essa inversão de valores mostra que a amostra de itabirito dolomítico não corresponde a um itabirito dolomítico típico. (Figura 4.41).

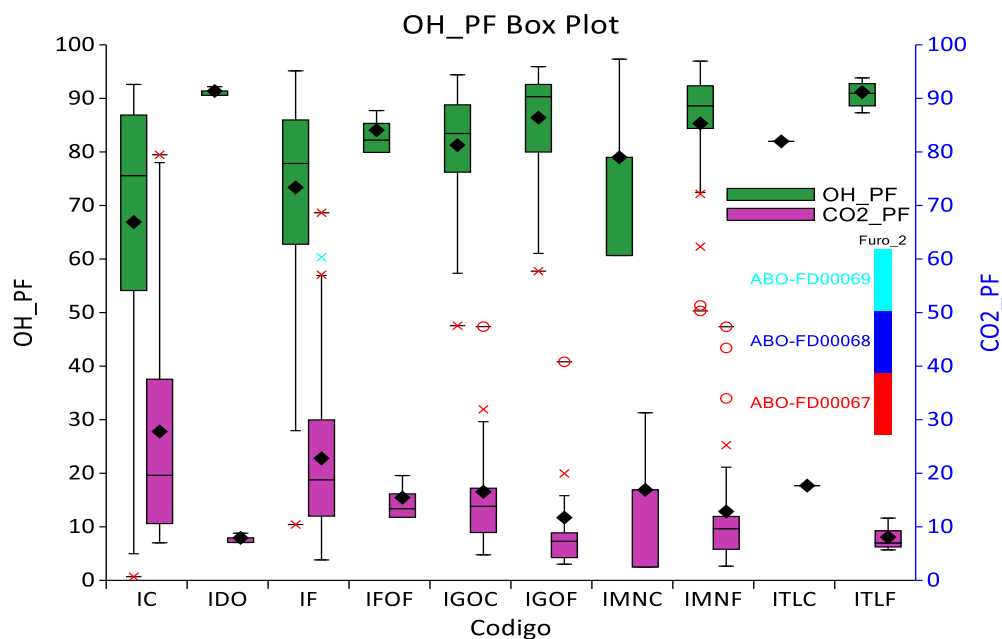


Figura 4.41 – Gráfico em caixa (Box Plot) para os percentuais de hidroxila e carbonato em relação a perda ao fogo total para as amostras de Itabirito separadas de acordo com a codificação.

Apesar do carbonato estar presente em todos os tipos litológicos nota-se através dos perfis dos furos que a medida em que se direciona para superfície a hidroxila tende a representar quase a totalidade em função da alta susceptibilidade do processo de alteração dos carbonatos em relação aos demais constituintes das rochas analisadas. (Figura 4.42)

A alumina (Al_2O_3) em média compõe 1,07% nos itabiritos, 0,87% nas brechas e 0,56% nos dolomitos. Nos itabiritos 26 amostras foram classificadas como *outliers* (> 2,47%) podendo atingir valores de até 10,80%, todos os tipos de contaminantes apresentaram valores extremos, mas esses tendem a se concentrar nas amostras de itabiritos goethíticos (04 amostras) e manganésíferos (12 amostras). (Figura 4.43)

A separação dos itabiritos de acordo com a codificação mostra a tendência da alumina se concentrar nas amostras de itabirito fosforoso friável (IFOF) e itabirito goethítico friável (IGOF) com médias respectivas de 7,50% e de 4,23%. Valores de outliers (> 1,59%) ocorrem em 10 amostras nos itabiritos silicosos friáveis (IF) (Figura 4.44)

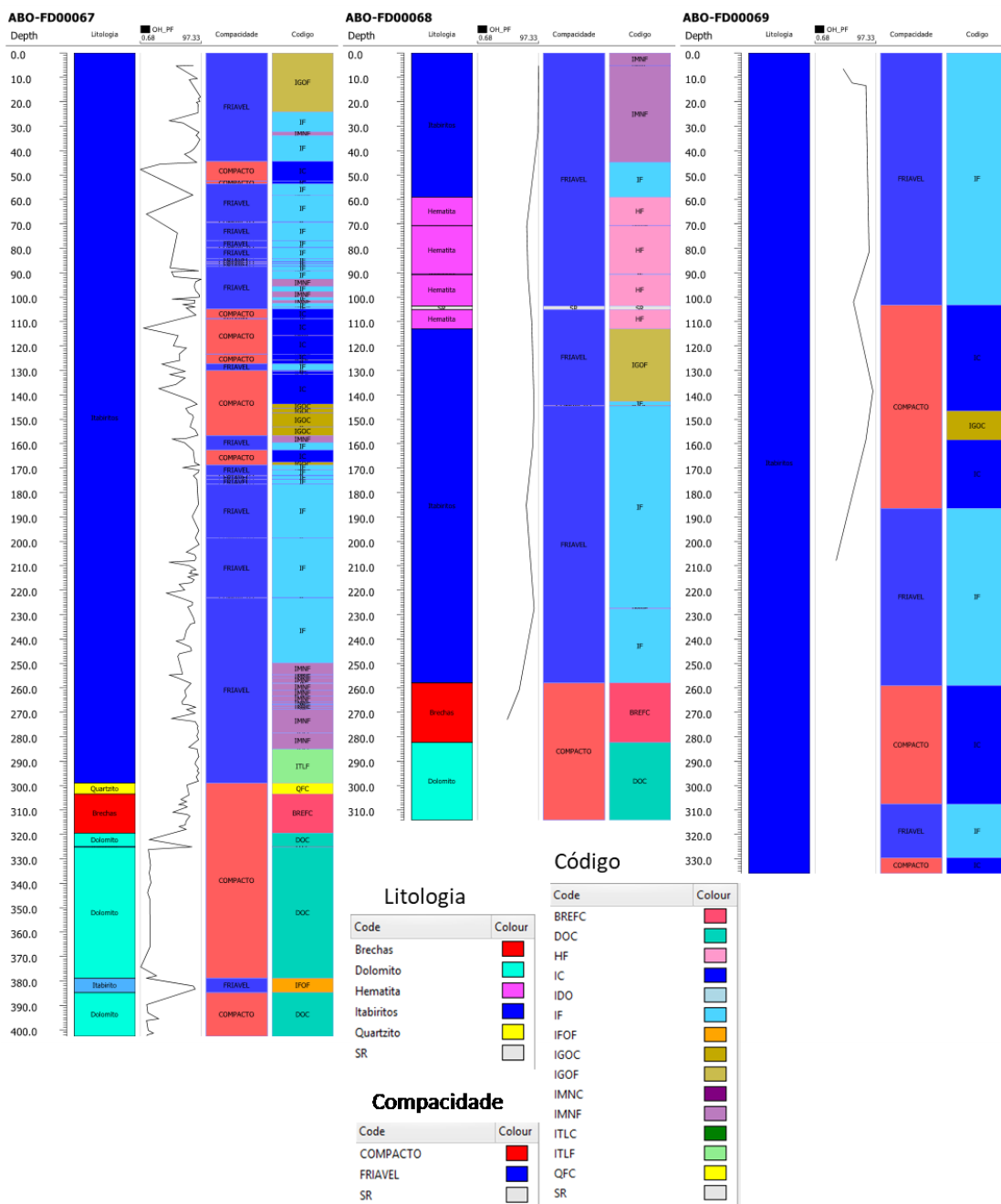


Figura 4.42 – Distribuição do percentual de Hidroxila em relação a perda ao fogo total corrigida, separada por profundidade e furo

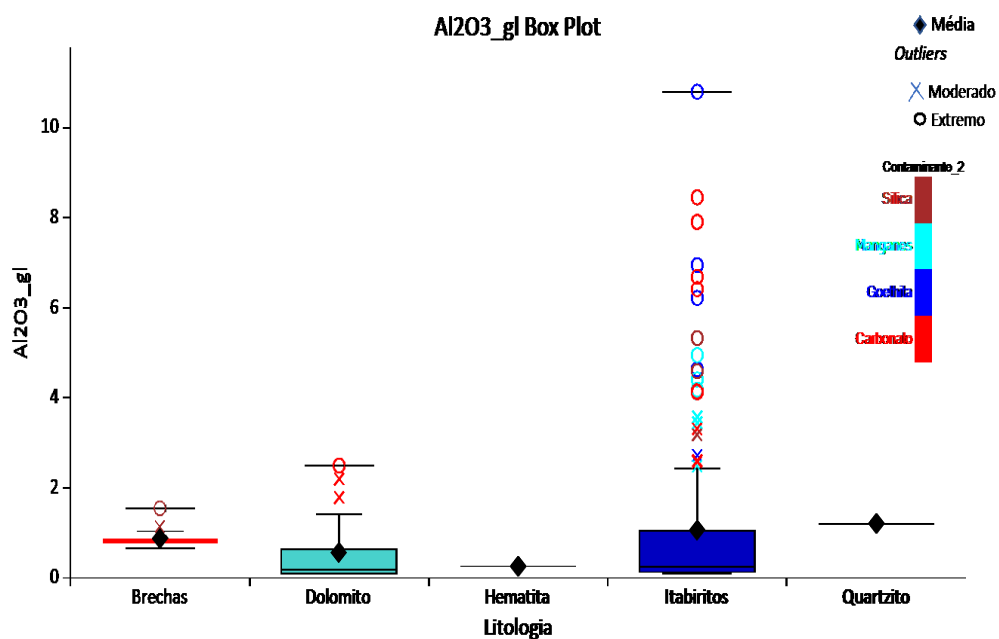


Figura 4.43 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de alumina separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante

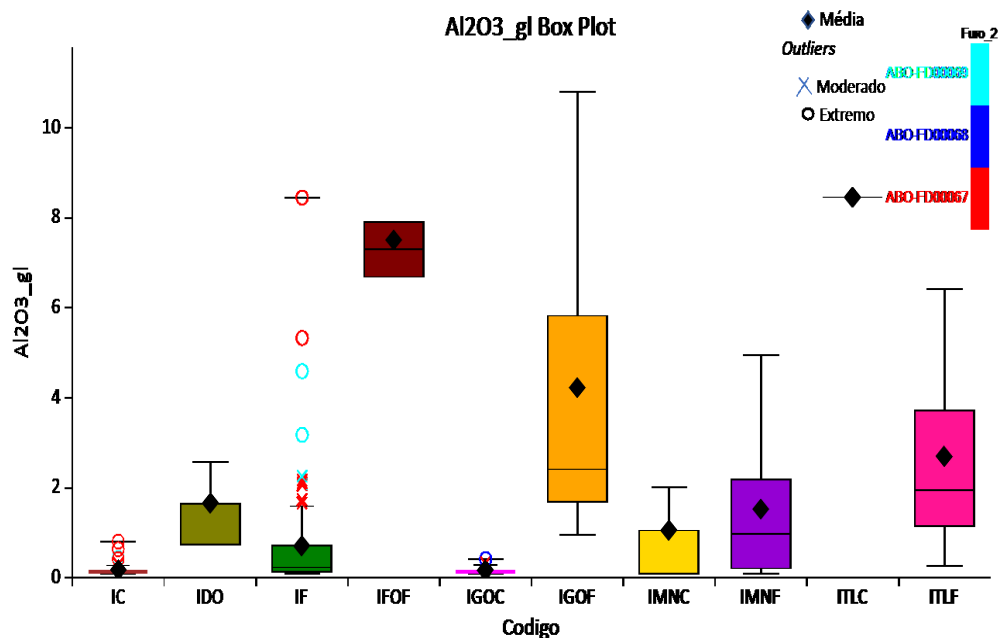


Figura 4.44 – Gráfico em caixa (Box Plot) para o teor de alumina para itabiritos separados codificação.

A tendência da alumina se relacionar a goethita foi observada também a nível microscópico na amostra de ABO-FD00068-AM11. A alumina encontra-se presente na forma de lamelas no cristal de goethita muito semelhante ao observado em exsolução (pertitas) de feldspato potássico em feldspato sódico.

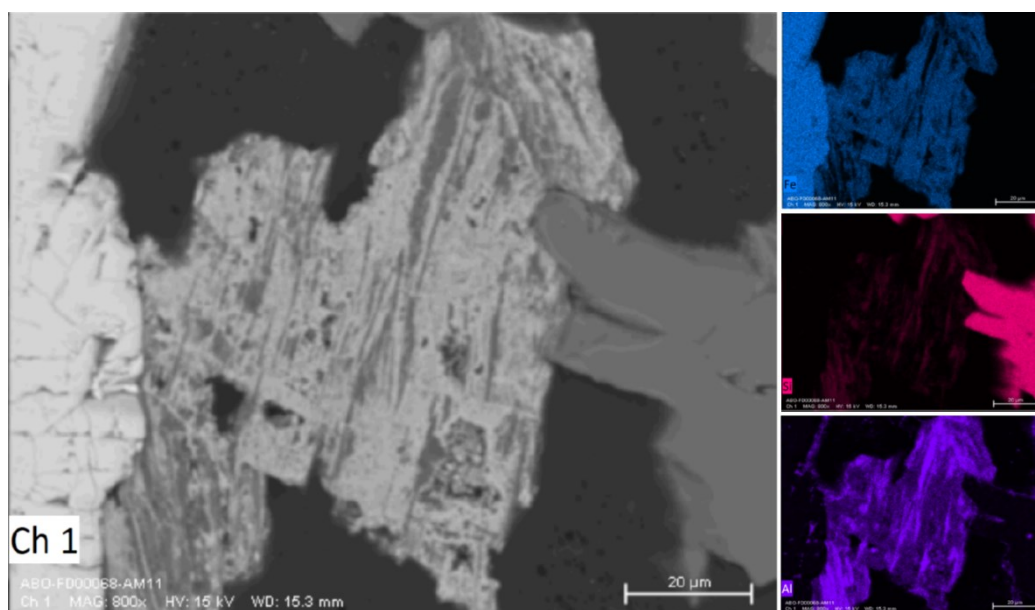


Figura 4.45 – Lamelas de gibssita (?) envolvidas pelo cristal de goethita. Sinal de EDS de cima para baixo para ferro, sílica e alumínio.

A correlação entre goethita e alumina é observada também na goethita secundária. A alumina encontra-se dispersa em toda goethita terrosa, entretanto tende a se concentrar nas bordas do mineral (figura 4.46). Notou-se que esse processo evolui a tal ponto que tende a se concentrar gerando núcleos de alumina formando gibbsita (figura 4.47). Além destes minerais observou-se em menor escala a presença de caulinita (figura 4.48).

Baseado em dados empíricos e em observações de campo considera-se que a compactidade possui correlação com a retenção granulométrica. Aceita-se como premissa que amostras compactas tendem a apresentar a maior parte das partículas (>50%) retidas na peneira de 6,3mm (G1) enquanto amostras tidas como friáveis apresentam essa predominância no passante de 6,3mm. As amostras foram agrupadas de acordo com a compactidade e se elaborou um digrama de caixa para representar a distribuição das faixas (figura 4.48).

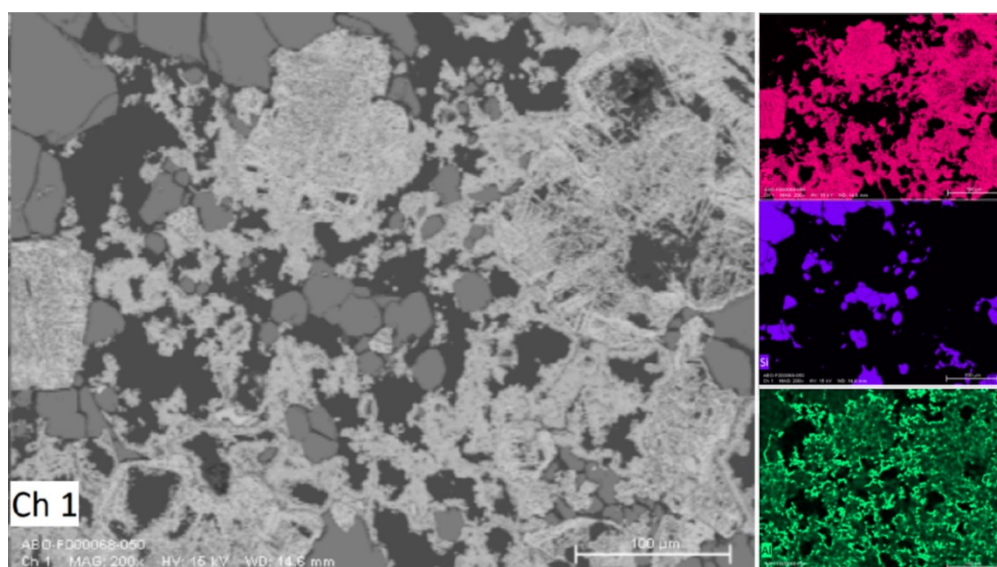


Figura 4.46 – Correlação entre a alumina e a goethita para a amostra ABO-FD00068 – AM07. A alumina tende a se acumular na borda do mineral. Sinal de EDS de cima para baixo para ferro, sílica e alumínio.

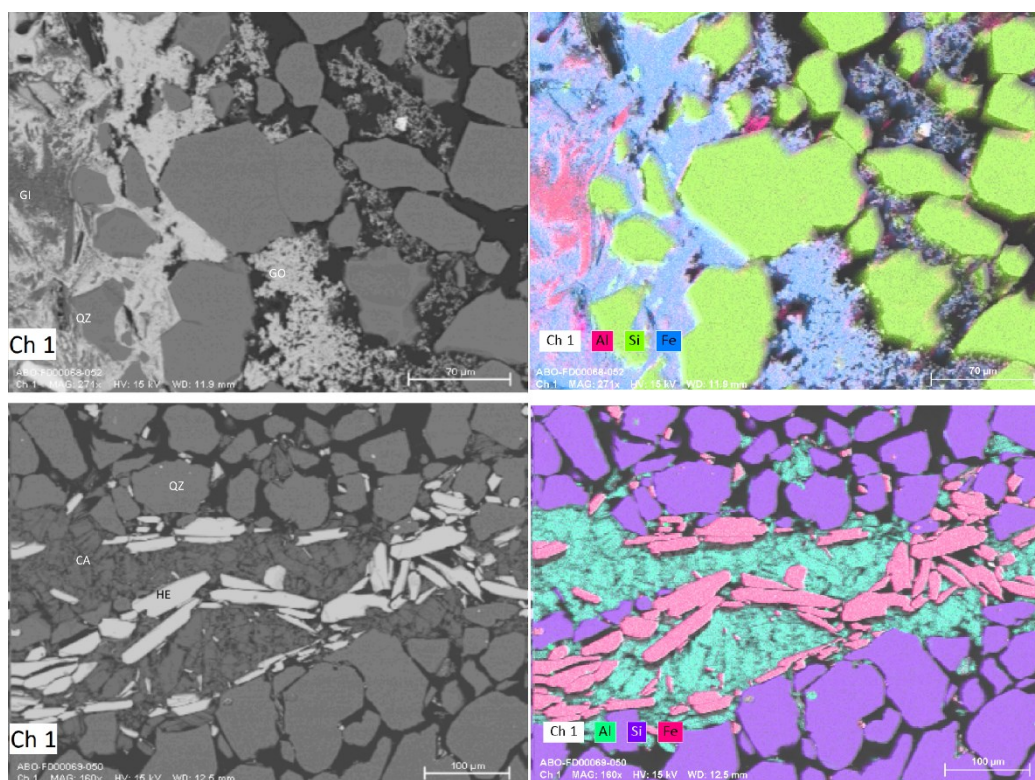


Figura 4.47 – MEV e composição de sinal para EDS de amostras com outros minerais de alumínio. A imagem de cima é de um itabirito manganêsífero da amostra ABO-FD00068-AM09. Imagem abaixo de um itabirito friável da amostra ABO-FD00069-AM02

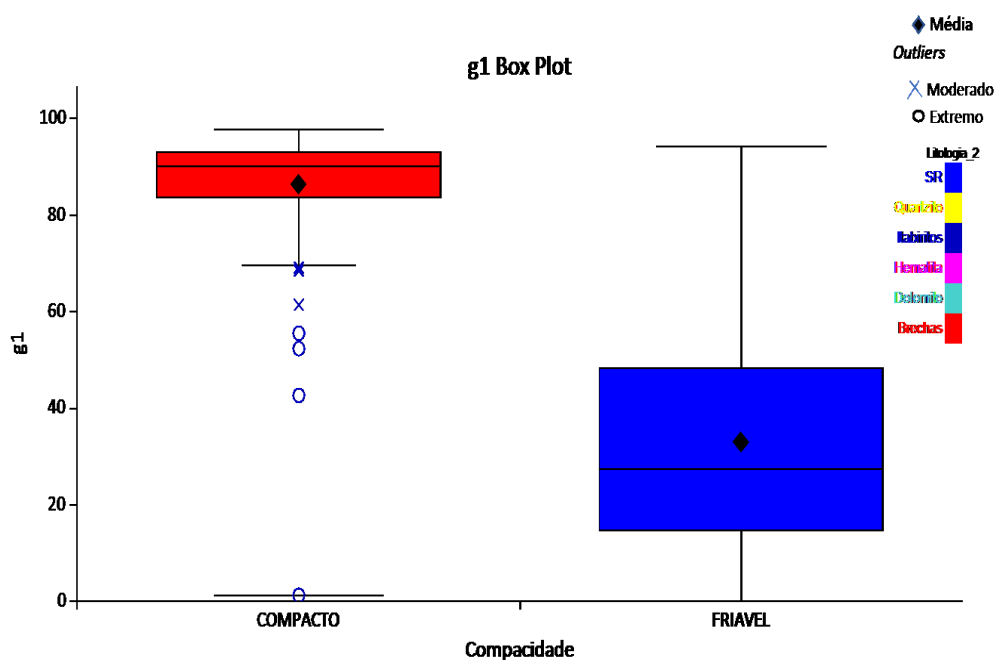


Figura 4.48 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a fração retida em 6,3mm (g1) separados de acordo com a compacidade.

A média para a faixa G1 dos compactos foi de 86,36% com uma pequena variação entre o primeiro e o terceiro quartil sendo os valores respectivamente de 83,66% e 93,82%. Valores *outliers* (<69%) foram encontrados para 06 amostras de itabirites compactos com até 1,31% de material retido na fração G1, apenas duas amostras de 104 apresentaram o retido menor que 50%. As amostras classificadas como friáveis apresentaram a média de 33,06% com maior amplitude entre o primeiro e o terceiro quartil, respectivamente de 14,78% e 41,36%. Do montante total de 149 amostras classificadas como friáveis, 36 amostras, representando 24% da população apresentaram mais de 50% da massa retida na peneira de 6,3mm com amostras chegando até 94,25% retido nesta fração. Não houve a ocorrência de *outliers* para as amostras friáveis. Os dados mostram que a premissa pode ser aceita como verdadeira para as rochas compactas e apesar de existir uma tendência para as amostras friáveis tal regra não deve ser utilizada de forma absoluta uma vez 24% da população de friáveis apresenta mais 50% de material retido em 6,3mm.

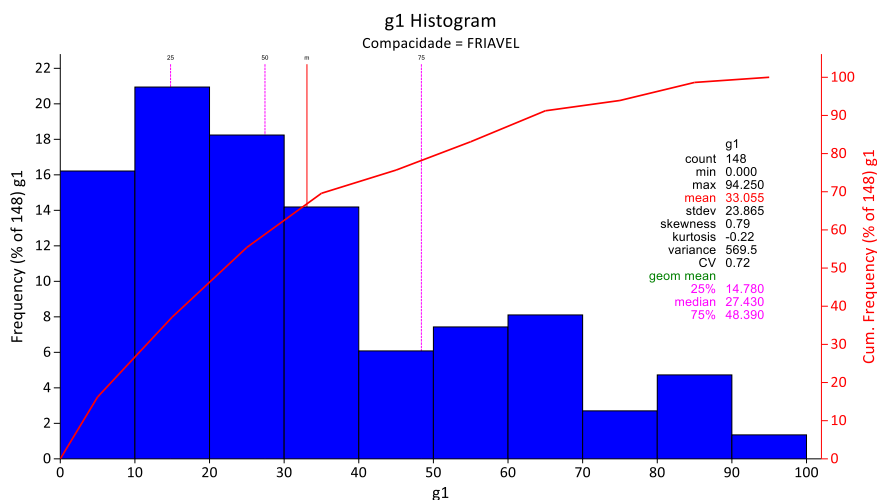


Figura 4.49 – Histograma do retido em +6,3mm para as amostras friáveis

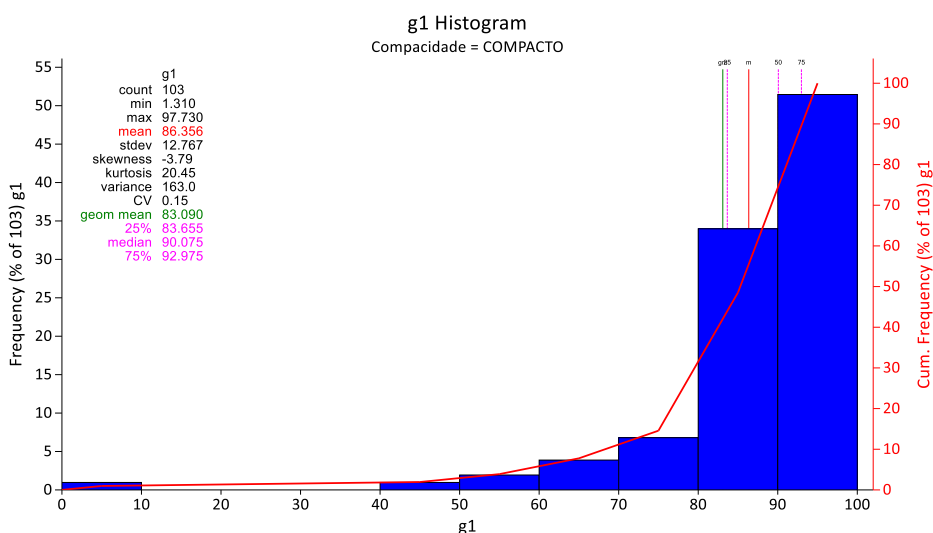


Figura 4.50 – Histograma do retido em +6,3mm para as amostras compactas

Com base nos dados coletados de química e de mineralogia pode-se observar que o processo de alteração se inicia com a remoção da sílica e do carbonato, gerando redução na resistência do material e fazendo com que a rocha compacta se torne friável antes de ocorrer ganhos expressivos no teor de ferro, somente próximo à superfície (aprox. 75m) estes ganhos ocorrem.

Acima de 75m, a sílica é removida gradualmente a tal ponto que praticamente fica ausente em amostras mais rasas. Alguns cristais de hematita são resistentes ao intemperismo e

tende a formar corpos de hematitios friáveis no processo de alteração. Nos furos próximos ao contato com o Gandarela (ABO-FD00067 e ABO-FD00068) ocorre a presença de martita. A martita é um pseudomorfo de magnetita onde o FeO foi oxidado a Fe₂O₃ e os cristais são susceptíveis ao intemperismo onde o processo de corrosão do cristal se dá do núcleo para borda em função de alguma falha cristalográfica possivelmente relacionado ao processo pretérito de oxidação. O ferro removido se precipita na forma de goethita terrosa a qual é extremamente porosa. Goethita primária pode ter sido lixiviada também nesta fase.

A alumina presente nos cristais de caulinita ou em goethita primária tendem a se concentrar devido à baixa mobilidade deste elemento acumulando-se nas bordas das goethita secundárias podendo formar nódulos, possivelmente de gibbsita

Nos dolomitos o intemperismo ocorre de forma brusca gerando um material alterado sem a existência de uma faixa intermediária, os dolomitos podem apresentar hidrotermalismo transformando-se em uma rocha com conteúdo de ferro alto, mas também com elevado conteúdo em fósforo. Neste processo hidrotermal sugere-se a existência de um metassomatismo com um fluido rico em sílica e fósforo onde a dolomita se converte em apatita e talco.

Os dolomitos são a fonte primária para o manganês. O manganês está presente nos cristais de dolomita ocupando o sítio do magnésio. No processo de alteração dos dolomitos o manganês é transportado quimicamente ficando em solução até atingir níveis com o itabirito goethítico. A presença de goethita, sobretudo terrosa em função do elevado volume de poros, favorece a adsorção dos íons de manganês em meio aquoso facilitando a sua precipitação. Esse processo proposto justificaria a ocorrência níveis de itabirito manganífero próximo ao da formação Gandarela com a formação Cauê e considerando um processo de alteração supergênica onde a goethita secundária do topo seria mais velha que a goethita secundária da base permite explicar o fato de Spier (2005) ter encontrado itabiritos manganíferos mais antigos próximos a superfície atual da topografia do que nas amostras mais profundas da formação ferrífera.

A ideia de um protólito com composição química fixa não é plausível, as variações composicionais e mineralógicas observadas além da ausência de qualquer correlação dos dados em função da profundidade para os parâmetros de hidratação, conteúdo de sílica e teor de ferro sugere-se que a rocha fonte da mineralização apresentaria variações composicionais marcantes e indicando coerência com exposto por Rosière e Chemale (2000) quando citam que os corpos mineralizados somente seriam formados pela junção de dois ou três fatores de enriquecimento.

Os horizontes C, HALT, HA, HB do modelo proposto por Raimandou (2009) somente é observado na zona de remoção da sílica referente a profundidade máxima de 80m e não representam todo o perfil intempérico.

4.2.2 Densidade Prévia, Umidade e Densidade Seca

As amostras de itabiritos fosforosos foram excluídas de toda as interpretações, isto deve-se a origem deste material que pode ser considerado com anômalo uma vez que apresenta teores de ferro elevado mas possui gênese associada aos dolomitos. A exclusão destas 03 amostras reduziu a população para 248 observações.

As amostras de densidade apresentaram valores que oscilaram de 1,592 g/cm³ a 3,555 g/cm³ com média de 2,530 g/cm³ e desvio padrão de 0,427 g/cm³. Separando por litologia a maior densidade média foi encontrada nas brechas, com média de 3,275 g/cm³ com valor mínimo de 2,552 g/cm³, máximo de 3,555 g/cm³ e desvio padrão de 0,23 g/cm³. Os dolomitos apresentaram média de 2,704g/cm³ com valores mínimo e máximo de 2,079 g/cm³ e 2,982 g/cm³ respectivamente e desvio padrão de 0,220 g/cm³. Os itabiritos apresentaram as médias de densidade mais baixas de 2,452 g/cm³ com mínimo de 1,592 g/cm³ e valor máximo de 3,489 g/cm³ o desvio padrão para os itabiritos foi de 0,396 g/cm³. (Figura 4.51)

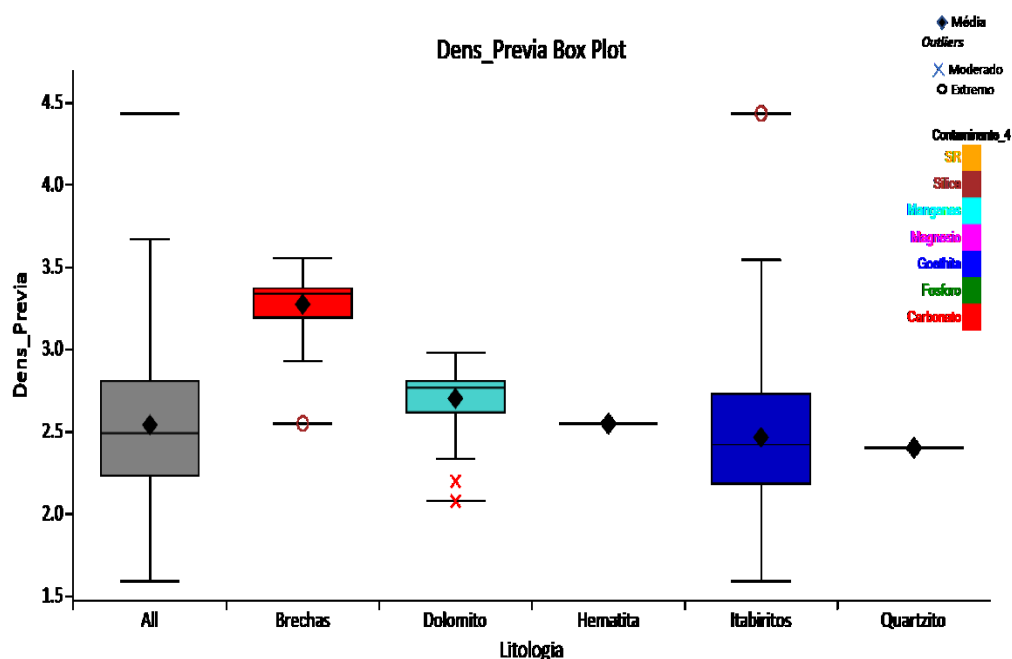


Figura 4.51 – Gráfico em caixa (Box Plot) para densidade prévia separada por litologia com destaca para os contaminantes.

Os valores de densidade medidos representam valores situacionais e comumente recebem o termo de densidade natural, uma vez que representariam a densidade do material observada *in situ* a qual é condicionada ao conteúdo de água presente nos poros durante as medidas. Como as amostras foram tomadas de testemunhos os quais ficaram expostos não necessariamente a densidade medida nesta dissertação representa a densidade natural *in situ* representando a densidade natural situacional no momento do ensaio, devido a isso optou-se pelo termo densidade prévia.

Ao conteúdo de água presente nos poros de rocha dá-se o nome de umidade. A umidade nas amostras é uma variável de difícil controle uma vez que depende do nível freático. É de conhecimento comum que as oscilações do nível freático durante as diferentes estações o ano tendem a alterar a saturação dos poros da rocha com água, de forma que a densidade natural coletada em um mesmo ponto, pode apresentar valores extremamente distintos tornando este parâmetro uma variável sazonal. A figura 4.52 mostra as variações médias de umidade para amostras de canaletas coletadas na mina de Abóboras, e a pluviometria média mensal. Atentar ao fato das amostras com maior umidade média terem sido

determinadas no mês de maio período de queda de pluviosidade. Tal fato ocorre em função de amostragem em bancos inferiores da mina (“fundo de cava”), que aturam como *sumps* de outubro a fevereiro e o material se encontrar ainda saturado em maio.

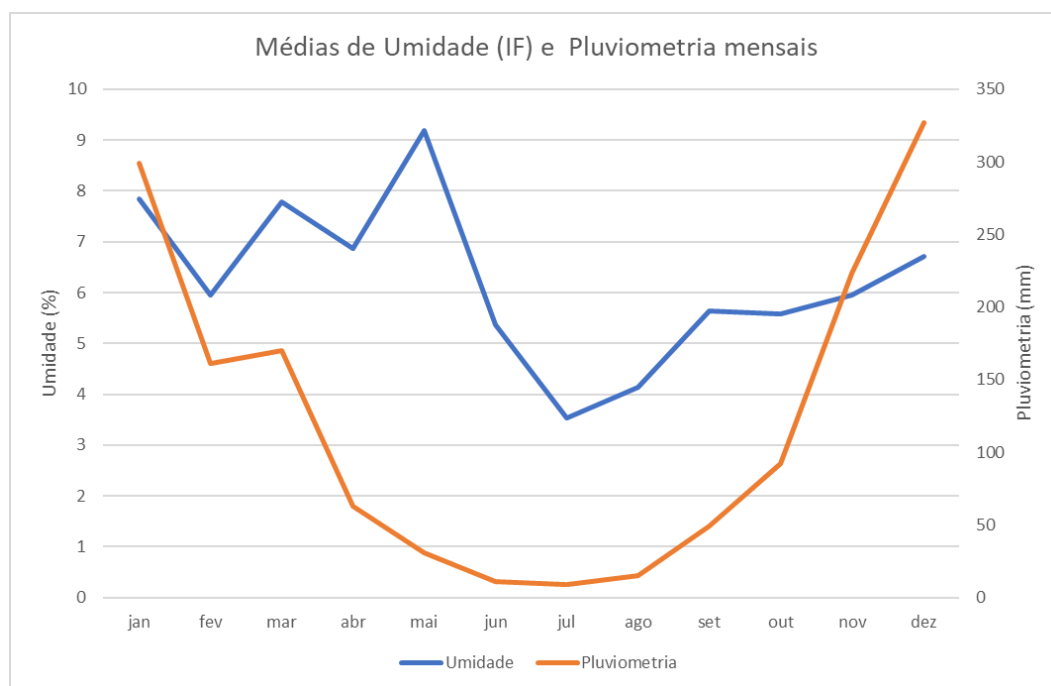


Figura 4.52 – Variações da umidade média de Itabirito Friável em 331 amostras de curto prazo no período de 04 anos consecutivos (2013 a 2017) e pluviometria média para 30 anos de observações (1987 a 2017) para a região de Nova Lima (HidroWeb-,A.N.A, 2019)

Considerando os dados apresentados na imagem acima uma mesma amostra com a densidade seca de $2,26\text{g/cm}^3$ e porosidade efetiva de 35% poderia apresentar a densidade natural de $2,46\text{ g/cm}^3$ com saturação de 59,35% dos poros em maio e de $2,34\text{ g/cm}^3$ com saturação de 22,83% em julho.

Uma outra questão que pode influenciar a umidade é o tempo de exposição da amostra a condições climáticas que podem reduzir ou aumentar o seu conteúdo. Esta dificuldade na determinação da densidade natural tem levado as empresas de mineração nas suas declarações de recursos e reservas minerais a apresentarem as suas massas como base na densidade seca. As umidades para todas as amostras foram determinadas com o intuito de se obter a densidade seca. Quando não realizadas imediatamente após a medida da

densidade teve-se o cuidado de armazenar as amostras em frascos herméticos e ao abrigo do tempo e a variações de temperatura.

A umidade das amostras oscilou entre o mínimo de 0,01% a 16,48% com média de 1,94% e desvio padrão de 3,15%. Os maiores valores de umidade foram encontrados para as amostras de itabiritos com média de 2,09% e valores mínimo e máximo respectivamente de 0,01% e 16,48%, o desvio padrão para os itabiritos foi de 3,32%. As amostras de dolomitos apresentaram valores mínimo e máximo de 0,01% a 9,89% com média de 1,89% e desvio padrão de 2,44%, já as brechas apresentaram média de 0,25% com mínimo de 0,01%, máximo de 1,30% e desvio padrão de 0,38%.

Todas as litologias apresentaram amostras com valores *outliers* extremos, entretanto esses valores deslocam a média em relação a mediana para as amostras de dolomito e itabirito fazendo com a média venha a ser superior ao 3º quartil. Três amostras de *outliers* estão presentes dos dolomitos sendo duas consideradas como valores extremos e 25 amostras nos itabiritos são *outliers* sendo 17 consideradas como extremos. Removendo os valores *outlier* extremos a média dos itabiritos fica em 1,29% já a média dos dolomitos se reduz para 1,89%. A figura 4.53 mostra a distribuição dos valores.

A umidade tende a apresentar uma leve tendência de correlação inversa com a profundidade ($R=-0,39$). Observa-se que os valores acima de 5% se encontram em profundidade relativa menor que 75m. e que valores de umidade entre 0,01% a 5% oscilam para amostras com profundidades maiores que 75 m (figura 4.54). A umidade não apresenta relação com qualquer outro parâmetro digno de destaque. O maior valor de coeficiente de correlação foi encontrado para o fósforo ficando em 0,40. Quando as amostras são separadas por furos nota-se que essas tendências de valores mais elevados ocorrem no topo para os furos ABO-FD00067 e ABO-FD00068, todavia essa tendência não é clara para o furo ABO-FD00069. Os dolomitos mesmo sendo compactos tendem a apresentar umidade elevada. (Figura 4.55)

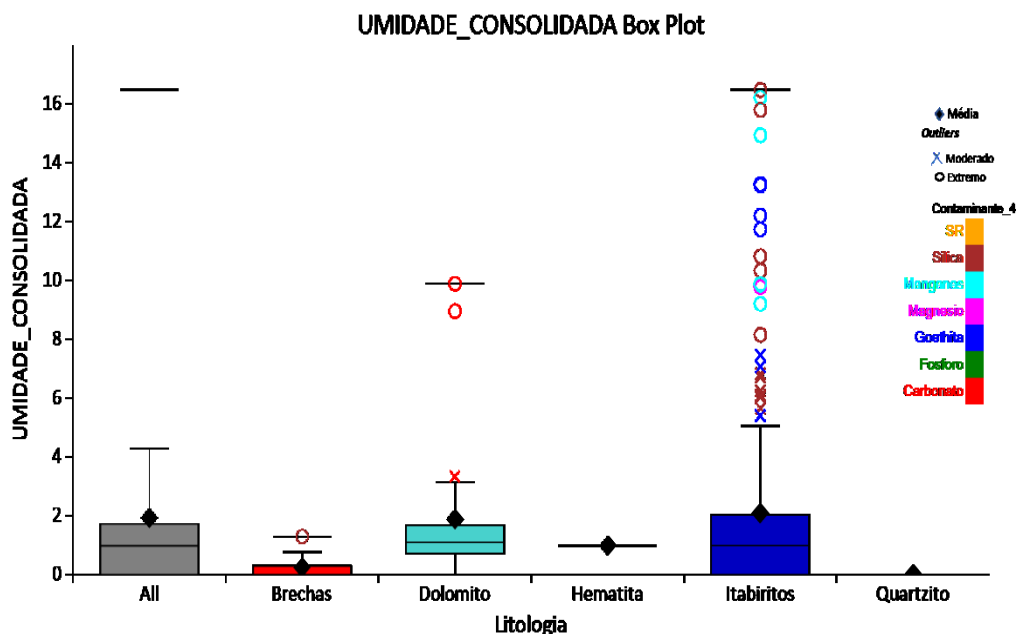


Figura 4.53 – Gráfico em caixa (Box Plot) para umidade separada por litologia com destaque ao tipo de contaminante.

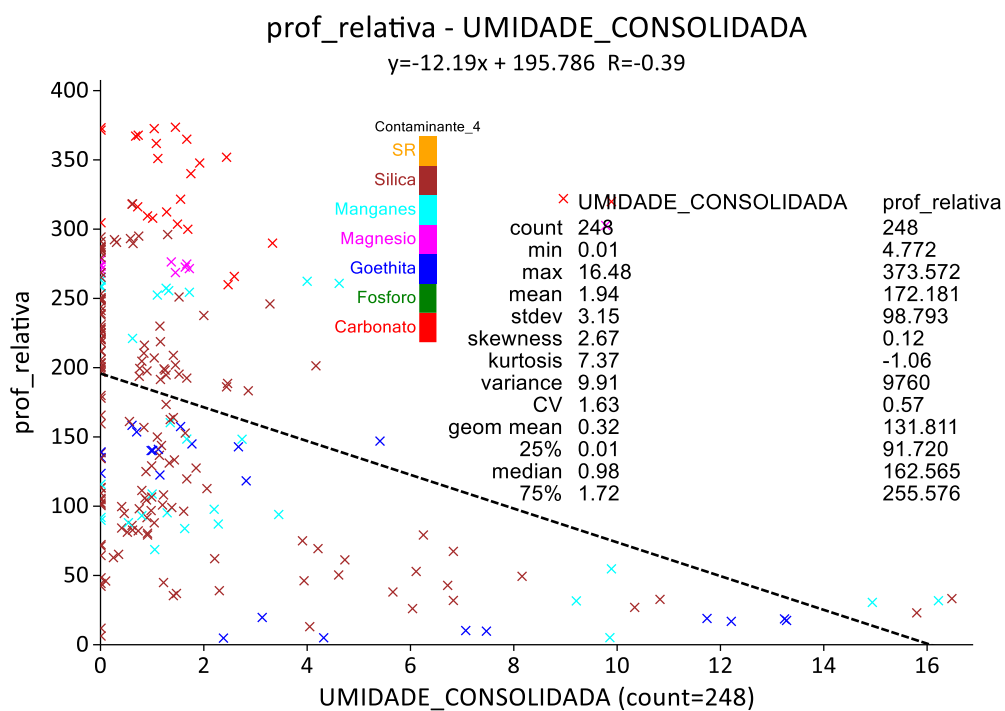


Figura 4.54 – Gráfico de dispersão da umidade em função da profundidade

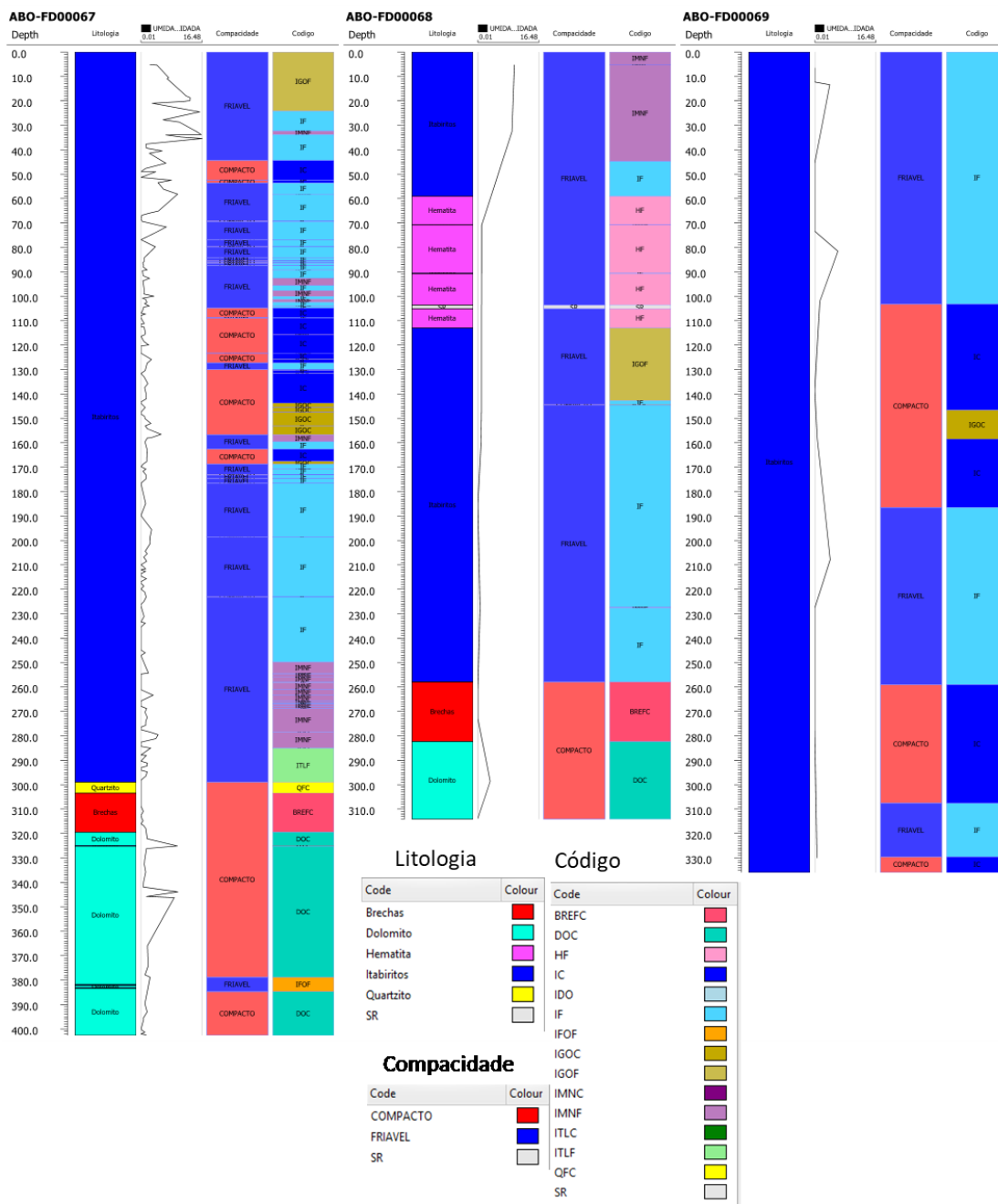


Figura 4.55 – Umidade em função da profundidade separados por furo

Estratificando os Itabiritos pela codificação nota-se que os itabiritos Goethíticos friáveis, manganesíferos friáveis e compactos, tendem a apresentar maiores média para a umidade, respectivamente 8,32%, 5,43% e 2,90%, superando em quase 4,5 vezes a média dos itabiritos friáveis, todavia existem 14 valores de *outliers* para os itabiritos friáveis. Tal

fato pode estar relacionado a tendência desses materiais de se formarem no topo da formação ferrífera e considerando a ideia de incremento gradual de lixiviação são esperados que apresentem maior porosidade possuindo assim maiores vacâncias para acúmulo de água. (Figura 4.56)

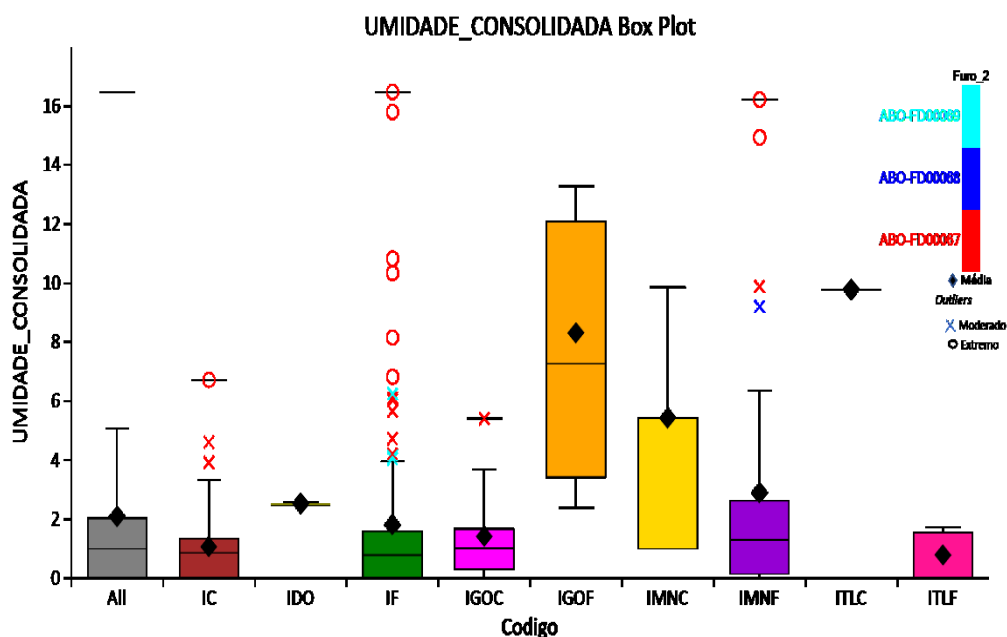


Figura 4.56 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a umidade para itabiritos separados de acordo com a codificação

Descontando-se a umidade das amostras verifica-se que a densidade seca apresenta o valor mínimo de $1,449 \text{ g/cm}^3$, o máximo de $3,529 \text{ g/cm}^3$, média de $2,485 \text{ g/cm}^3$ e desvio padrão de $0,444 \text{ g/cm}^3$. A verificação entre a densidade prévia e a densidade seca mostra uma redução no valor máximo de $0,026 \text{ g/cm}^3$, $0,143 \text{ g/cm}^3$ de redução do valor mínimo e uma redução de $0,045 \text{ g/cm}^3$ no valor médio. Percentualmente esses valores representam uma redução do valor da densidade natural em relação a densidade seca de 0,73% no valor máximo, de 9,53% no valor mínimo e de 1,81% na média. A média para a densidade seca das brechas foi de $3,267 \text{ g/cm}^3$, de $2,654 \text{ g/cm}^3$ para os dolomitos e de $2,404 \text{ g/cm}^3$ representando reduções percentuais de 0,24%, 1,88% e de 2,00% respectivamente em relação a densidade prévia. (Figura 4.57)

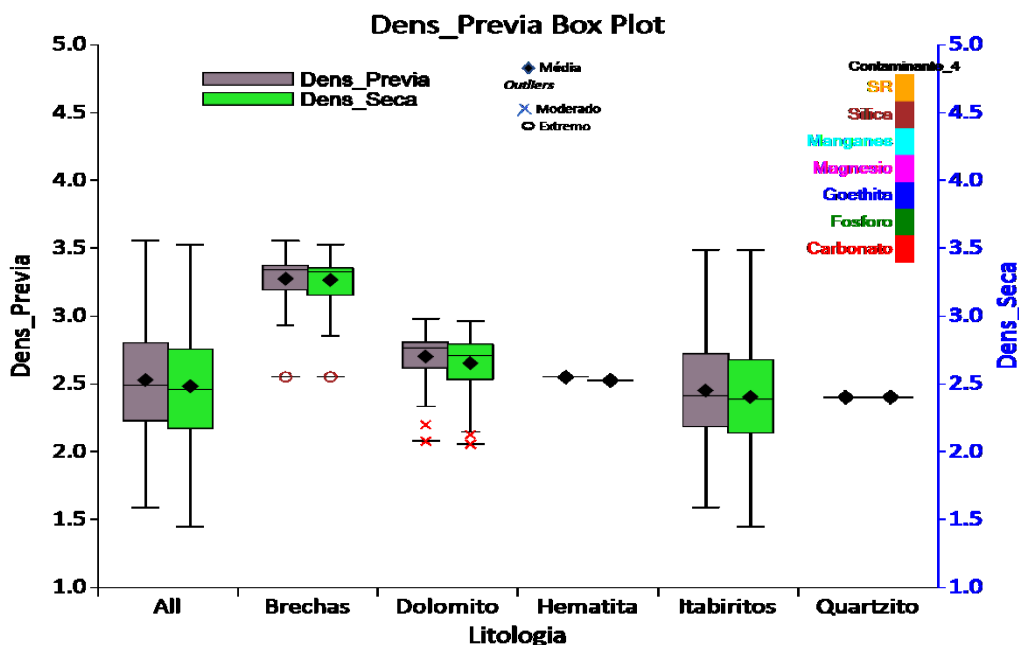


Figura 4.57 – Gráfico em caixa (Box Plot) para as densidades prévias e secas separados por litologia com destaque para o tipo de contaminante

Assim como observado para os parâmetros químicos a densidade também não possui correlação com a profundidade (figura 4.58). Amostras profundas, como por exemplo a 250m de profundidade, podem apresentar densidades seca com oscilações variando de 1,6 g/cm³ a 3,0 g/cm³ sendo semelhante ao observado em amostras a 50m de profundidade relativa.

Correlações acima 0,5 foram observadas para os parâmetros Al₂O₃ (r = -0,5), FeO (r= 0,53), g1 (0,69) e g2 (r=-0,69). Esses parâmetros aparentam associar com o intemperismo, conforme citado anteriormente, a alumina tende a se concentrar em amostras mais alteradas enquanto o FeO e g1(+6,3mm) se relacionam a amostras frescas.

Analisando a densidade seca separada por furos nota-se que a densidade tende a aumentar com a profundidade para os furos ABO-FD00068 e ABO-FD00069, já para o furo ABO-FD00067, a densidade seca tende a aumentar de acordo com a profundidade até 75m, após esta profundidade os valores de densidade oscilam sem mostrar um comportamento nítido e tem aumento no contato com as brechas e nova queda ao atingir o contato das

brechas com os dolomitos (figura 4.59).

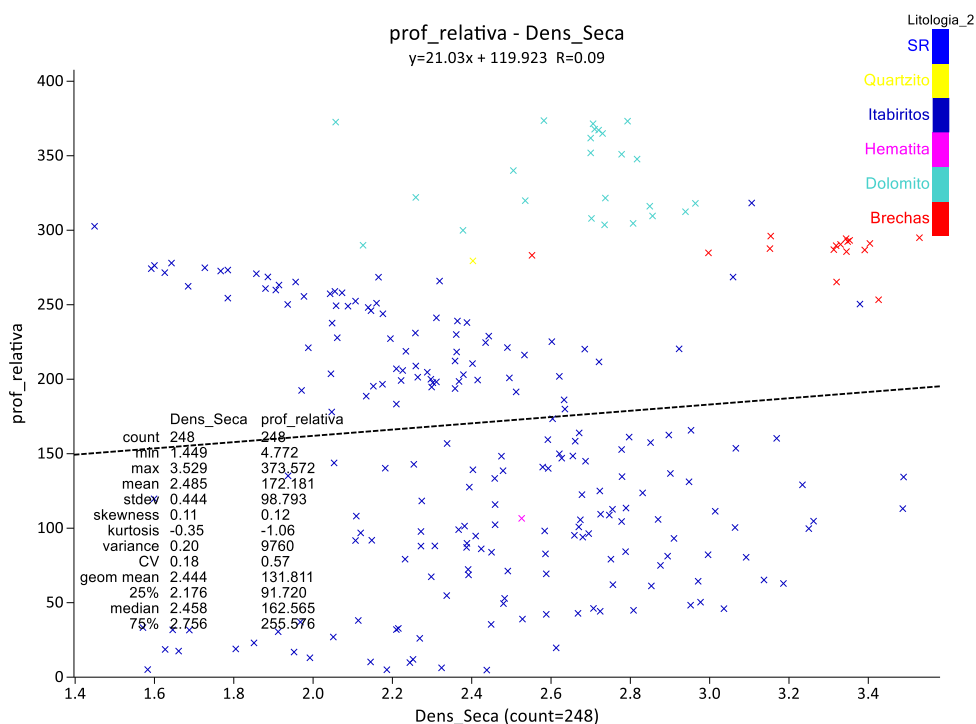


Figura 4.58 – Gráfico de dispersão entre a densidade seca e a profundidade

A densidade seca apenas para as amostras de itabiritos evidencia que as amostras compactas apresentam a densidade média de $2,731\text{g/cm}^3$ enquanto as amostras friáveis apresentaram valor de $2,263\text{g/cm}^3$. O valor da densidade seca das amostras compactas é entorno de 17% acima do observado para as amostras friáveis. Um ponto também digno de nota é que o primeiro quartil das amostras compactas se encontra acima do terceiro quartil das amostras friáveis.

Comparando-se a densidade seca com os teores de ferro e sílica para os itabiritos separados de acordo com a compacidade observa-se que as amostras compactas tendem a apresentar a densidade seca mais elevada. Os dados químicos mostram que entre as amostras de itabirito compacto e as amostras de itabirito friável os teores de ferro e sílica são próximo. A média de Fe_2O_3 e SiO_2 para as amostras compactas foram de 48,45% e 50,17% respectivamente, enquanto para as amostras friáveis a composição média foi de

48,90% de Fe₂O₃ e de 46,05% de SiO₂. Os dados sugerem que a porosidade pode ter maior influência na densidade seca que variação composicional em si. (Figura 4.60)

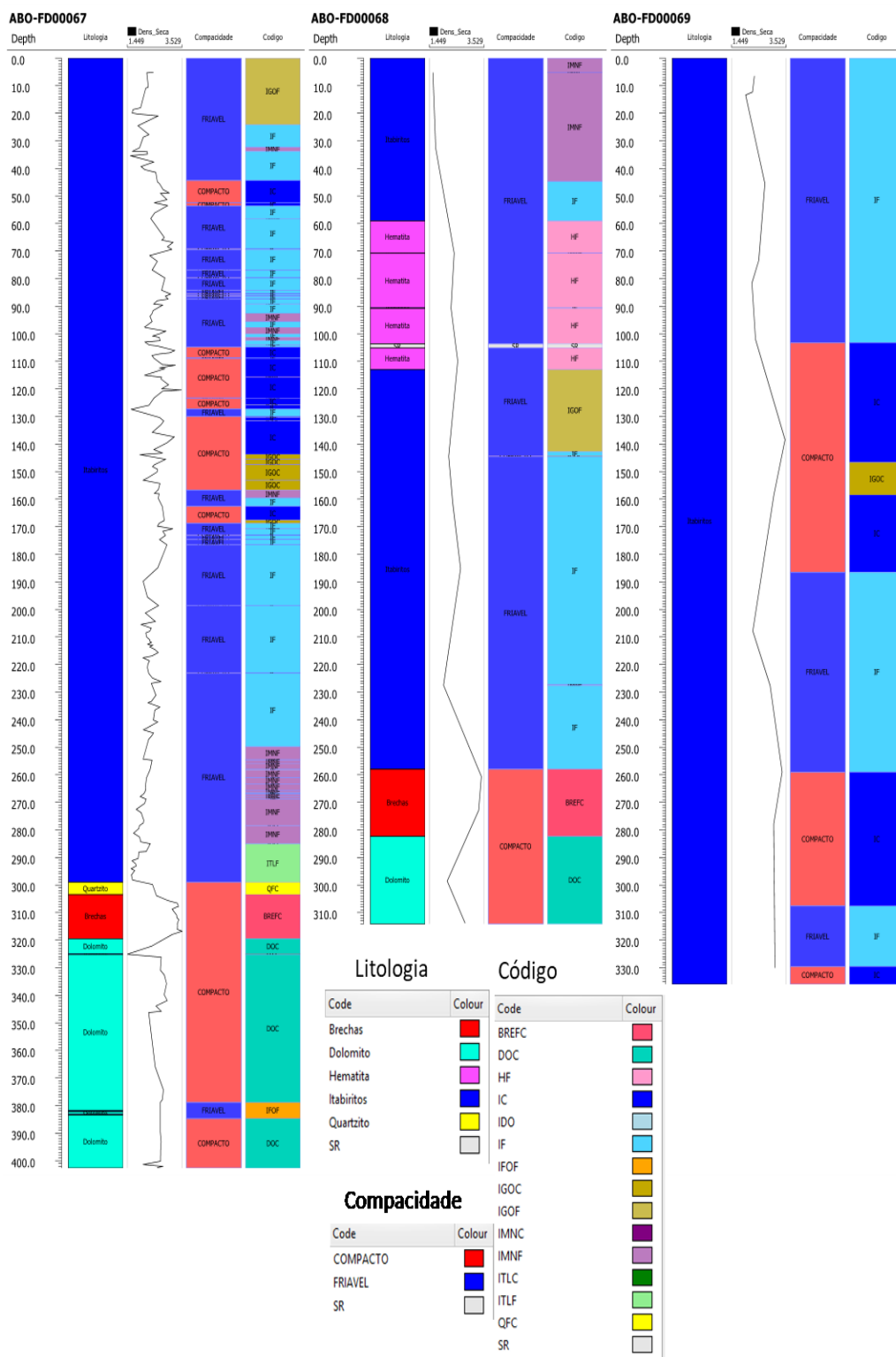


Figura 4.59 – Comportamento da densidade seca de acordo com a profundidade

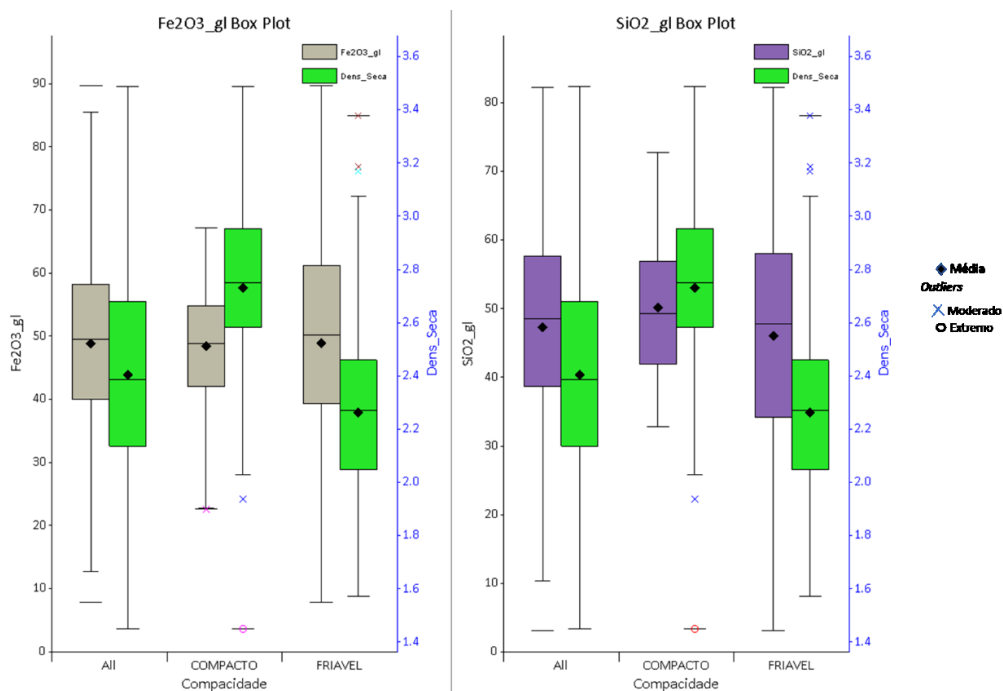


Figura 4.60 – Gráfico em caixa (Box Plot) para densidade Seca e teores de ferro e sílica separados de acordo com a compacidade para amostras de itabirito.

O fato observado para compacidade também é demonstrado quando se estratifica as amostras de itabirito em função da codificação. Os minerais de ferro principais observados foram a hematita e a goethita os quais possuem densidade de $5,28 \text{ g/cm}^3$ e de $4,27 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, essas densidades são quase 2 vezes e 1,6 vezes a densidade prevista para o quartzo ($2,65 \text{ g/cm}^3$). Se a porosidade não influenciasse nas amostras ou tivesse uma importância menor era de se esperar que quanto maior fosse o conteúdo de ferro maior deveria ser o valor da densidade seca das amostras.

As amostras de itabirito goethítico apresentaram a média para Fe_2O_3 de 73,80% o que equivale a um valor de 51% acima da média de todos os itabiritos, entretanto a densidade seca teve média $2,075 \text{ g/cm}^3$ sendo 14% abaixo da média para os itabiritos em geral.

Outro exemplo refere-se aos itabiritos compactos que apresentaram média de Fe_2O_3 de 48,81% a qual é muito próxima a dos itabiritos em sua totalidade (48,24%) mas a média da densidade seca para os itabiritos compactos foi de $2,816 \text{ g/cm}^3$ representando um valor em torno de 17% acima dos itabiritos ($2,404 \text{ g/cm}^3$). A figura 4.61 mostra os valores de densidade e o teor de ferro das amostras separados de acordo com a codificação. A matriz

de correlação dos itabiritos não apresenta diferenças marcantes em relação as correlações observadas para as amostras de forma geral, A tabela IV.6 mostra um resumo das densidades secas separadas de acordo com codificação para os itabiritos.

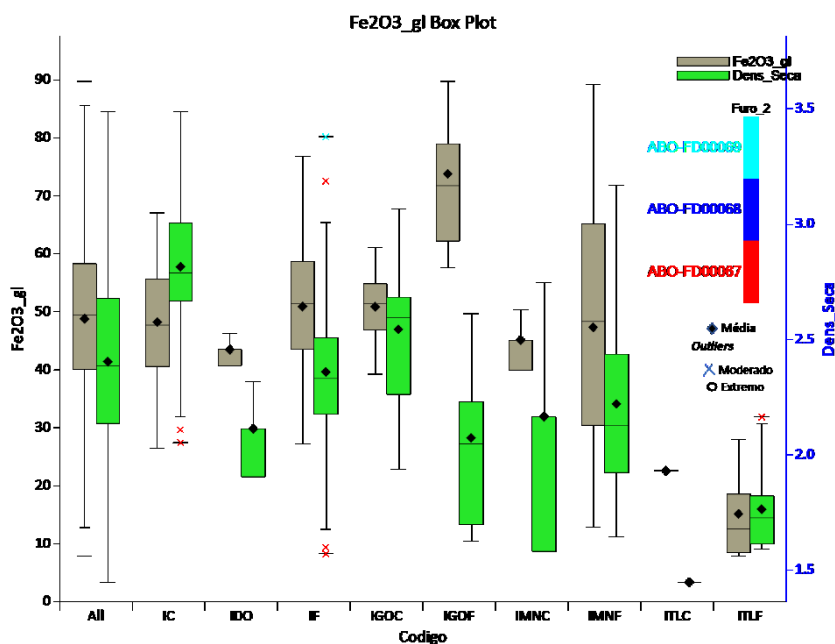


Figura 4.61 – Gráfico em caixa (Box Plot) para densidade Seca e teores de ferro para as amostras de itabirito separados de acordo com a codificação.

Tabela IV.6 Valores de densidade seca (g/cm³) para as amostras de Itabirito

Código	Amostras	Mínimo	Media	Máximo	Desvio Padrão
IC	46	2.053	2.816	3.489	0.315
IDO	2	1.906	2.113	2.319	0.292
IF	93	1.571	2.359	3.379	0.293
IGOC	14	1.937	2.545	3.066	0.302
IGOF	9	1.627	2.075	2.613	0.34
IMNC	2	1.583	2.165	2.747	0.823
IMNF	29	1.646	2.221	3.169	0.375
ITLC	1	1.449	1.449	1.449	-
ITLF	10	1.592	1.765	2.165	0.175
ITABIRITOS	206	1,449	2,404	3,489	0,413

4.2.3 Densidade das Partículas

Os primeiros resultados obtidos foram relativos as amostras dos furos ABO-FD00068 e ABO-FD00069. Devido a demanda do laboratório do CDM os ensaios de picnometria gás foram realizados posteriormente aos resultados de picnometria a água.

Em uma primeira validação os resultados obtidos das alíquotas foram ponderados pelas faixas (equação 4.9) determinado a densidade dos grãos relativo a amostra

$$pic_{gl} = \frac{(g1 + g2)}{\left(\frac{g1}{pic_{g1}} + \frac{g2}{pic_{g2}}\right)} \quad (4.9)$$

Sendo,

pic_{gl} = picnometria global da amostra (g/cm^3)

$g1$ = retido em 6,3mm (%)

$g2$ = passante em 6,3mm (%)

pic_{g1} = picnometria da faixa $g1$ (g/cm^3)

pic_{g2} = picnometria da faixa $g2$ (g/cm^3)

A porosidade indireta foi então obtida através da densidade seca das amostras. Verificou-se a presença de valores anômalos tais como porosidades negativas e valores superiores a 47,50%. O valor de 47,50% é o valor máximo aceito como de porosidade limite para um empilhamento esferas em um arranjo cubico (Hook, 2003). Foi solicitado ao laboratório a realização de reanálises. Tabela IV.7

Tabela IV.7 Valores de densidade seca (g/cm³) para as amostras de Itabirito.

Furo	Amostra	Dens. Seca (g/cm ³)	Dens. Picnometria (g/cm ³)	Porosidade (%)
ABO-FD00068	1	1.583	3.692	57.12%
ABO-FD00068	2	1.688	3.607	53.20%
ABO-FD00068	3	2.392	4.32	44.64%
ABO-FD00068	4	2.272	3.83	40.68%
ABO-FD00068	5	2.526	4.088	38.21%
ABO-FD00068	6	2.182	3.444	36.66%
ABO-FD00068	7	2.338	3.327	29.72%
ABO-FD00068	8	2.635	3.319	20.61%
ABO-FD00068	9	1.988	3.007	33.91%
ABO-FD00068	10	3.426	3.364	-1.85%
ABO-FD00068	11	3.32	3.328	0.26%
ABO-FD00068	12	2.126	2.82	24.60%
ABO-FD00068	13	2.807	2.84	1.16%
ABO-FD00069	1	2.324	3.223	28.92%
ABO-FD00069	2	2.252	3.264	29.40%
ABO-FD00069	3	1.992	3.152	35.11%
ABO-FD00069	4	2.724	3.269	14.34%
ABO-FD00069	5	2.491	2.007	-18.64%
ABO-FD00069	6	2.232	3.646	36.94%
ABO-FD00069	7	2.367	3.125	23.15%
ABO-FD00069	8	3.489	3.534	-3.84%
ABO-FD00069	9	3.066	3.487	11.13%
ABO-FD00069	10	2.264	3.459	33.81%
ABO-FD00069	11	2.923	3.445	1.59%
ABO-FD00069	12	3.379	3.094	-0.56%
ABO-FD00069	13	3.059	2.895	-30.71%
ABO-FD00069	14	3.106	2.926	-7.83%

Durante a realização das reanálises verificou-se que ao preencher o picnômetro com água ocorria em algumas amostras geração de material sobrenadante que ao se completar o volume total gerava a perda de massa da amostra comprometendo a leitura do picnômetro (figura 4.62).

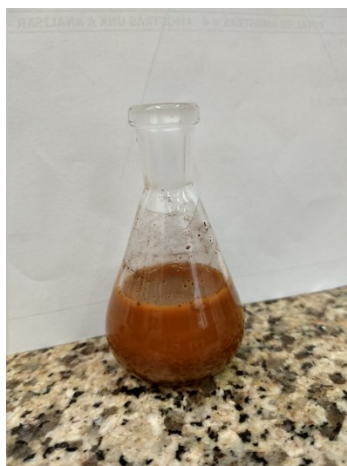


Figura 4.62 – Geração de material sobrenadante no picnômetro após a inserção de água na amostra.

Realizou-se um teste inicial com 10 amostras com álcool etílico absoluto, não se constatando a geração de material sobrenadante. Para fins de simplificação se utilizará apenas o termo álcool na dissertação. Os dados mostraram uma tendência de aumento da densidade dos grãos ao se utilizar álcool ao invés de água.

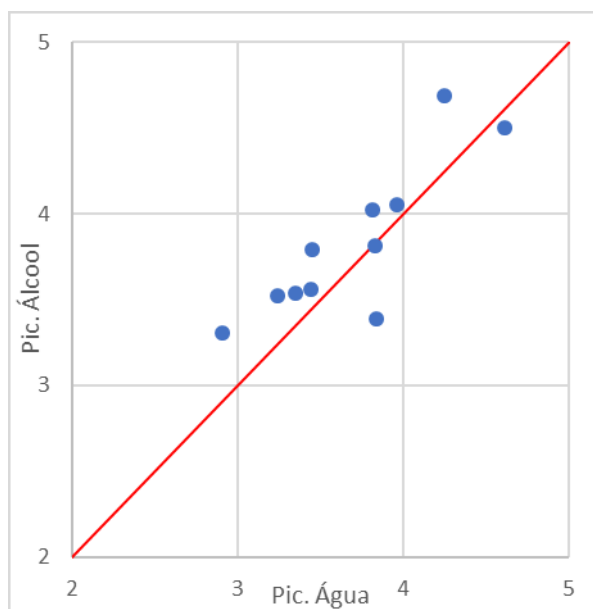


Figura 4.63 – Dispersão de densidades obtidas em 10 alíquotas de teste mostrando a tendência de sobreestimativa ao se utilizar água durante as medidas. A reta vermelha indica a razão ideal de $y=x$.

Esse motivo fez com que todas as alíquotas relativas ao furo ABO-FD00067 fossem

também ensaiadas por picnometria a álcool com o intuito de se aumentar o número de amostras para uma validação estatística e tentar verificar o controle que poderia gerar o efeito de sobrenadante das amostras.

Das 248 amostras, 247 tiveram condições de realização da picnometria por água e devido à falta de massas reservas em algumas amostras se efetuou a picnometria a álcool em 243 amostras. Os resultados obtidos foram ponderados pela retenção mássica das faixas obtendo-se assim a picnometria global das amostras.

Quando se efetuou comparação entre todas as amostras pelos dois métodos obteve-se uma correlação de 0,91(figura 4.64) mostrando que o efeito de material sobrenadante não impacta o ensaio quando se observa um grande volume de amostras.

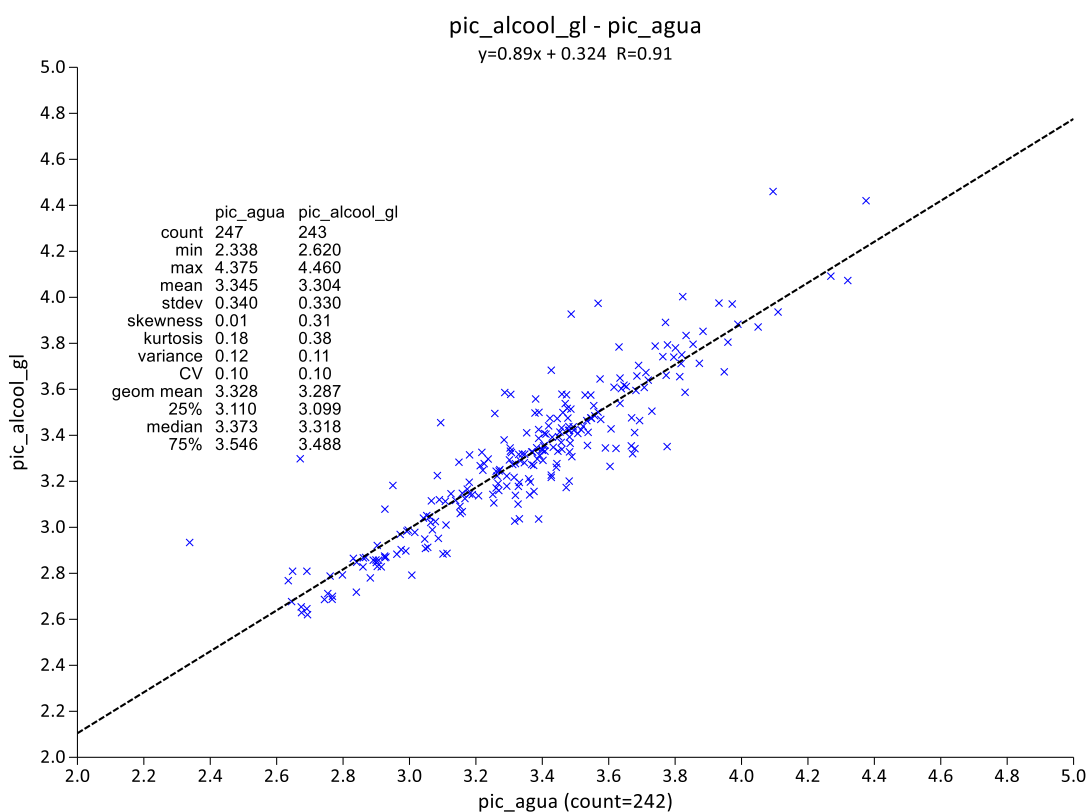


Figura 4.64 – Dispersão de valores de densidades entre dados obtidos por picnometria a água versus picnometria a álcool.

Quando se compara a diferença absoluta entre a picnometria a água com a picnometria a

álcool nota-se uma leve tendência das medidas com água serem em média $0,043 \text{ g/cm}^3$ a maior do que aquelas efetuadas com álcool, mostrando uma variação percentual em relação a picnometria a água de 1,173%.

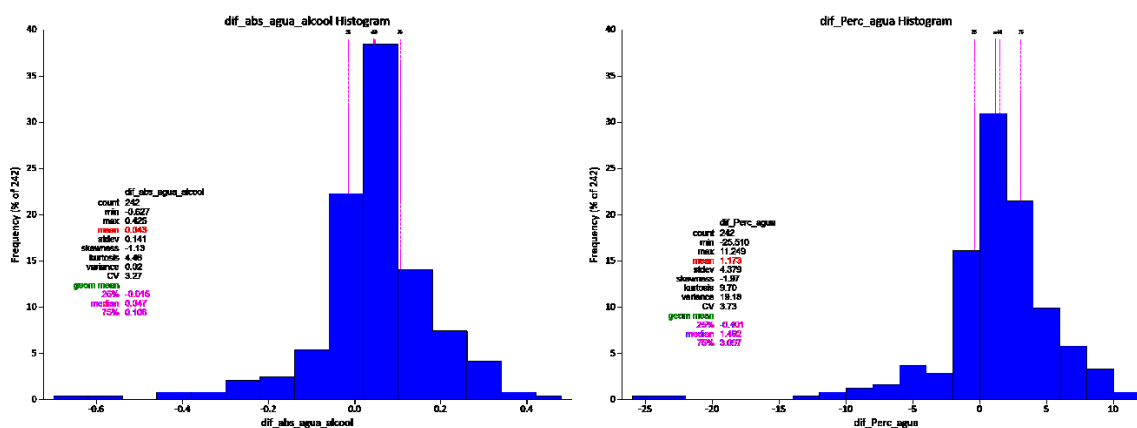


Figura 4.65 – Histogramas das diferenças absolutas e relativas entre picnometria a água e álcool utilizando a a água como referência ...

Separando-se as amostras pela codificação em um diagrama de caixa observa-se que a tendência dos resultados de picnometria a água apresentarem uma média mais elevada em relação a picnometria com álcool encontra-se em quase todos os tipos de materiais. Apenas para as amostras de itabiritos goethíticos friáveis e itabiritos talquíferos ocorrem essa inversão. Tal fato pode ser indicativo do efeito de sobrenadante ocorrer exclusivamente nesses materiais. Uma possível razão para a geração de material sobrenadante pode ser relacionada a baixa taxa de cristalização observada nos itabiritos goethíticos onde algumas partículas não teriam peso suficiente para romper a tensão superficial. No caso dos itabiritos talquíferos a característica hidrofóbica do talco conforme citado por Feng et al. (2012) pode ter influenciado na geração do sobrenadante. Os valores mais elevados da picnometria a água para os demais materiais pode estar relacionada à evaporação do álcool etílico absoluto durante os ensaios. Observou-se que ocorria a continua evaporação não gerando estabilização da balança durante as leituras.

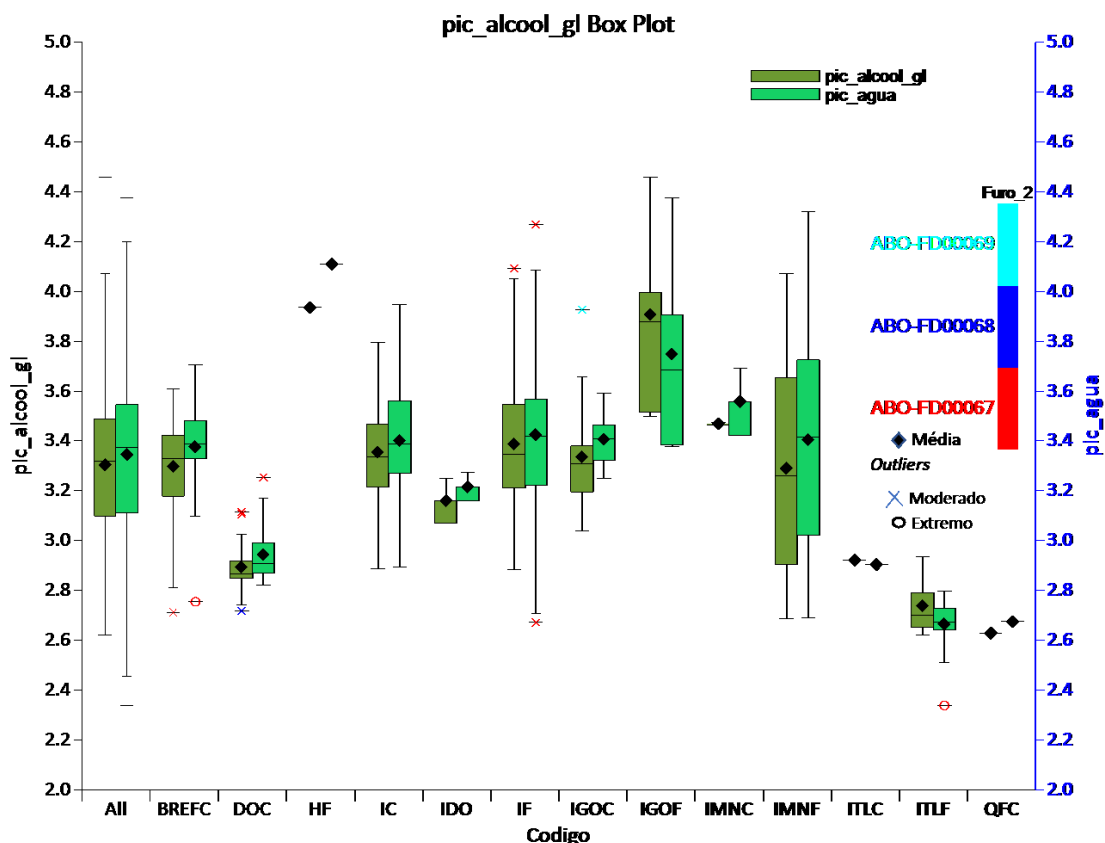


Figura 4.66 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria a álcool e a água.

De acordo com API (1998) a técnica de picnometria a gás é mais precisa que a picnometria por água/álcool. A precisão mais elevada está relacionada ao tamanho do átomo de hélio em relação as demais moléculas o qual consegue penetrar em poros de menor dimensão (microporosidade) desde que exista conexão entre os poros a nível atômico.

Visando verificar se os dados de picnometria a água/álcool apresentariam viés elevado efetua-se uma comparação entre essas medidas com os dados de picnometria a gás. A restituição dos dados para a fração global da picnometria a gás (equação 4.9) permitiu a comparação com 64 pares com dados para picnometria a álcool e de 67 pares para a picnometria a água. A tabela IV.8 mostra as amostras com dados disponíveis separadas de acordo com a codificação.

A picnometria a gás indicou valores da densidade dos grãos a maior para ambas as técnicas. Os valores mostraram que tanto a picnometria a álcool quanto a água apresentam subestimativa na leitura da densidade dos grãos. Em média a subestimativa foi de 6% para a picnometria a álcool e de 4% para a picnometria água. Apesar destas variações as amostras apresentaram uma correlação de $R=0,87$ para picnometria a hélio x picnometria álcool e de $r=0,85$ para a picnometria hélio x picnometria a água. A figura 4.67 mostra os gráficos de dispersão para os dois métodos.

Tabela IV.8 Número de Amostras separadas por codificação com as três técnicas disponíveis Valores de densidade seca (g/cm³) para as amostras de Itabirito

Código	Picnometria Hélio	Picnometria . Água	Picnometria. Álcool
BREFC	4	4	4
DOC	4	4	3
HF	1	1	1
IC	11	11	10
IDO	1	1	1
IF	21	20	20
IGOC	9	9	9
IGOF	4	4	4
IMNC	1	1	1
IMNF	9	9	8
ITLF	3	3	3
Total	68	67	64

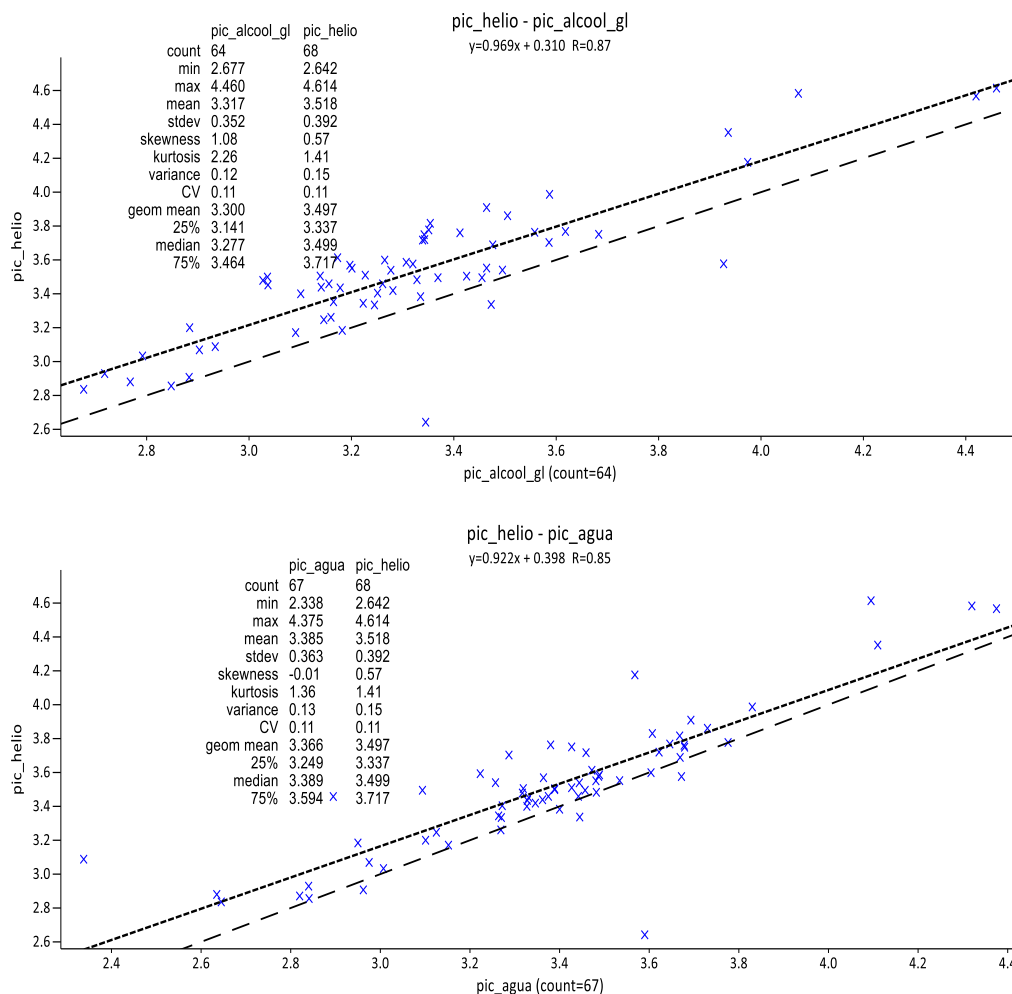


Figura 4.67 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria a álcool e a água.

Quando se compara em diagrama de caixa (figura 4.68) as médias das amostras separadas por codificação entre as três técnicas, nota-se que a grosso modo, os ensaios de picnometria a água mostram menor variação da média em relação a picnometria a álcool, com exceção das amostras de itabiritos goethíticos friáveis (IGOF) e itabirito talquíferos friáveis (ITLF). A média das amostras para os itabiritos goethíticos compactos (IGOC) foram maiores para os ensaios com picnometria a água do que os ensaios pelo picnômetro a gás. Tal fato deve-se a uma medida de picnometria a hélio de 2,642 g/cm³ sendo um valor bem abaixo dos valores observados para picnometria a água (3,590 g/cm³) e a álcool (3,345 g/cm³). Os dados foram tabelados para melhor comparação e são apresentados na tabela IV.9

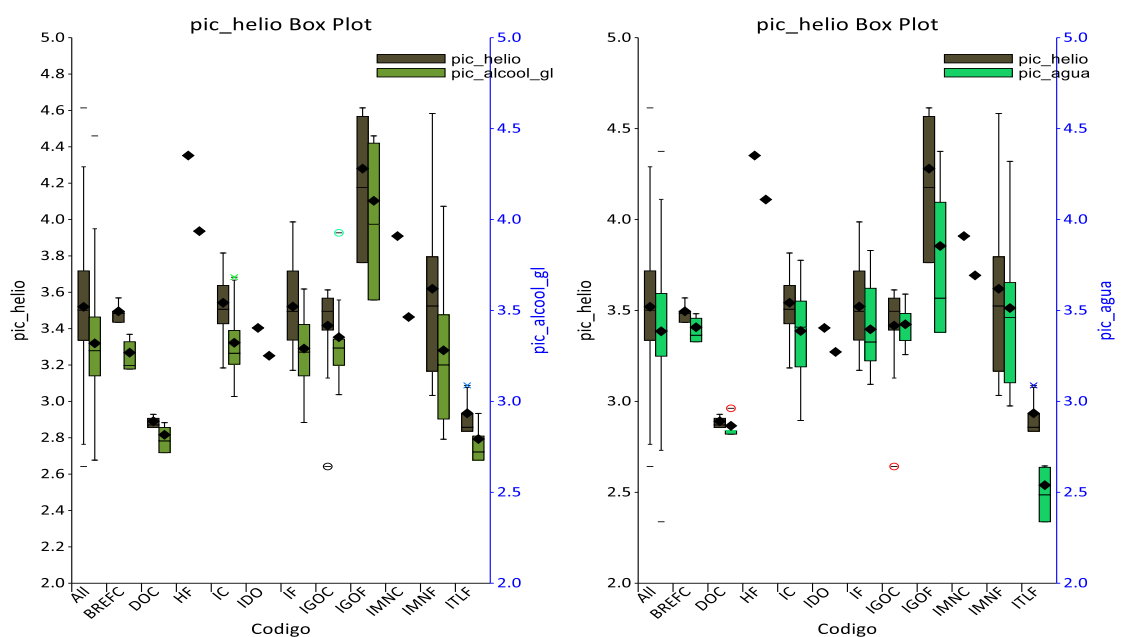


Figura 4.68 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria a álcool e a água comparados com os dados por picnometria a hélio.

Tabela IV.9 Comparação entre as médias em relação as três técnicas

Código	Média dens. Grãos (g/cm^3)			Diferença relativa a Pic. Hélio (%)	
	Pic. Hélio	Pic. Água	Pic. Álcool	Pic. Água	Pic. Álcool
BREFC	3,496	3,408	3,268	-2,52	-6,52
DOC	2,891	2,866	2,816	-0,86	-2,59
HF	4,352	4,11	3,936	-5,56	-9,56
IC	3,542	3,387	3,322	-4,38	-6,21
IDO	3,404	3,272	3,251	-3,88	-4,49
IF	3,522	3,396	3,29	-3,58	-6,59
IGOC	3,417	3,424	3,353	+0,20	-1,87
IGOF	4,28	3,855	4,103	-9,93	-4,14
IMNC	3,909	3,693	3,464	-5,53	-11,38
IMNF	3,619	3,513	3,281	-2,93	-9,34
ITLF	2,935	2,539	2,793	-13,49	-4,84
Total	3,52	3,385	3,319	-3,84	-5,71

Os resultados de picnometria foram consolidados utilizando os resultados de picnometria a álcool para as amostras de itabirito goethítico e talquífero e os resultados com picnometria a água para as demais amostras. Efetuou-se um novo gráfico de dispersão com os dados e picnometria consolidados. A análise da amostra de IGOC considerada como anômala pela picnometria a hélio foi desconsiderada. (figura 4.69)

A remoção do valor anômalo e o uso dos dados de picnometria consolidados gerou aumento no coeficiente de correlação Pearson (r) de 0,85 (água) para 0,95, além de melhor aproximação da média das amostras de 3,531 g/cm³ na picnometria a hélio para 3,405 g/cm³ na picnometria consolidada representado um subestimativa de 3,56%. A figura 4.68 mostra o gráfico de dispersão.

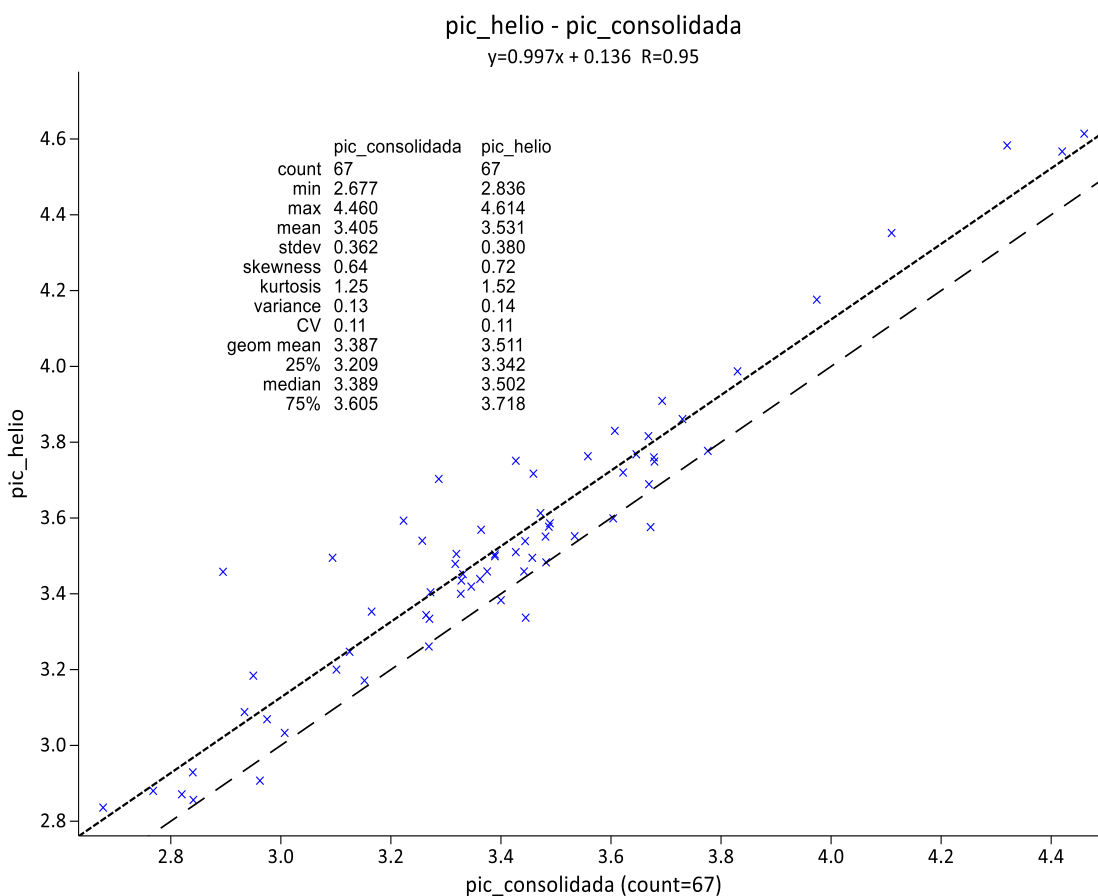


Figura 4.69 – Gráfico de dispersão entre a densidade obtida pela picnometria a hélio x picnometria consolidada. A linha tracejada com espaçamento maior representa a relação 1:1 (x:y)

Quando se comparam as médias da picnometria consolidada com as médias das picnometria a hélio separadas por codificação, nota-se a subestimativa da picnometria consolidada em todos os tipos, oscilando de -5,56% (HF) a -0,86% (DOC), as diferenças podem ser consideradas como baixas. A figura 4.70 apresenta o gráfico em caixa para as codificações e a tabela IV.10 a comparação das médias.

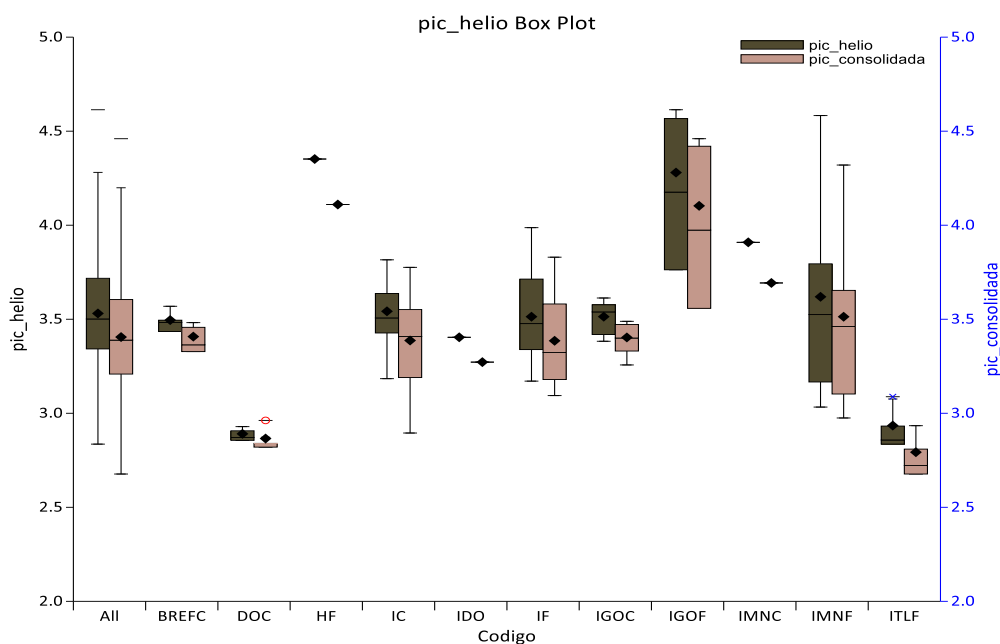


Figura 4.70 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria consolidada com os dados por picnometria a hélio.

Considerando a existência de subestimativa em todas as codificações e o elevado coeficiente de correlação entre os dados de picnometria consolidada ($PicC$) e a picnometria a hélio, aplicou-se a equação de correlação. Deu-se o nome ao parâmetro obtido de picnometria regressão ($PicR$), a seguinte equação foi considerada:

$$Pic_R = 0,997PicC + 0,136. \quad (4.9)$$

Tabela IV.10 Comparação entre as médias das amostras pela picnometria a Helio com a Picnometria Consolidada

Código	Amostras	Pic. Helio (g/cm³)	Pic. Consolidada (g/cm³).	Dif absoluta (g/cm³)	Dif. Percentual (%)
BREFC	4	3,496	3,408	-0,088	-2,517
DOC	4	2,891	2,866	-0,025	-0,865
HF	1	4,352	4,11	-0,242	-5,561
IC	11	3,542	3,387	-0,155	-4,376
IDO	1	3,404	3,272	-0,132	-3,878
IF	21	3,514	3,385	-0,129	-3,671
IGOC	8	3,514	3,403	-0,111	-3,159
IGOF	4	4,280	4,103	-0,177	-4,135
IMNC	1	3,909	3,693	-0,216	-5,525
IMNF	9	3,619	3,513	-0,106	-2,929
ITLF	3	2,935	2,793	-0,142	-4,839
Total	67	3,531	3,405	-0,126	-3,567

Após aplicar a equação de regressão nas 248 amostras as médias elevaram de 3,353 g/cm³ para 3,479 g/cm³, representando um acréscimo de 3,75 %, a diferença absoluta da média das amostras, separadas por codificação ficou praticamente constante, oscilando de 0,125g/cm³ (IGOF) a 0,128g/cm³ (ITFL e QFC), já a diferença relativa a picnometria consolidada oscilaram de 3,02% (HF) a 4,315 g/cm³ (DOC). Tabela IV.11

Conforme pode-se observar na tabela IV.11 e no gráfico de caixa (figura 4.71) a maior densidade dos grãos após aplicação da regressão é observada para a amostra de hematita friável (4,234 g/cm³) seguido pelas as amostras de itabirito goethítico friável (4,032 g/cm³). As menores médias foram observadas na amostra de quartzito ferruginoso compacto (2,803 g/cm³) seguido pela amostra de itabirito talquífero (2,867 g/cm³)

O diagrama de caixa com a comparação entre a picnometria consolidada com a picnometria por regressão e apresentada na figura 4.71.

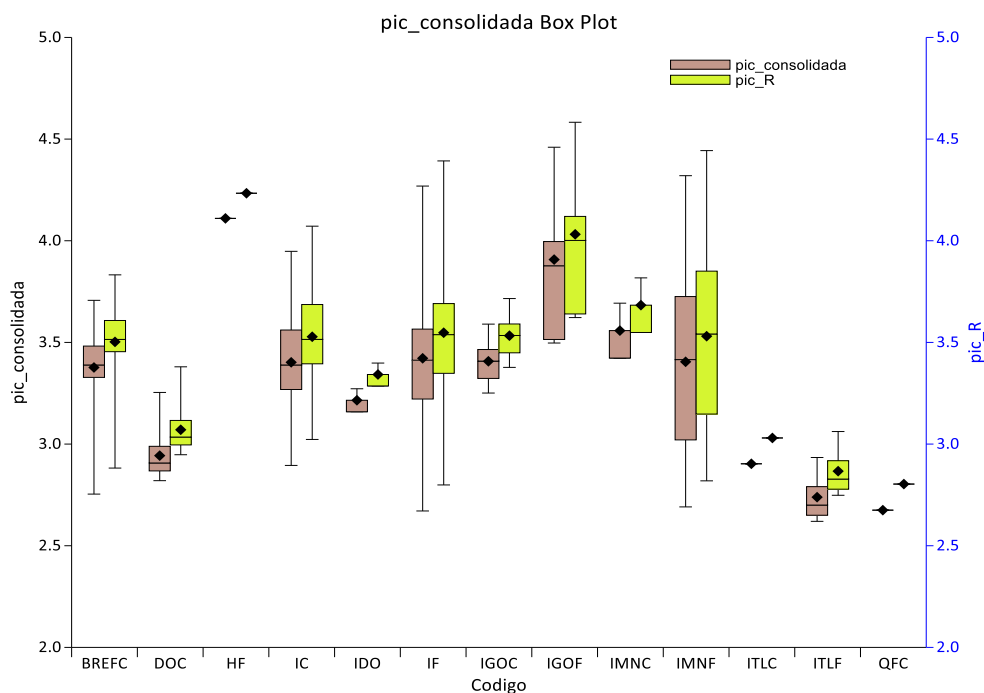


Figura 4.71 – Gráfico em caixa (Box Plot) para a densidade dos grãos obtidas por picnometria consolidada com os dados por picnometria a hélio.

Os dados de picnometria por regressão possuem elevada correlação entre os valores da com o conteúdo de ferro global (FegI) com o coeficiente de Pearson a 0,91. Nenhum outro parâmetro apresentou destaque. As densidades dos grãos não apresentam também correlação com a profundidade (figura 4.72)

As densidades dos grãos medidas não mostram correlações com a partição granulométrica, $r = 0,22$ para g_1 e $r = -0,22$ para g_2 , ou com os valores da densidade seca ($r = 0,21$). Separando as amostras somente para itabiritos o coeficiente de correlação entre a densidade dos grãos e a densidade seca é de 0,32 e segmentado de acordo com a compacidade tem-se um coeficiente de correlação de 0,33 para os Itabiritos Compactos e de 0,40 para os Itabiritos Friáveis. (Figuras 4.73 a 4.76)

Considerando que a densidade seca é formada pela densidade dos grãos e pela porosidade, a ausência de correlação indica que as variações de porosidade têm uma influência mais acentuada nas amostras do que a densidade dos grãos, indicando que as amostras com

densidade dos grãos mais elevadas devem apresentar uma porosidade mais acentuada.

Tabela IV.11 Comparação entre as médias das amostras pela picnometria Consolidada com a Picnometria após a regressão

Código	Amostras	Pic Consolidada	Pic, Regressao	Dif absoluta	Dif relativa
		g/cm ³	g/cm ³	g/cm ³	%
BREFC	16	3,377	3,503	0,126	3,731
DOC	24	2,943	3,07	0,127	4,315
HF	01	4,11	4,234	0,124	3,017
IC	46	3,402	3,528	0,126	3,704
IDO	02	3,216	3,342	0,126	3,918
IF	93	3,422	3,548	0,126	3,682
IGOC	14	3,407	3,533	0,126	3,698
IGOF	09	3,907	4,032	0,125	3,199
IMNC	02	3,558	3,683	0,125	3,513
IMNF	29	3,405	3,531	0,126	3,700
ITLC	01	2,903	3,03	0,127	4,375
ITLF	10	2,739	2,867	0,128	4,673
QFC	01	2,675	2,803	0,128	4,785
Total	248	3,353	3,479	0,126	3,758

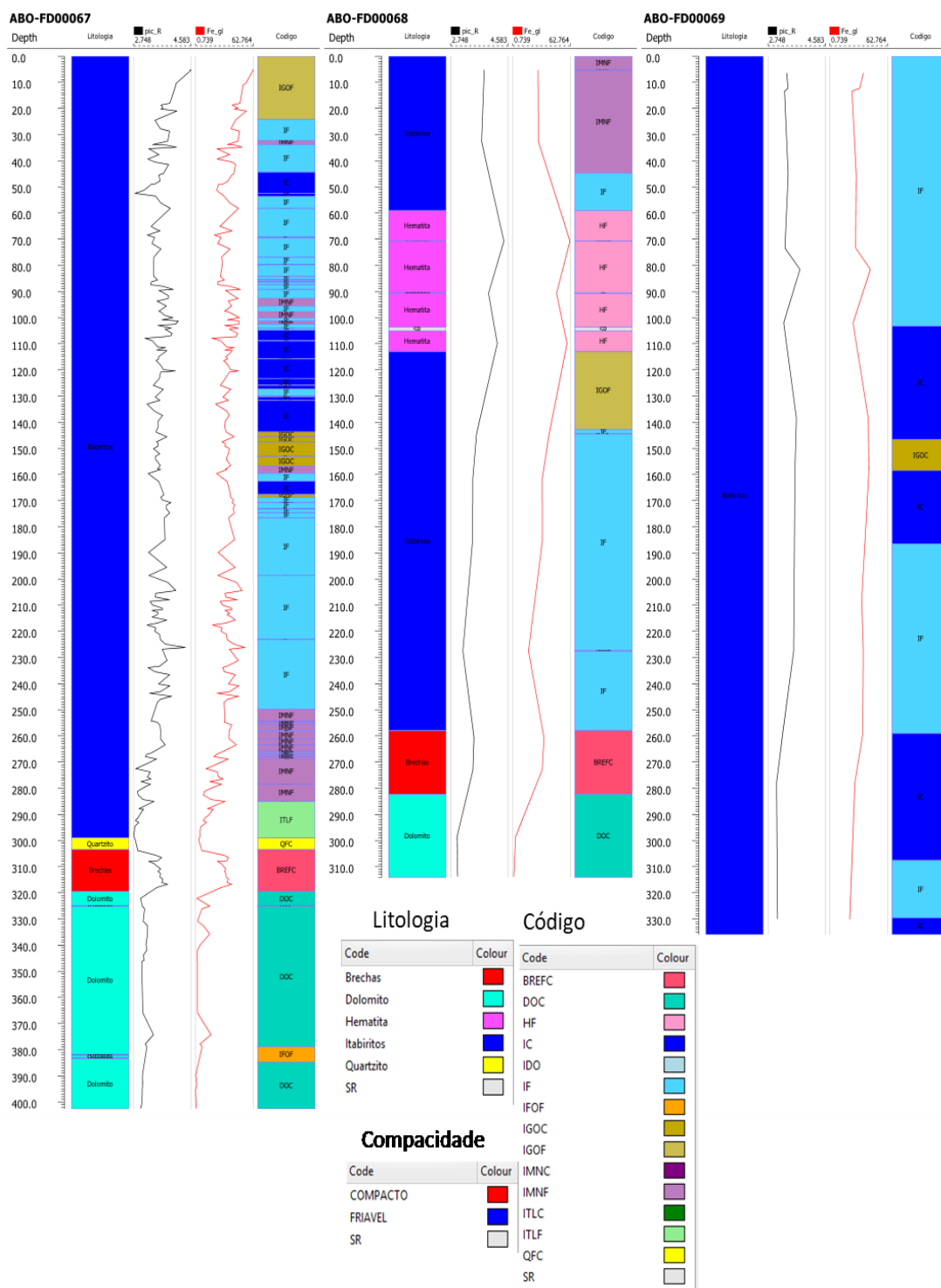


Figura 4.72 – Comportamento da densidade dos grãos (PicR) de acordo com a profundidade. Destaque para a forte semelhança com o teor de ferro global

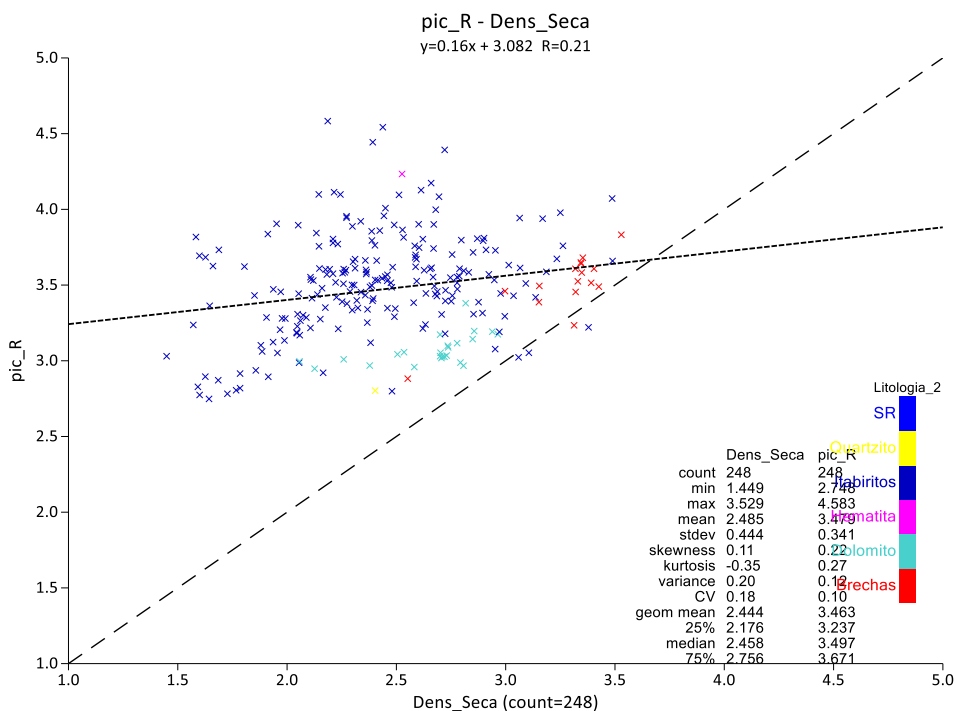


Figura 4.73 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para todas as amostras.

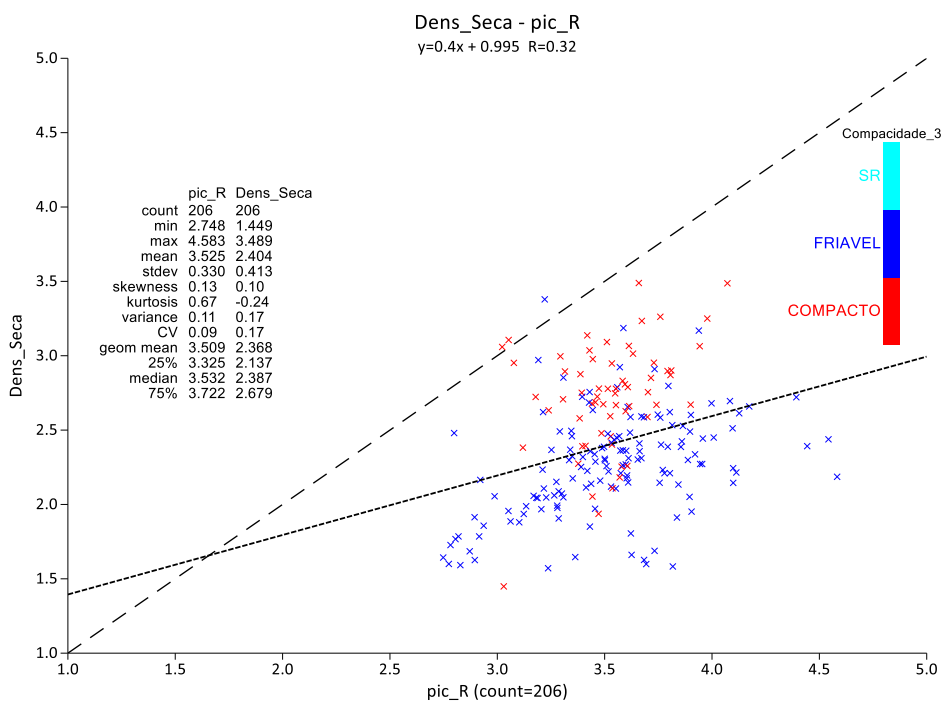


Figura 4.74 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para as amostras de itabirito.

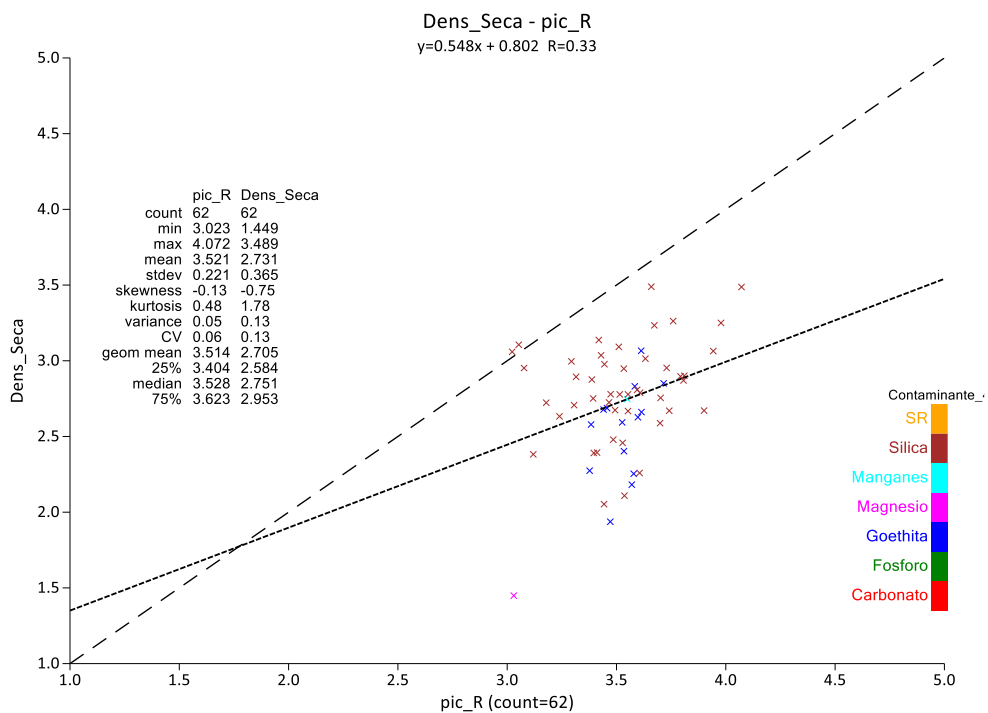


Figura 4.75 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para as amostras de itabiritos compactos.

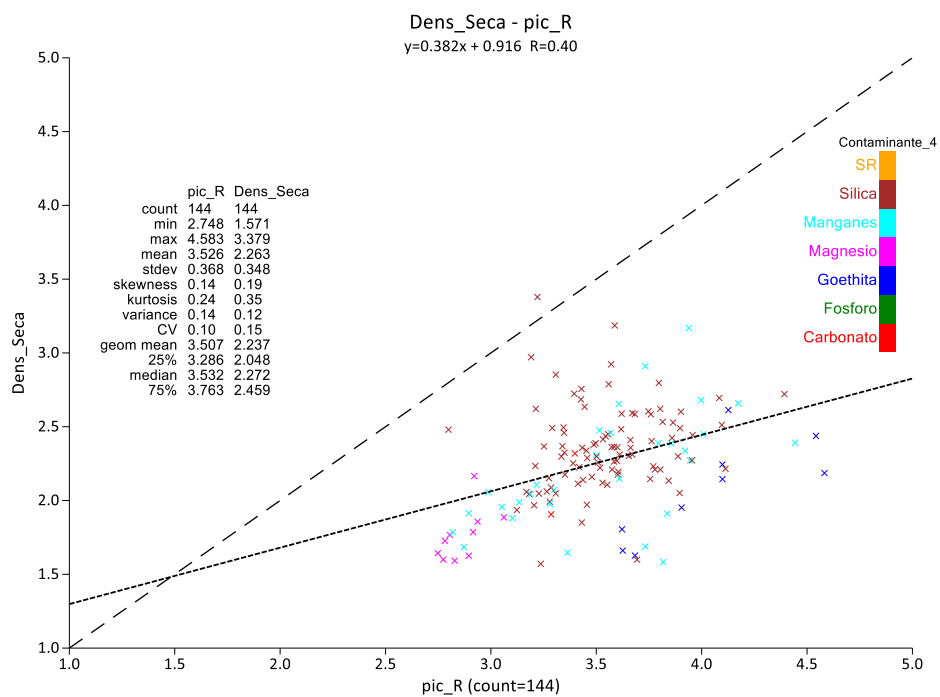


Figura 4.76 – Gráfico de dispersão entre a picnometria por regressão com a densidade seca para as amostras de itabiritos friáveis.

4.2.4 Comportamento da Porosidade e da saturação situacional

A porosidade foi medida por três técnicas sendo duas por via direta, microtomografia de raios x e permoporosimetria pela lei de Boyle, e indireta através da relação entre a densidade dos grãos e a densidade seca da amostra. 16 amostras foram medidas pela técnica de microtomografia por raios x, 07 amostras por permoporosimetria pela lei de Boyle e 248 amostras por método indireto.

É necessário validar os valores de porosidade obtidos pelas três técnicas. A porosidade medida em rochas não deve ser superior a porosidade crítica. Define-se como porosidade crítica o valor máximo possível para uma rocha onde os sólidos não se encontram em suspensão, o valor máximo para um empilhamento cubico teórico é 47,5% (Hook, 2003).

As porosidades medidas indiretamente apresentaram valores máximo de até 58,53%, 13 amostras apresentaram o valor acima de 47,5%, média 52,69% e valores mínimo de 47,67%. As amostras com valores elevados são formadas predominantemente por itabiritos goethíticos friáveis (06 amostras) e itabiritos manganésíferos friáveis (04 amostras), as demais representam 02 itabiritos silicosos friáveis e 01 itabirito com talco friável. A porosidade máxima por microtomografia computadorizada foi de 33,97%, e por permoporosimetria pela lei de Boyle de 9,29%.

Através de métodos geofísicos de propagação de ondas elásticas Nur et al. (1998) obtiveram o valor de porosidade crítica para arenitos livres de argila próximos de 40%. Fournier e Borgomano (2009) comentam que esses valores são próximos ao valor teórico de empilhamento randômico para esferas de tamanho idênticas de 36%. Entretanto em trabalhos realizados em rochas carbonáticas foi observaram valores de porosidade crítica para essas rochas de 65% a 70% (Lind, 1997; Nur et al. ,1998; Fabricius et al. ,2007; *apud* Fournier e Borgomano, 2009). Apesar desses valores serem acima dos valores teóricos, os mesmo podem ser justificados pois estas rochas são sujeitas a processos de lixiviação e alteração mineral gerando tanto poros intergranular quanto poros intracristalinos , se for considerado uma rocha com o 40% de porosidade intergranular e 40% de porosidade intracristalina a porosidade critica será 64% (Fournier e Borgomano,2009). Nur et al.

(1998) indicam que a porosidade crítica para pumicitos (Pedra Pome) pode atingir valores de até 80%

Duas amostras com valores elevados de porosidade indireta foram caracterizadas via MEV (ABO-FD00068-AM1 e ABO-FD00068-AM2) essas amostras mostraram um grande volume de poros não conectados, com uma variação elevada nos tamanhos. Os poros oscilaram de tamanhos inferiores a $5\mu\text{m}$ a valores de até $160\mu\text{m}$ (figuras 4.77 a 4.80). Em algumas porções ocorre a presença de mais poros do que material sólido (figura 4.78) com os tamanhos dos poros superiores a 03 vezes o tamanho dos cristais. A grande presença de poros intracristalino é destacada na amostra ABO-FD00068-AM03, apesar da porosidade indireta de 46,16% (figura 4.79).

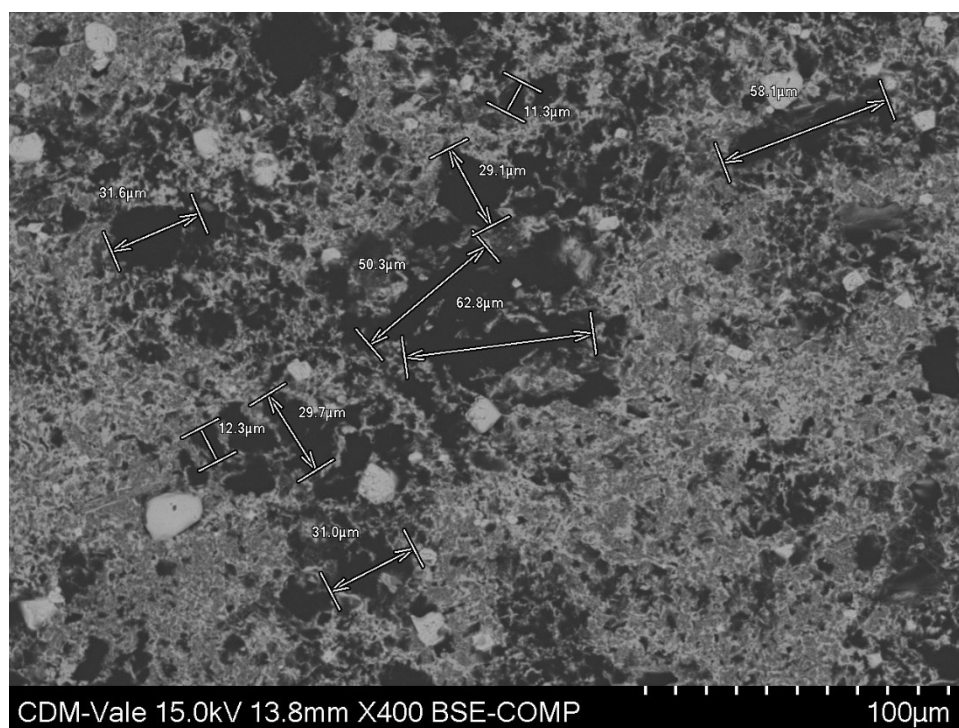


Figura 4.77 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM01(IMNF), observar a grande dispersão no tamanho dos poros para a amostra e baixa conectividade, o setor norte da imagem apresenta um predomínio de poros em relação ao material sólido.

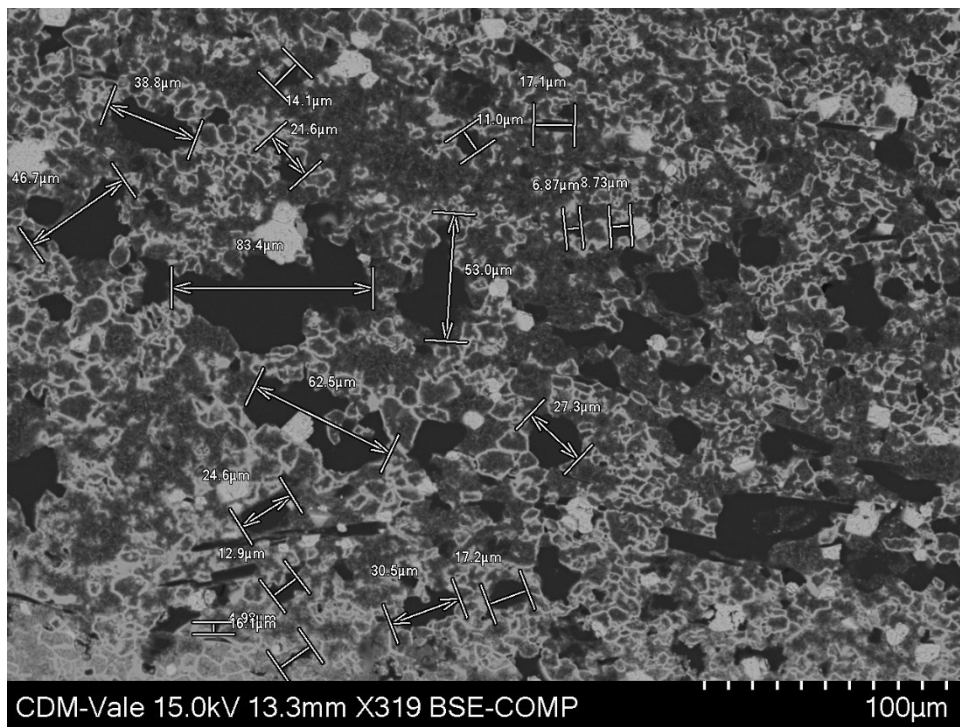


Figura 4.78 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM02 (IMNF) mostrando igual dispersão no tamanho dos poros e baixa conectividade

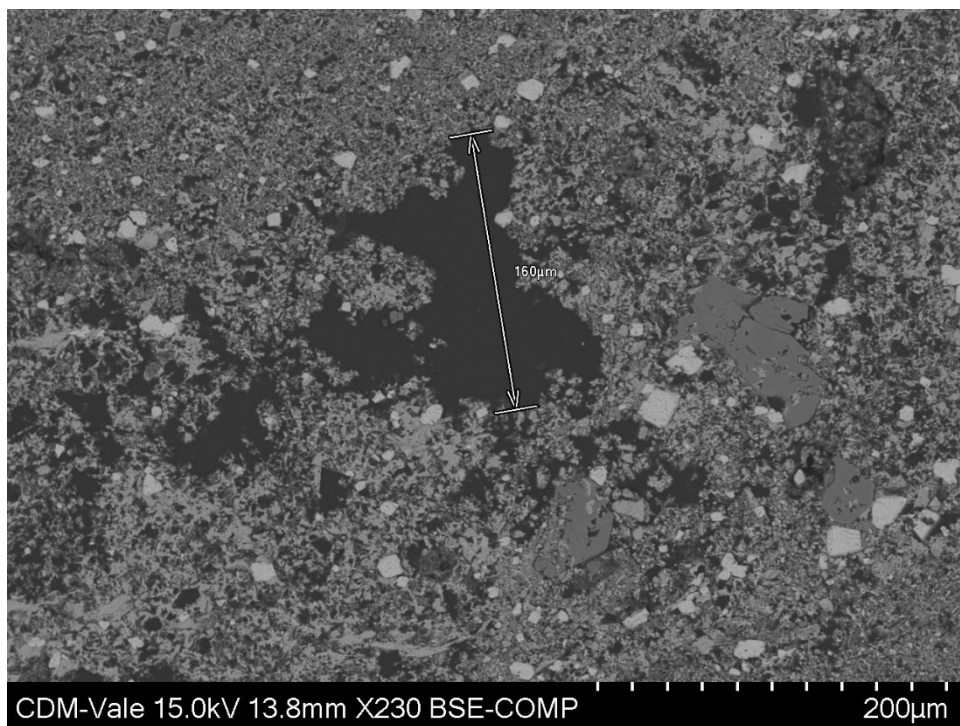


Figura 4.79 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM01(IMNF) com poro de 160 µ.

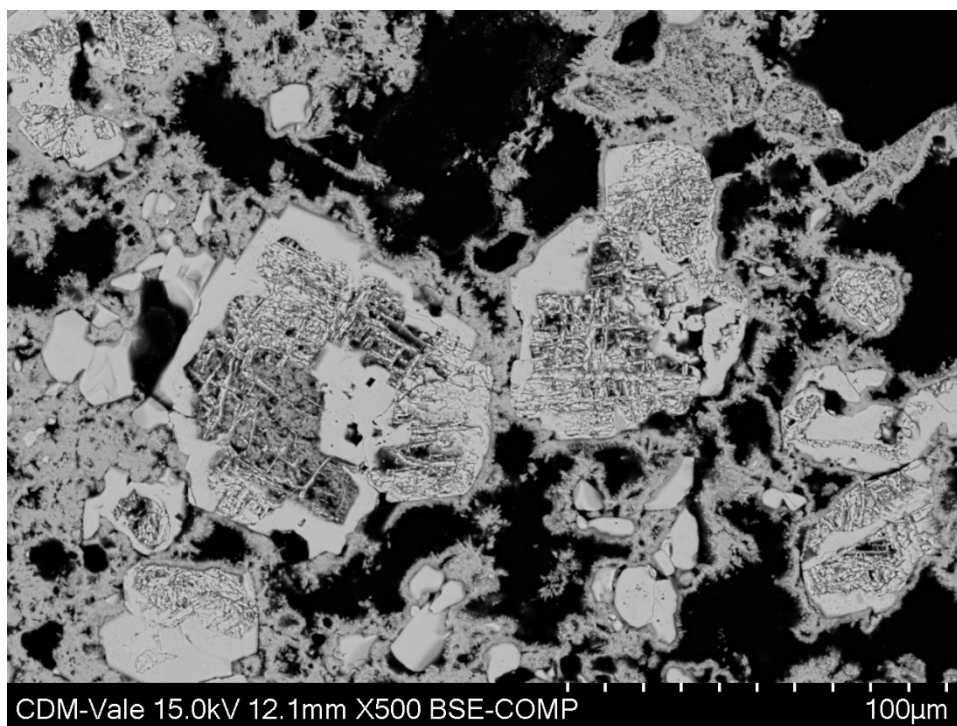


Figura 4.80 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00068-AM03(IGOF). Atentar ao grande volume de poros intracristalinos.

Considerando as imagens obtidas por MEV, os dados apontados por Fournier e Borgomano (2009) e o processo de alteração associada a itabiritos é de se aceitar que a porosidade atinja valores acima de 47,50%. Um fato que também deve ser considerado é que a cominuição das amostras pode expor os poros não conectados fazendo com a porosidade medida indiretamente seja próxima a porosidade total. Nenhum valor de porosidade elevada foi descartado.

Valores negativos de porosidade indicam anomalia uma vez que a densidade dos grãos é superior a densidade seca das amostras. Quatro valores de porosidade negativa obtida por métodos indiretos foram encontrados. Os valores foram de -4,90% (IF), -2,43% (BREFC), -1,20% (IC), -1,74% (IC). Os erros podem estar relacionados tanto a medida da densidade mineral como a própria medida da densidade seca, com exceção para a amostra de -4,90% todas as demais apresentaram o valor de porosidade inferior ao erro das medidas de densidade que respectivamente foram de 2,65%, 2,89%, 2,46% e 2,69%. Apesar da justificativa quanto a medida negativa esses valores foram descartados, as

amostras com valores negativos representam 1,61% do total de amostras. Com a exclusão destas amostras a população reduz de 248 amostra com medida de porosidade indireta para 244 amostras.

Comparando-se as três técnicas de quantificação de porosidade nota-se uma grande dispersão entre os dados, a mesma amostra que apresentou 54,77% de porosidade indireta, mostrou 11,57% de porosidade por microtomografia. Outro exemplo pode ser visto na amostra ABO-FD00068-AM12 onde a porosidade indireta foi 27,87% 19,29% por permoporosimetria de Boyle e 9,80% por microtomografia. A tabela abaixo mostra os resultados para cada amostra pelas três técnicas.

Tabela IV.12 Valores de porosidade medido pelas três técnicas (%)

Amostra	Litologia	Código	Indireta	MicroCT	Boyle
ABO-FD00068-02	Itabiritos	IMNF	54,77	11,57	-
ABO-FD00068-03	Itabiritos	IMNF	46,17	10,73	-
ABO-FD00068-05	Hematita	HF	40,34	15,15	-
ABO-FD00068-06	Itabiritos	IGOC	38,88	14,98	-
ABO-FD00068-09	Itabiritos	IMNF	36,57	12,26	-
ABO-FD00068-11	Brechas	BREFC	3,89	0,15	1,245
ABO-FD00068-12	Dolomito	DOC	27,87	9,80	19,29
ABO-FD00068-13	Dolomito	DOC	5,41	0,003	-
ABO-FD00069-01	Itabiritos	IF	30,61	33,97	-
ABO-FD00069-06	Itabiritos	IF	40,81	11,20	-
ABO-FD00069-08	Itabiritos	IC	4,65	0,07	0,765
ABO-FD00069-09	Itabiritos	IGOC	15,14	6,78	10,21
ABO-FD00069-10	Itabiritos	IF	36,84	27,19	-
ABO-FD00069-11	Itabiritos	IF	18,14	20,87	-
ABO-FD00069-12	Itabiritos	IF	-	0,380	1,76
ABO-FD00069-13	Itabiritos	IC	-	1,110	2,57

Conforme citado no capítulo 02, cada técnica possui um objetivo específico, no caso da microtomografia seu uso principal é observar a distribuição espacial dos poros e na quantificação de macroporosidade. A determinação do poro está condicionada ao tamanho do pixel o qual possui relação direta com a resolução durante as aquisições. Todas as amostras dos furos ABO-FD00068 e ABO-FD00069 tiveram imageamento por

MEV, durante o processo de Imageamento o tamanho máximo dos poros (eixo maior) foram medidos. A tabela IV.13 compara o tamanho do pixel na microtomografia computadorizada e tamanho médio dos poros obtidos por MEV.

Tabela IV.13 Quadro comparativo entre o tamanho do Pixel por MicroCT e o tamanho médio dos poros

Amostra	Tamanho de Pixel (μm)	Tamanho Médio dos Poros (μm)
ABO-FD00068-AM-02	52	14,36
ABO-FD00068-AM-04	75	47,03
ABO-FD00068-AM-05	37	42,78
ABO-FD00068-AM-06	81	45,09
ABO-FD00068-AM-09	70	19,84
ABO-FD00068-AM-11	35	48,26
ABO-FD00068-AM-12	35	13,72
ABO-FD00068-AM-13	62	1,28
ABO-FD00069-AM-01	72	22,46
ABO-FD00069-AM-06	85	76,97
ABO-FD00069-AM-08	53	-
ABO-FD00069-AM-09	50	23,72
ABO-FD00069-AM-10	85	18,40
ABO-FD00069-AM-11	54	25,76
ABO-FD00069-AM-12	50	109,45
ABO-FD00069-AM-13	55	14,91

Como se visualiza na tabela IV.13, apenas três amostras, ABO-FD00068-AM05, ABO-FD00068-AM11, ABO-FD00069-AM11, apresentaram o pixel menor que o tamanho médio dos poros, justificando a variação observada pela microtomografia de raio-x em relação a porosidade indireta e porosidade pela Lei de Boyle. Os dados obtidos devem ser interpretados para essa técnica como a porosidade acima do tamanho do pixel, não descartando também a possibilidade de voxel misto, formado por poro e grãos minerais de menor densidade. Essas variações explicam a ausência de um histograma bimodal. As variações observadas nos dados de porosidade por microtomografia computadorizada devem ser utilizadas mais como valor qualitativo do que quantitativo

A diferença observada em relação a porosidade indireta com a porosidade pela Lei de Boyle deve-se ao fato da porosidade pela Lei de Boyle representar a porosidade efetiva,

mesmo utilizando gás hélio o qual possui pequeno tamanho atômico, a leitura das amostras necessita de poros conectados indicando uma baixa porosidade efetiva nas rochas compactas.

Considerando os dados obtidos de microtomografia computadorizada, os imageamentos por MEV e as medidas efetuadas de porosidade indireta foi possível definir um modelo evolutivo para a porosidade partindo-se dos itabiritos compactos até os itabiritos contaminados. Apesar do processo de geração de porosidade ser contínuo e não relacionado diretamente a profundidade, $r=-034$ para a porosidade indireta, esquematicamente pode ser separado em 4 etapas.

O início de formação de porosidade ocorre nos materiais compactos. A porosidade se localiza predominantes nas bandas de material de menor densidade (quartzo) ficando distribuída em pequenas porções da amostra ou dispersas com uma tendência de acompanhamento da estruturação e o lineamento mineral. (Figura 4.81 e 4.82).

Os poros nesta etapa possuem o formato, o tamanho e a direção idêntica ao observado nos cristais de quartzo. A semelhança morfológica entre o poro e o cristal de quartzo indica que a sua origem está relacionada ao processo de remoção do quartzo. O processo de geração de porosidade pode ocorrer na interface quartzo-hematita (figura 4.83).

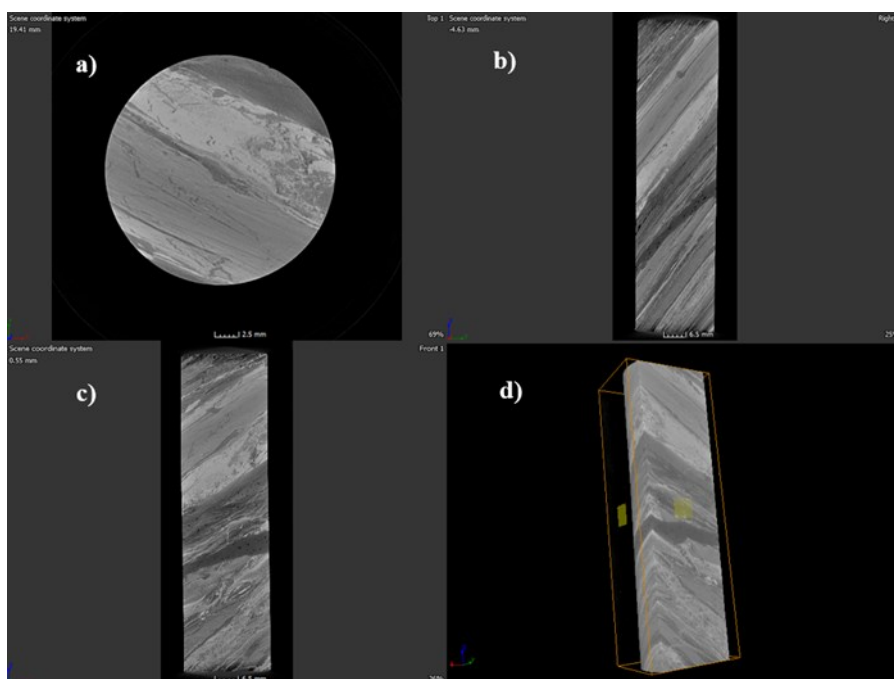


Figura 4.81 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00069-AM09 (IC) obtido por microtomografia computadorizada. a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D.

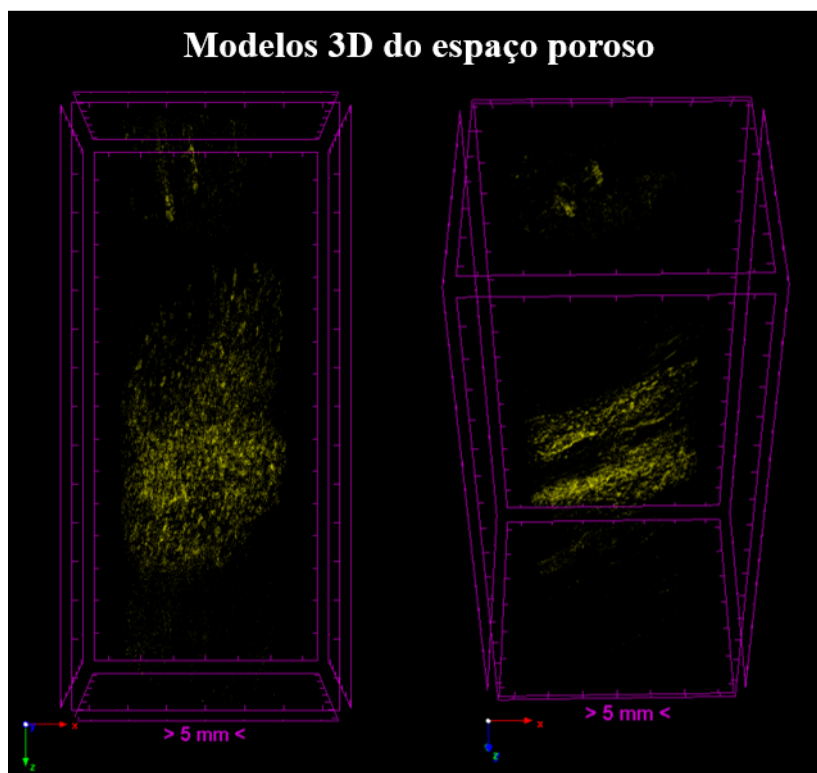


Figura 4.82 – Modelos 3D da amostra ABO-FD00069-AM09 (IC) obtido por microtomografia computadorizada, mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra

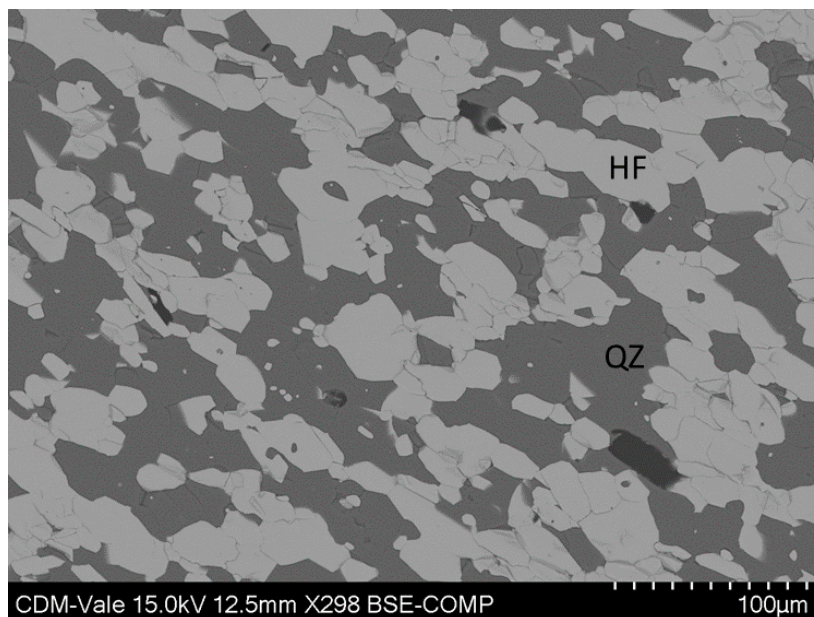


Figura 4.83 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00069-AM10(IC). Presença de poros nas bandas quartzosas.

A segunda fase é caracterizada pelo aumento da porosidade a qual passa a se distribuir igualmente nas bandas. A tendência de acompanhamento da estruturação e o lineamento acompanhado a orientação mineral se acentuam (figuras 4.84 e 4.85). Os poros deixam de apresentar a morfologia semelhante aos cristais de quartzo e tendem a aumentar de tamanho. As porosidades na borda dos cristais de quartzo com hematita começam a apresentar desenvolvimento acentuado. A porosidade deixa de ser restrita as bandas de quartzo e passa a ocorrer também nas bandas predominantemente hematíticas ocorrendo a desagregação de arranjos policristalinos de hematita levando a redução do tamanho médio dos cristais. A rocha ainda se mantém compacta. (Figura 4.86)

Nas amostras formadas por itabiritos goethíticos compactos os cristais de hematita/martita começam a apresentar hidratação convertendo-se em goethitas. Os cristais de martitas começam a desenvolver porosidade intracristalina. O desenvolvimento de porosidade intracristalina e a geração de goethita aparentemente estão relacionadas a martita ou algum mineral não identificado. Algumas amostras se alteram para itabirito friável sem a geração de goethita.

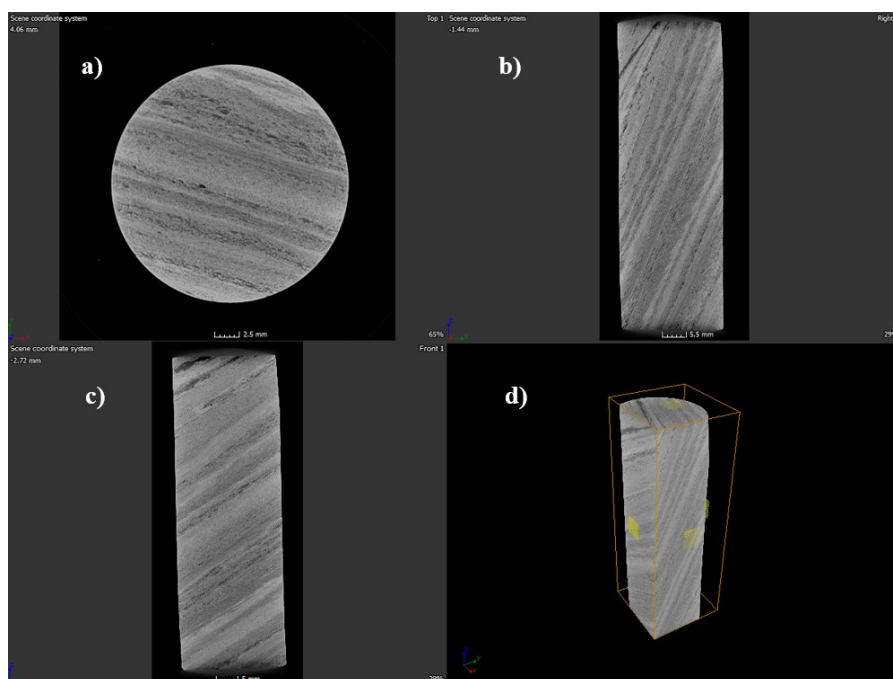


Figura 4.84 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00069-AM-9 (IGOC) obtida por Microtomografia computadorizada. a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D.

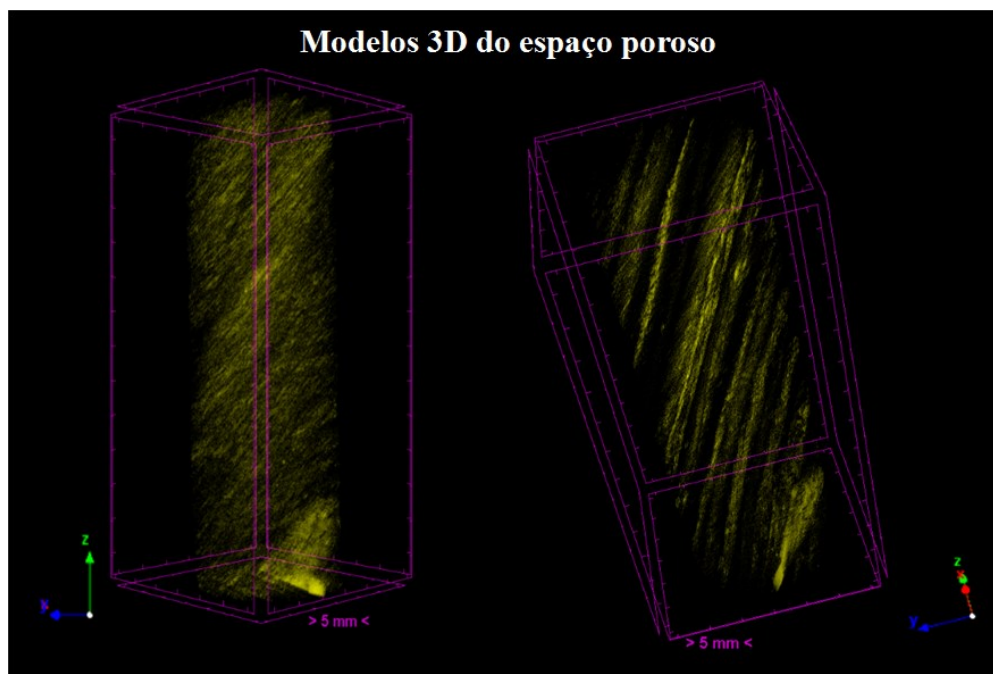


Figura 4.85 – Modelos 3D da amostra, ABO-FD00069-AM09 (IGOC), mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra obtida por microtomografia computadorizada

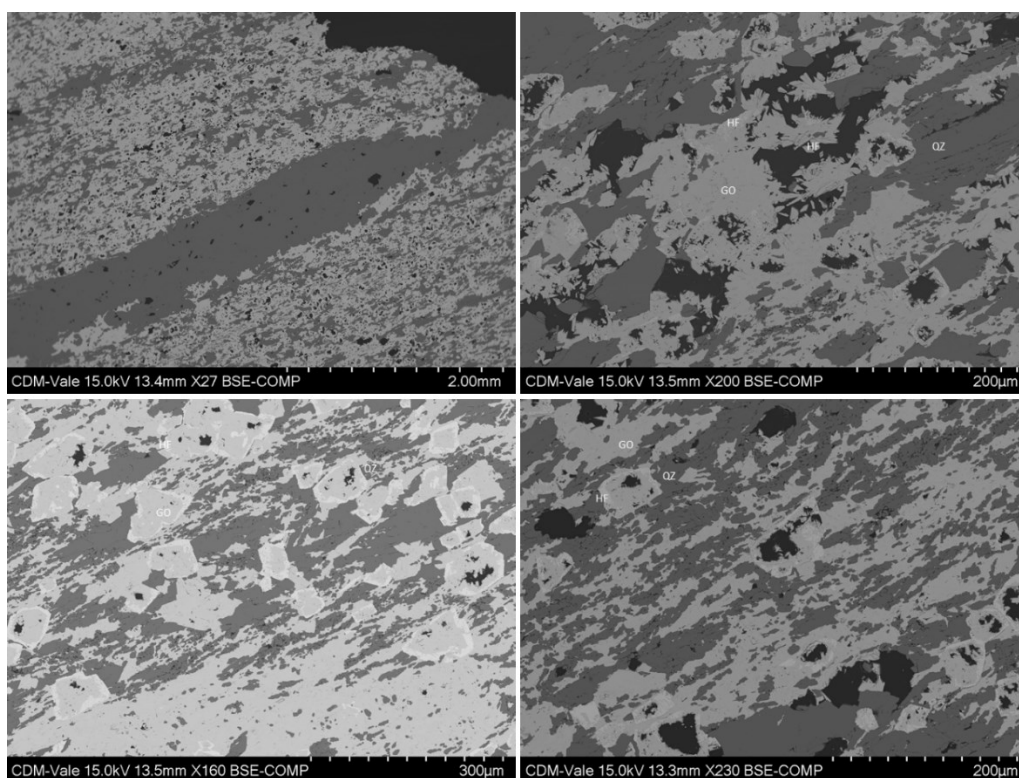


Figura 4.86 – Imageamento por MEV da amostra ABO-FD00069-AM09(IGOC). Presença de poros nas bandas hematíticas e desenvolvimento de porosidade intracristalina

Na terceira fase, o processo de geração de poros evolui, perde-se a tendência da porosidade possuir orientação e fica dispersa por toda a amostra, entretanto o bandamento entre os níveis com predominância de hematitas e o nível com predomínio de quartzo ainda são nítidos. As amostras perdem a compacidade e tornam-se friáveis. (Figuras 4.87 e 4.88)

Os cristais deixam de ter conexão e a porosidade passa a apresentar uma maior amplitude nos tamanhos. A porosidade efetiva passa a ser elevada com quase total conectividade dos poros. Cristais de goethita e gibbsita passam a ser detectados com maior frequência (figura 4.89)

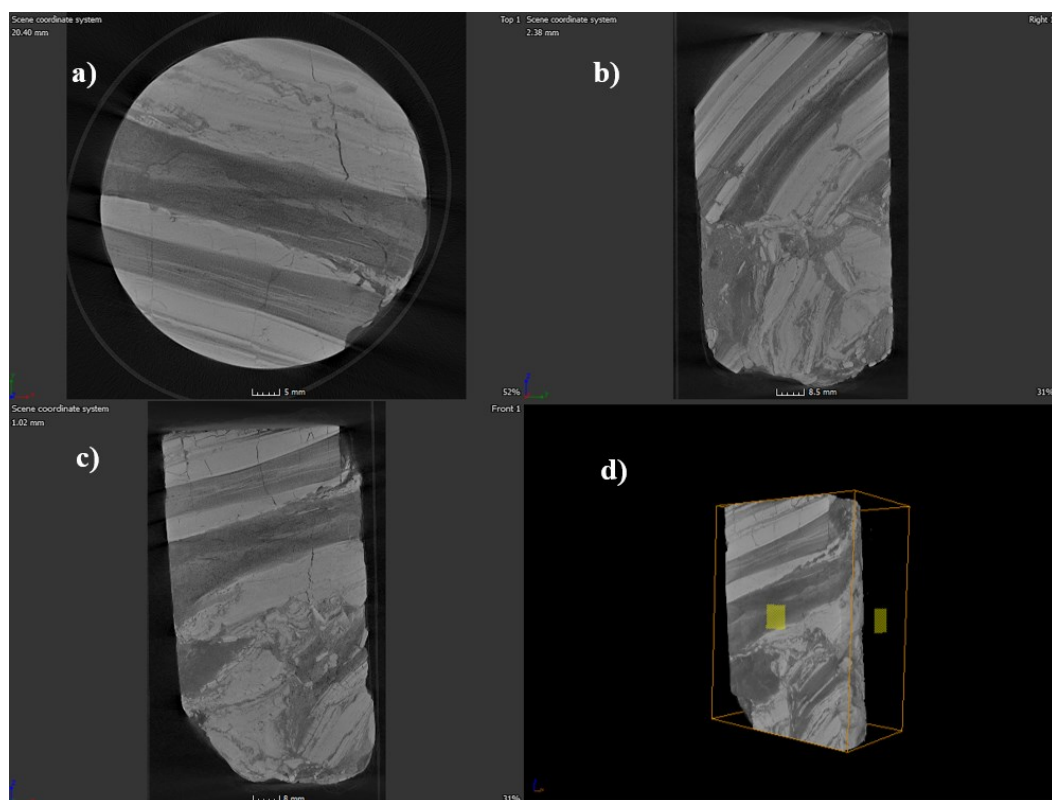


Figura 4.87 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00069-AM10 obtida por Microtomografia computadorizada, a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D

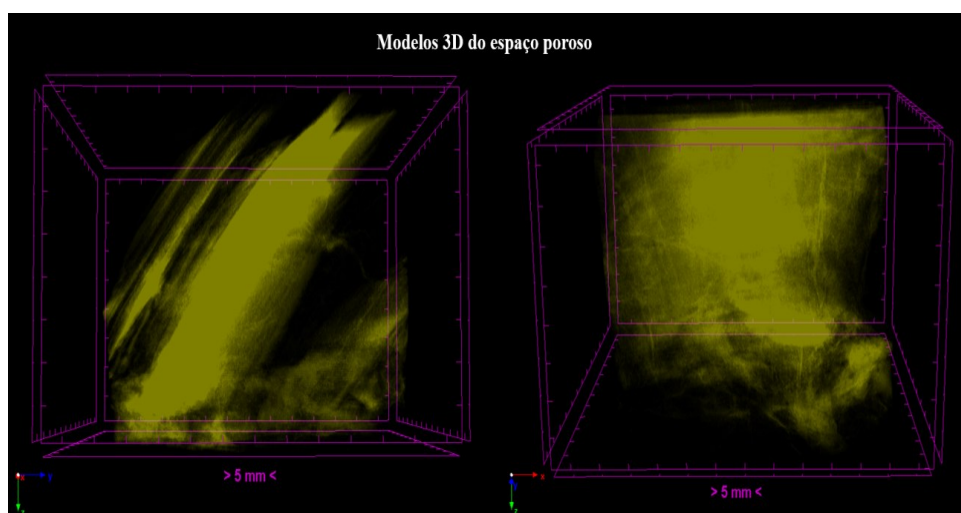


Figura 4.88 – Modelos 3D, mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra ABO-FD00069-AM10 (IF) obtido por Microtomografia computadorizada.

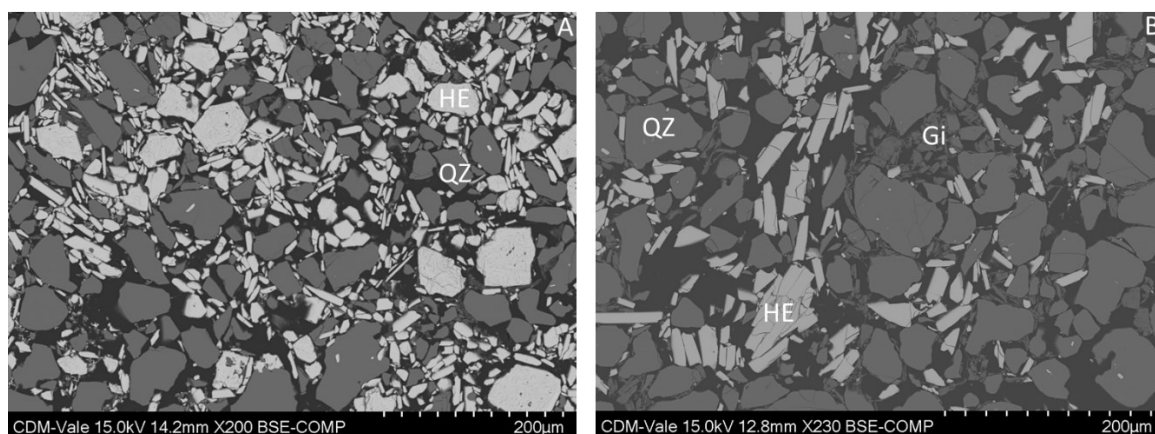


Figura 4.89 – A) Imageamento por MEV. A) ABO-FD00069-AM10 (IF). B) ABO-FD00069-AM03 (IF)

Na última fase observa-se que o bandamento nítido nas outras fases passa a ter uma estruturação mais nebulosa indicando um colapso em toda a estrutura e uma total dispersão da porosidade (figura 4.90 e 4.91) tal como previsto por Ribeiro (2003).

Na quarta fase é possível de se ver uma evolução partindo da base para o topo. A hematita/martita passam a apresentar lixiviação e precipitação convertendo-se em goethita a qual passa a ocupar poros intergranular. A sílica começa a ser gradualmente removida no topo da sequência e é praticamente ausente. Após quase toda conversão da hematita/martita começa a ocorrer a precipitação de óxidos/hidróxidos de manganês. Uma porosidade intragranular é observada existindo um elevado volume de poros < 10 µm. Todos os materiais recém precipitados, tanto a goethita quanto o oxido/hidróxido de manganês não apresentam cristais maiores que 10µm, não sendo visualizados no MEV. Os poros passam a apresentar formato mais circular e a porosidade passa a ser isolada indicando uma redução drástica em relação a fase anterior. (Figura 4.91)

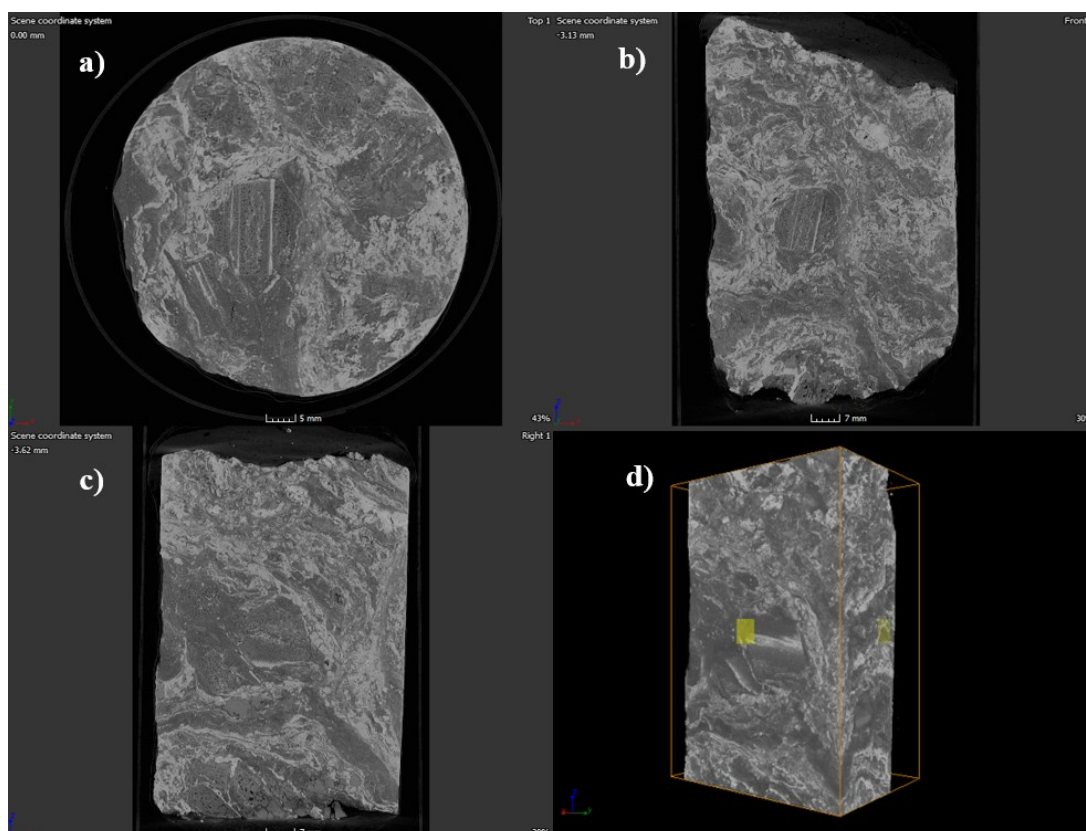


Figura 4.90 – Sessões transversais da amostra ABO-FD00068-AM09 (IMNF) obtida por Microtomografia computadorizada, a) corte axial, b) sagital, c) coronal e d) modelo 3D.

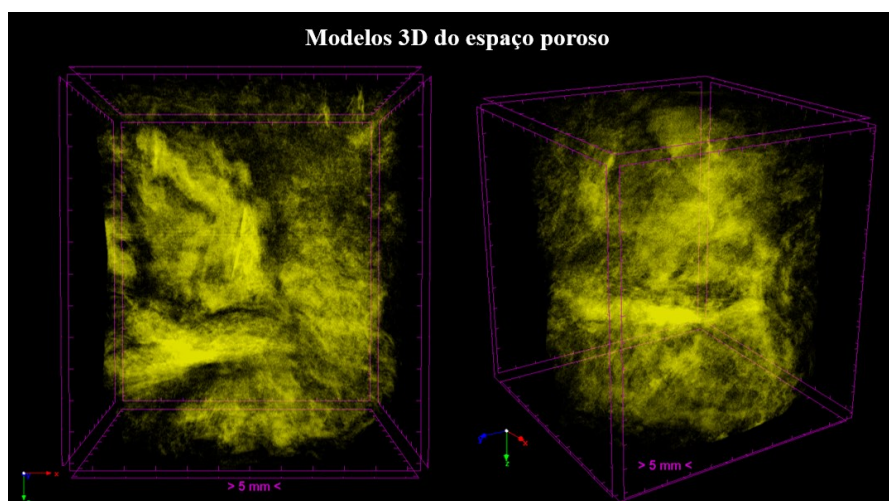


Figura 4.91 – Modelos 3D, mostrando a distribuição dos poros ao longo da amostra ABO-FD00068-AM09 (IMNF) obtido por Microtomografia computadorizada

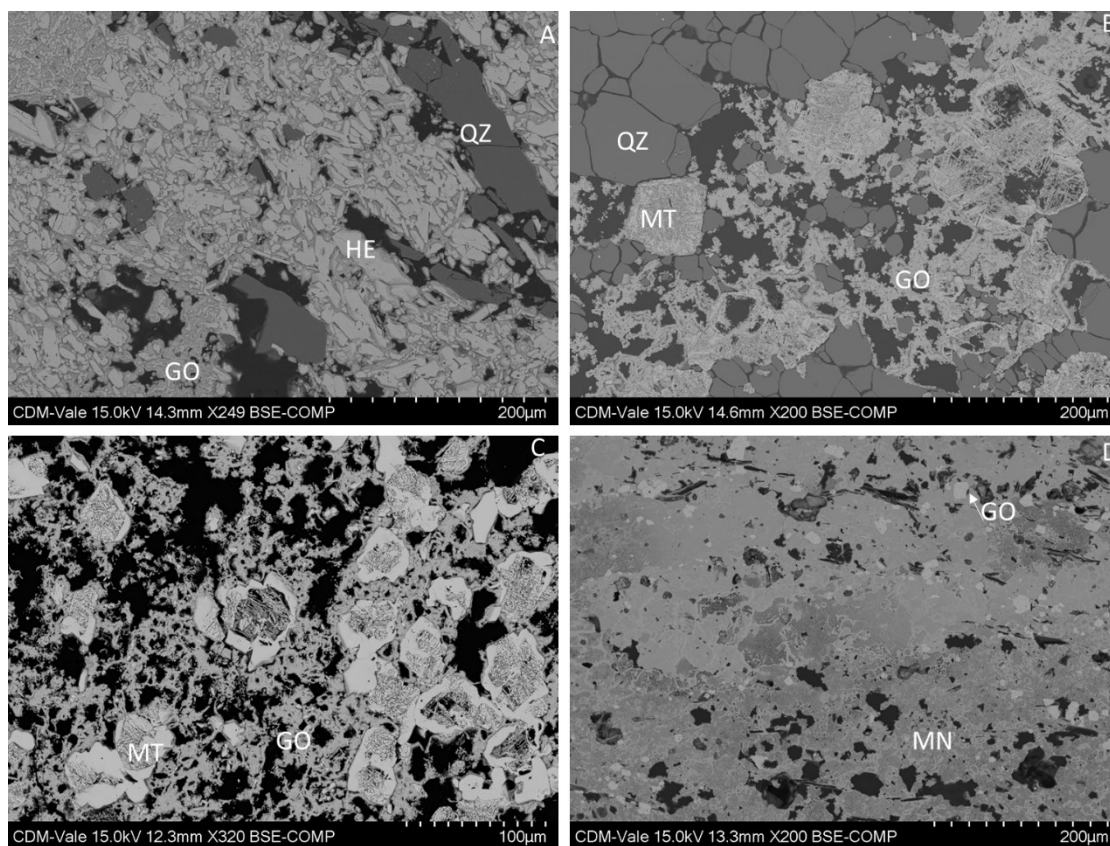


Figura 4.92 – A) Imageamento por MEV. A) ABO-FD00068-AM08 (IGOF). B) ABO-FD00068-AM07 (IGOF). C) ABO-FD00068-AM03 (IGOF), D) ABO-FD00068-AM02 (IMN)

Do ponto de vista de quantificação da porosidade por medidas indiretas as amostras compactas apresentaram porosidade média de 18,39%. As menores médias de porosidade indireta foram detectadas nas brechas (BREFC) com valores médios de 7,32%, mínimo e máximo de 1,82% a 13,37% respectivamente. Os dolomitos (A porosidade indireta medida nos itabiritos silicosos compactos (IC) é em média de 20,92%, mas oscila de 4,00% a 40,37%. Os itabiritos goethíticos compactos (IGOC) apresentaram porosidade média de 28,02% com mínimo de 15,14% e máximo de 44,21%.

As dispersões dos dados indicam a existência de duas populações nas amostras compactas. Valores mais baixos devem estar associados a fase 01 de geração de porosidade enquanto valores mais elevados podem estar associados ao fraturamento e geração de porosidade intracristalina e representariam a segunda fase de geração de

porosidade.

Não foi possível realizar uma quantificação que permitisse separar esses limites de forma numérica. Em uma análise não muito rigorosa pode-se aceitar que as brechas estariam predominantemente na geração inicial de porosidade e no início do processo de alteração. Os itabiritos pelo valor médio próximo a 23%, representando quase o quádruplo do observado nas brechas, sugerem que as amostras se encontram em sua grande maioria na segunda fase de geração de porosidade e em um processo de intemperismo mais ativo. Os valores mais baixos podem representar núcleos isolados. Tal afirmação colabora com os dados químico sugerindo que os itabiritos compactos coletados representariam blocos dentro da zona intempérica.

As amostras dos materiais friáveis apresentaram porosidade média de 35,87%. As médias mais baixas foram encontradas nos itabiritos silicosos friáveis (IF), com valores de 33,66% com oscilação de 6,90% (*outlier* extremo) a 56,71%. Os itabiritos dolomíticos friáveis (IDO) apresentaram porosidade de 36,88%, os itabiritos manganésíferos friáveis (IMNF) de 37,03% com valores de 19,54% a 54,78%. Os itabiritos talquíferos friáveis (ITLF) o *range* de valores foi de 25,87% a 43,84% com média de 38,48% e os itabiritos goethíticos friáveis (IGOF) com média de 48,71% e valores entre 36,68% a 55,83%.

Os dados mostram que a fase de evolução de porosidade 03 é representada pelos itabiritos silicosos friáveis, conforme observado a porosidade está totalmente dispersa na amostra, mas é preservada a estruturação rochosa. A fase 4 pode ser separada em três estágios: 4A, 4B e 4C. A fase 4A é formada pelos itabiritos goethíticos e representam o auge do processo de geração de porosidade, a geração de porosidade intracristalina compensa a redução de porosidade intergranular ocasionado os valores mais elevados. O aumento da porosidade seria limitado pelo colapso estrutural e redução da porosidade por reprecipitação de ferro ou precipitação de manganês que marcariam a fase 4B e com o retorno da porosidade a valores próximo ao da média observa na fase 03. No topo da sequência as amostras voltariam a apresentar processo de lixiviação e aumento expressivo da porosidade atingindo valores de até 58,53%.

O gráfico de caixa da figura 4.93 representa os valores de porosidade indireta para todas

as codificações.

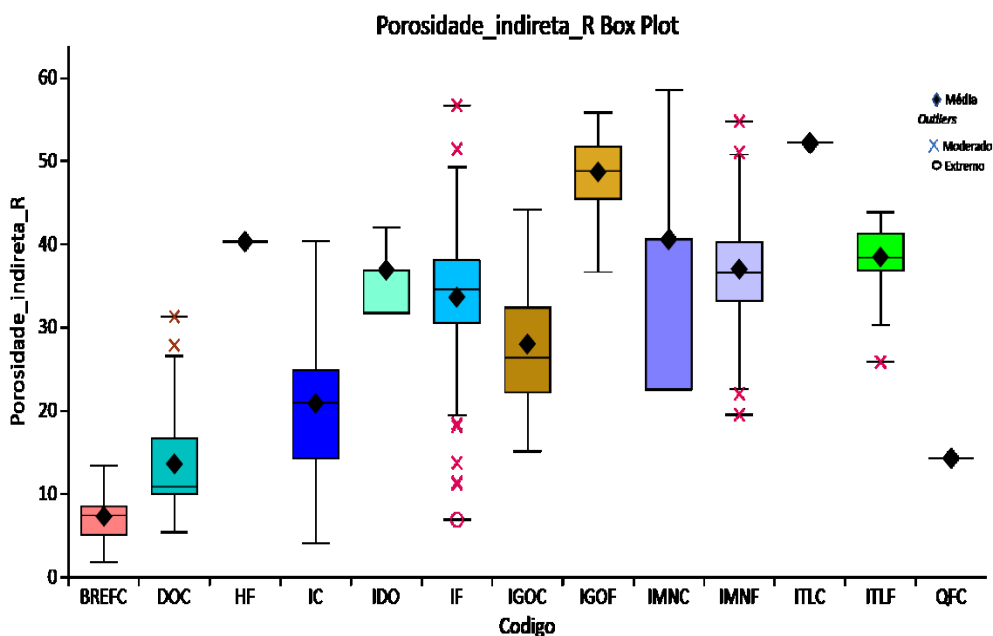


Figura 4.93 – Gráfico em caixa para os valores de porosidade indireta

Analisando-se a porosidade de acordo com profundidade (figura 4.94) destaca-se o comportamento distinto de acordo com os furos. No furo ABO-FD00069 existe uma oscilação da porosidade, já no furo ABO-FD00068 a porosidade parte de valores baixos da brecha e apresenta um acréscimo contínuo sentido superfície e o ABO-FD00067 possui um comportamento misto entre os dois tipos com oscilações da porosidade de 50m a 300m e acréscimo gradacional de 0 a 50m. Existe um forte condicionamento litológico no perfil para os três furos.

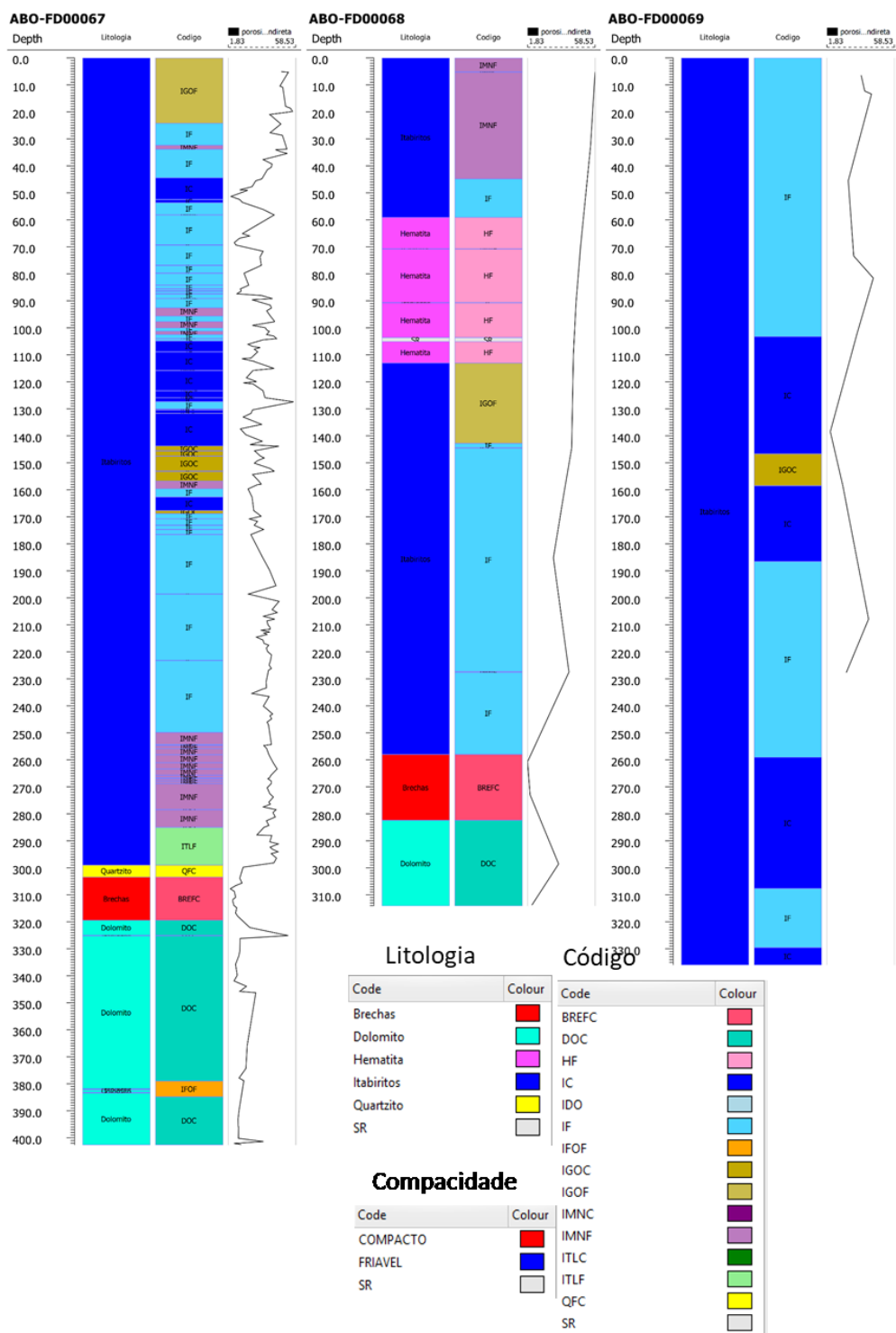


Figura 4.94 – Comportamento da porosidade de acordo com a profundidade

A porosidade indireta possui correlação inversa com a densidade prévia ($r=-0,83$), a densidade seca ($r=-0,86$) e ao fracionamento granulométrico g_1 ($r = -0,78$) e correlação direta com o percentual de passante em $-6,3\text{mm}$ (g_2) com $r=+0,78$. Curiosamente a

porosidade possui correlação muito baixa com a densidade dos grãos ($r = 0,20$).

Os dados de correlação mostram que amostras de elevada densidade seca ou prévia devem apresentar baixos valores de porosidade indicando que este é o principal parâmetro para o controle da densidade no depósito. Considerando o modelo evolutivo de porosidade amostras da zona não alterada, mesmo com baixos teores de ferro, devem possuir valores de densidade mais elevadas do que as amostras de topo com enriquecimento em ferro

A saturação (Sat em %) representa o quanto dos poros estão preenchidos por água. Considerando os ensaios realizados a saturação pode ser obtida através da relação entre a densidade prévia (ρ_{prev} em g/cm^3), a umidade (u em %) e porosidade indireta (ϕ_{ind} em %) conforme a equação a seguir:

$$Sat = \frac{\rho_{prev} * u}{\phi_{ind}} * 100 \quad (4.10)$$

Nos ensaios se mediu a umidade situacional e da mesma forma determinou a saturação situacional relativa ao período do ensaio.

Quatro amostras apresentaram a saturação superior 100% indicando um erro em alguma das três variáveis. As amostras com erro foram formadas por duas amostras de Itabirito silicoso friável (IF), uma amostra de itabirito silicoso compacto (IC) e uma de dolomito compacto.(DOC). Para uma amostra de IF o erro foi grosseiro em alguma das medidas chegando ao valor de 193,40%. Os valores das amostras descartadas foram de 193,40% (IF), 163,05%(DOC), 105,95% (IF), 102,99% (IC). Estas amostras tiveram todos os resultados desconsiderados com o intuito de não comprometer qualquer analogia futura a partir deste ponto. A população reduz de 244 amostra para 240 no total, uma redução de 1,64%.

A saturação situacional oscilou de 0,04% a 89,14% com média de 14,54% as amostras apresentaram uma dispersão considerável ficando o desvio padrão de 17,69% o que representa um coeficiente de variação de 1,22. O padrão do histograma é um log normal (figura 4.95)

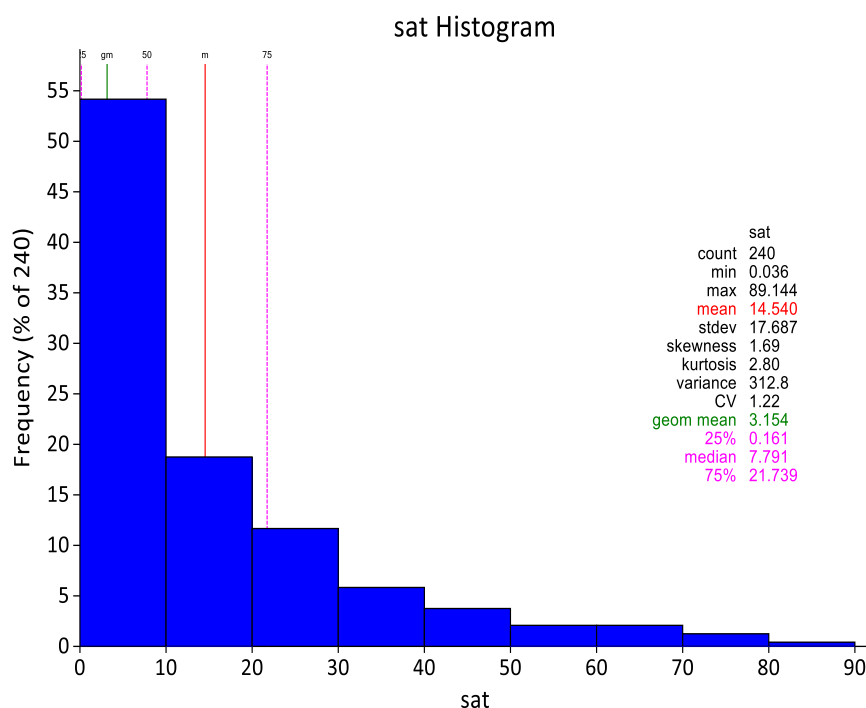


Figura 4.95 – Histograma de frequência da saturação nas amostras.

Separando as amostras em função da compacidade não se observa variação em relação a saturação os valores ficam entre 12,92% para as amostras de friáveis e de 16,89% para as amostras compactas. Quando se realiza a separação de com os contaminantes as amostras com carbonato possuem a saturação de 26,68%, seguida pelas amostras com goethita (22,55%), manganês (16,05%), sílica (11,61%) e por último magnésio (5,92%). Tal fato pode estar relacionada a tendência dos carbonatos ao se alterarem gerarem “ductos”, permitindo uma melhor conectividade entre os poros e melhor capacidade de armazenamento de água.

De acordo com a codificação, as maiores médias foram observadas nos itabiritos goethíticos friáveis (IGOF) com média de 35,84%, seguido pelo dolomito compacto (DOC) com média de 27,66%, itabiritos manganésífero friável (IMNF) de 15,72%, itabirito silicoso compacto (IC) com média de 14,36%, itabirito goethítico compacto (IGOC) de 14,01%, brecha (BREFC) com média de 10,85%, itabirito silicoso friável (IF)

de 10,61% e por último itabirito talquífero com média de 3,49%. Não se considerou os valores para materiais com poucas amostras (< 5) entretanto as mesmas são apresentadas nas figuras e nas tabelas para fins de comparação. A figura 4.96 apresenta os gráficos em caixa separado pelas codificações e tabela IV.14 a estatística de saturação das amostras.

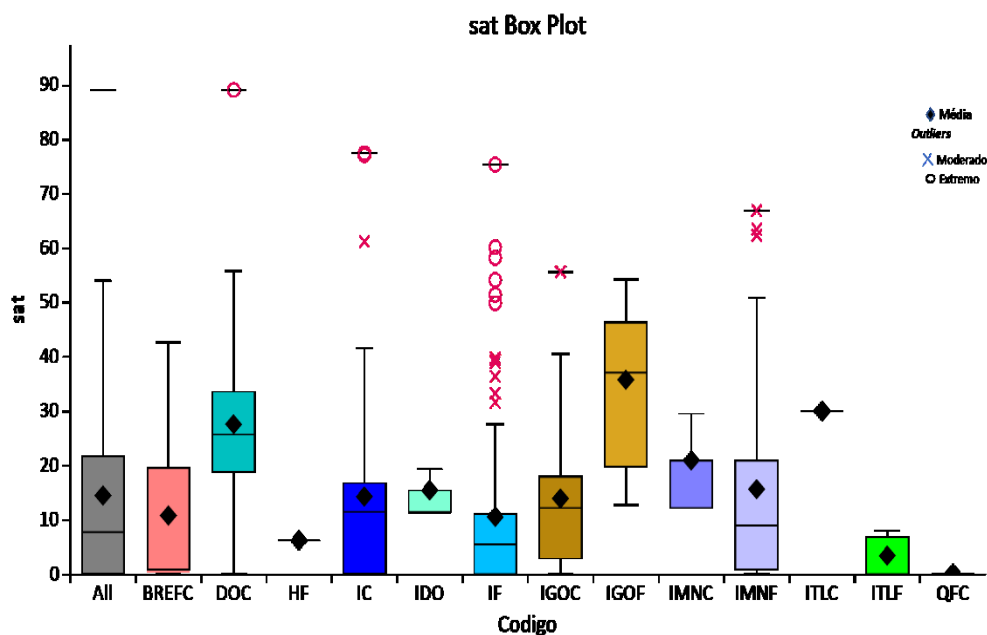


Figura 4.96 – Gráfico em caixa para os valores de saturação (%)

A saturação situacional não possui correlação com nenhum parâmetro. Não apresenta um comportamento regular e existe uma oscilação dos valores quando se separa os furos de acordo com a profundidade. (Figura 4.97)

Os valores medidos representam a situação da saturação das amostras durante o ensaio, apesar de não representar a situação do depósito a grande a dispersão das medidas em relação aos litotipos e a ausência de qualquer correlação com outros parâmetros chamam a atenção em um primeiro momento. Deve-se ressaltar que a umidade e saturação somente seriam representativas para quaisquer conclusões referentes ao depósito se fossem analisadas imediatamente após a perfuração.

Tabela IV.14 Saturação separada por Litologia

Código	Amostras	Min	Média	Max	Desvio Padrão	CV	25%	50%	75%
IGOF	09	12,83	35,84	54,30	14,52	0,40	19,91	37,13	46,34
ITLC	01	30,10	30,10	30,10	0,00	0,00	30,10	30,10	30,10
DOC	23	0,26	27,66	89,14	19,04	0,69	18,85	25,77	33,63
IMNC	02	12,28	20,94	29,60	12,24	0,58	12,28	12,28	20,94
IMNF	29	0,05	15,72	66,95	19,07	1,21	0,91	9,05	20,92
IDO	02	11,49	15,45	19,42	5,60	0,36	11,49	11,49	15,45
IC	43	0,08	14,36	77,55	18,49	1,29	0,22	11,54	16,80
IGOC	14	0,04	14,01	55,70	14,15	1,01	2,93	12,28	18,00
BREFC	15	0,22	10,85	42,65	14,35	1,32	0,41	0,91	19,56
IF	90	0,05	10,61	75,44	16,17	1,52	0,08	5,61	11,12
HF	01	6,26	6,26	6,26	0,00	0,00	6,26	6,26	6,26
ITLF	10	0,04	3,49	7,96	3,70	1,06	0,04	0,08	6,86
QFC	01	0,17	0,17	0,17	0,00	0,00	0,17	0,17	0,17
Total	240	0,04	14,54	89,14	17,69	1,22	0,16	7,79	21,74

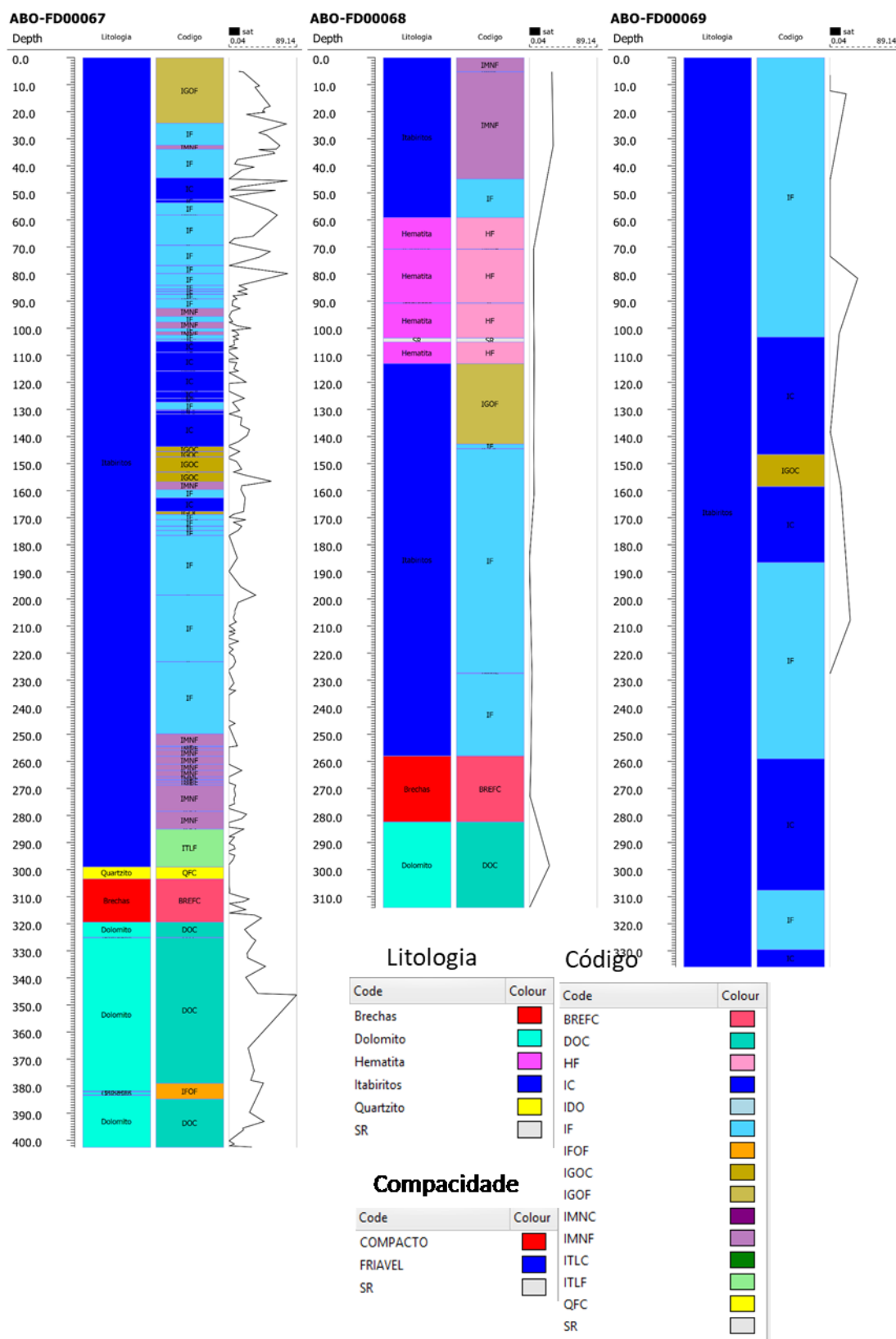


Figura 4.97 – Comportamento da saturação em profundidade

4.3 A metodologia desenvolvida por Motta *et al.* (2016) e a comparação com os dados medidos

4.3.1 Análise entre a densidade mineral por cálculo normativo e porosidade indireta por DMNA com os resultados de ensaio de campo

Aplicou-se o cálculo normativo desenvolvido por Ribeiro (2003) e modificado por Motta *et al.* (2016) nos dados químicos das amostras. A aplicação seu deu através de *script* desenvolvido pelo especialista em automação Paulo Ernesto Nunes (Nunes, 2019). A perda ao fogo foi corrigida pelos teores de enxofre e pelo conteúdo de FeO.

Como o cálculo normativo não foi desenvolvido para materiais com contaminações de carbonatos ou rochas carbonáticas, os dolomitos e os itabiritos dolomíticos foram desconsiderados. As demais amostras são contempladas pela mineralogia do cálculo normativo por isso elas foram consideradas. O total de amostras foi reduzido de 240 amostras para 214 amostras.

Um dos parâmetros de controle do cálculo mineralógico normativo e a soma dos percentuais mineralógicos. A soma dos percentuais ficou entre 97,98% a 157,10% com média de 100,16%, 99% da população possui fechamento abaixo de 104,3%.(Figura 4.98)

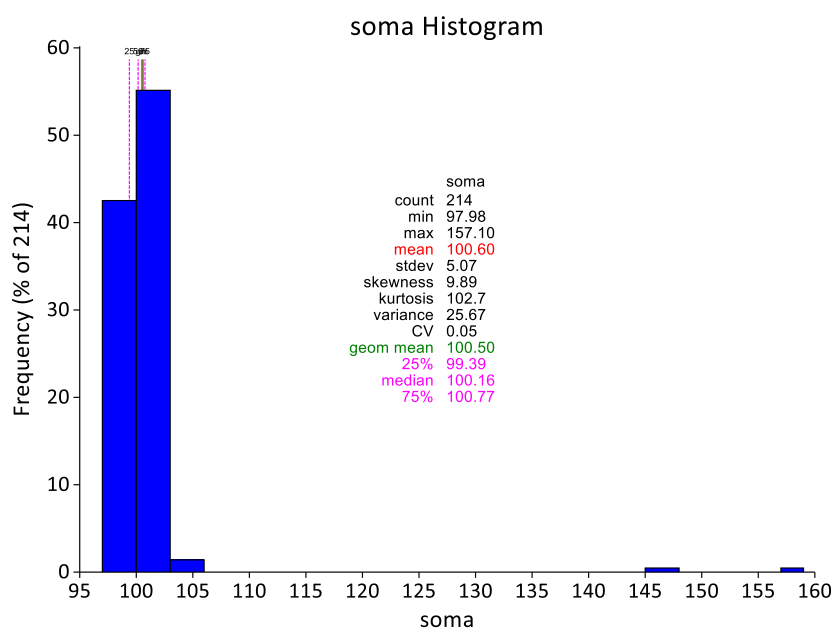


Figura 4.98 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação

Não existe um valor que defina até quanto esse fechamento seria representativo, neste caso não considerou as amostras representativas dos extremos do histograma sendo aceito amostras com variação em relação à média $100\% \pm 2,75\%$, representando um range de 97,25% a 102,75%. Nestas condições 06 amostras não passam na validação. São amostras formadas por dois itabiritos manganésífero friável (102,82% e 145,60%), uma de itabirito manganésífero compacto (157,10%) e três de itabirito talquífero friável (103,23%, 103,95%, 104,38%). As amostras de fechamento mineralógico abaixo do definido como aceitável apresentam valores elevados de manganês e talco. O número de amostras não conformes é baixo representando 2,79% da população. A população amostral passa de 214 para 208 amostras. A figura abaixo mostra o histograma com a soma dos percentuais minerais após a validação

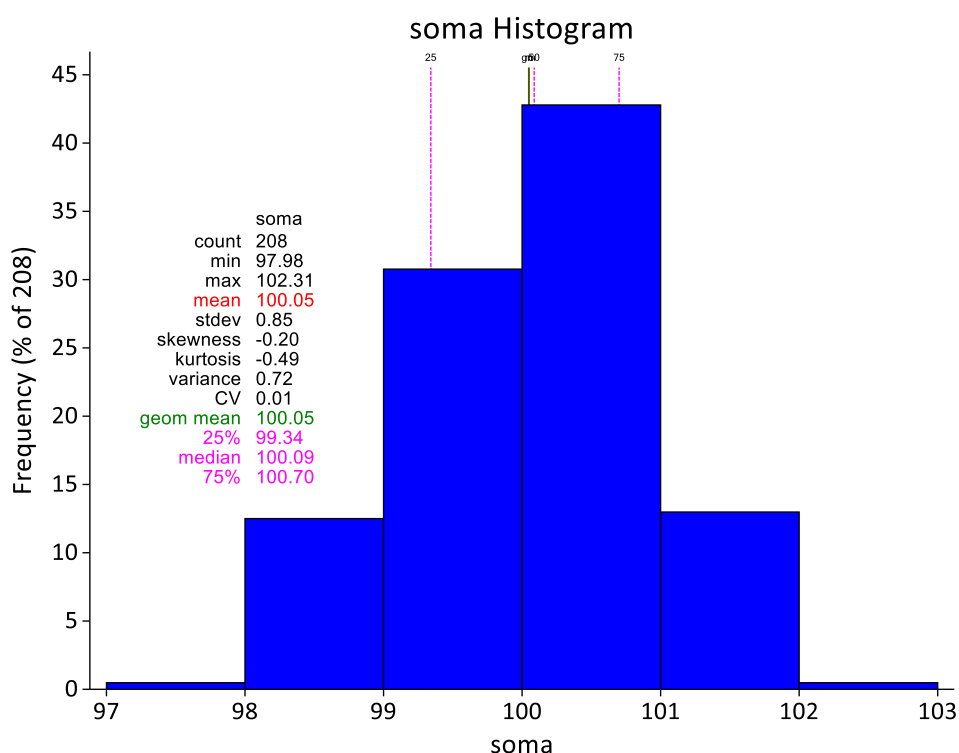


Figura 4.99 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação

As médias das composições mineralógicas separadas por codificação são apresentadas na

tabela IV.15.

Nota-se que quartzo, hematita e goethita são três minerais que se destacam formando entorno de 90% de quase todas as codificações. O quartzo é um dos três principais constituintes em todas as litologias, seu maior valor é presente no QFC. Goethita encontra-se majoritariamente em quase todas as litologias, com exceção das BREFC, ITLC e QFC. Hematita não é um dos três principais constituintes apenas nas amostras de ITLC, ITLF e QFC.

Um detalhe que chamou a atenção foi a ausência de gibbsita nas amostras, apesar de visualizada nas imagens de MEV, sendo mais comum que a presença de caulinita. O motivo deste desvio pode estar relacionado ao fato do cálculo normativo não considerar a coexistência de gibbsita e quartzo. Na metodologia do CNM a sílica e alumina quando em coexistência se convertem em caulinita e o excesso de hidroxila em goethita. O conteúdo de talco presente nas amostras de ITLC e ITLF merece destaque chegando a valores médios de 16,39% no ITLF e de 21,23% na amostra de ITLC coerente com o sugerindo no item 4.2.1.

**Tabela IV.15 Media (%) das composição mineralógica estimada por cálculo normativo
Saturação separada por Litologia**

Código	Amostras	Ap	Wav	CaO	Gib	Tal	Qz	MnO2	Mag	Go	He	FM
BREFC	14	0,29	0,12	2,13	0,00	0,74	50,32	0,21	3,80	1,04	40,83	99,48
HF	01	0,03	0,42	0,22	0,00	0,31	10,59	0,19	1,06	28,64	57,80	99,28
IC	43	0,04	0,07	0,38	0,00	0,31	50,04	0,07	3,02	5,89	40,50	100,33
IF	90	0,04	0,27	1,58	0,00	0,32	45,64	0,16	2,09	9,22	40,72	100,05
IGOC	14	0,03	0,14	0,29	0,00	0,31	46,91	0,14	2,48	19,09	31,15	100,55
IGOF	09	0,04	1,54	9,07	0,00	0,32	10,72	0,39	0,69	33,30	43,18	99,25
IMNC	01	0,02	0,03	0,22	0,00	0,31	47,31	0,73	0,74	3,71	46,25	99,33
IMNF	27	0,08	0,49	3,10	0,00	0,44	43,84	1,18	0,53	19,76	30,51	99,92
ITLC	01	2,27	0,17	21,23	0,00	24,71	24,12	2,28	0,67	15,41	8,07	98,94
ITLF	07	0,74	0,75	4,27	0,00	16,39	57,06	0,88	0,65	15,54	4,08	100,36
QFC	01	0,25	0,16	2,89	0,00	3,42	88,25	0,05	3,60	2,04	0,12	100,78
Total Geral	208	0,10	0,31	1,98	0,00	1,04	45,53	0,32	2,10	11,33	37,34	100,05

Ap = apatita, Wav = Wavellita, CaO = Caulinita, Gib = Gibbsita, Tal = Talco, Qz = Quartzo, Mag= Magnetita, Go= Goethita, He =

Hematita, FM = Fechamento mineralógico

Como não se efetuou quantificação mineralógica comparou-se a densidade mineralógica normativa com aquela obtida por picnometria através da regressão com os dados de picnometria a gás. O coeficiente de Pearson foi de 0,97% indicando elevada correlação entre os dados. (Figura 4.100)

A diferença entre as médias dos dois métodos foi de $0,03\text{g/cm}^3$ o que representa uma variação percentual em relação à média dos dados por picnometria de 0,77%. A dispersão da diferença entre os dois métodos foi de $-0,3\text{ g/cm}^3$ a $+0,2\text{g/cm}^3$, representando uma diferença relativa de -9,47% a +4,74%. (Figura 4.101)

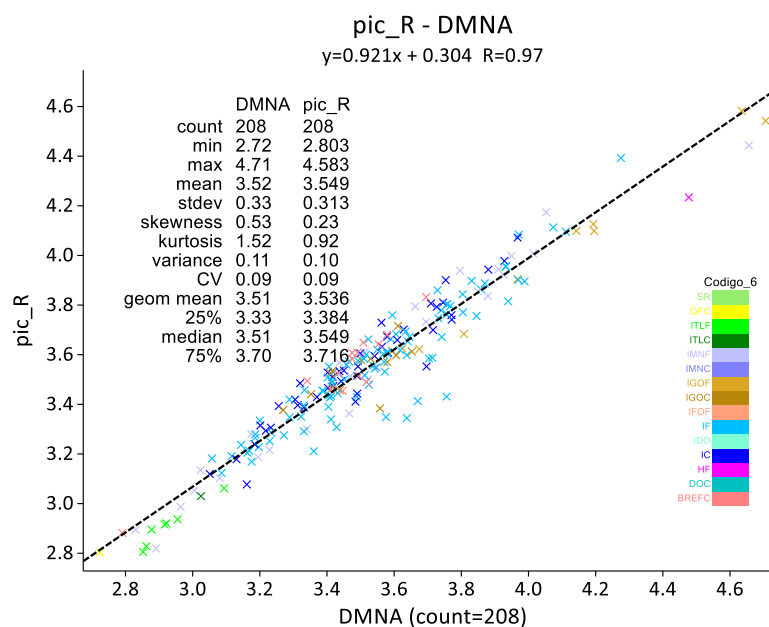


Figura 4.100 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação

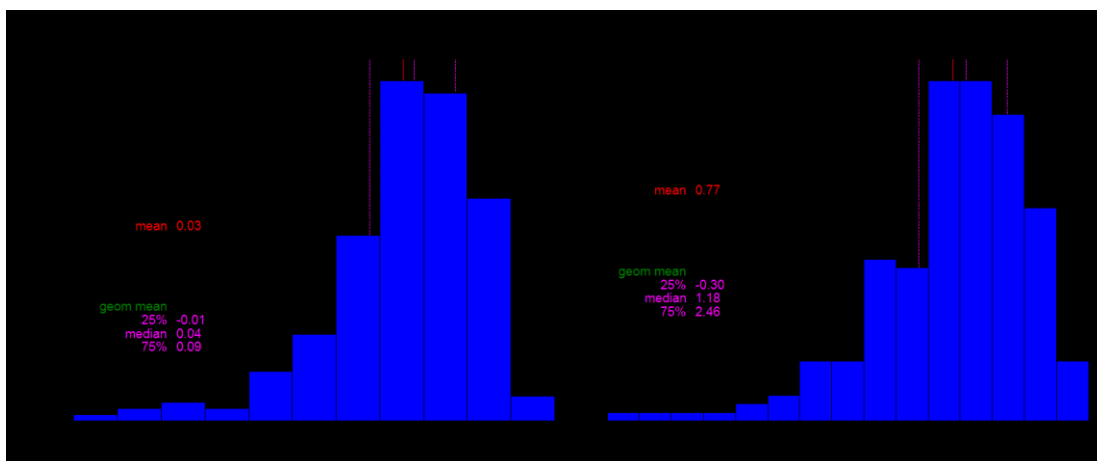


Figura 4.101 – Histograma do somatório dos percentuais mineralógicos na imagem de topo tem-se o fechamento antes da validação e na imagem inferior o fechamento após a validação

Estratificando-se as amostras por codificação verifica-se uma leve tendência do cálculo normativo subestimar as amostra de BREFC, IC e superestimar IGOF. As duas metodologias separadas por codificação são apresentadas na figura a seguir.

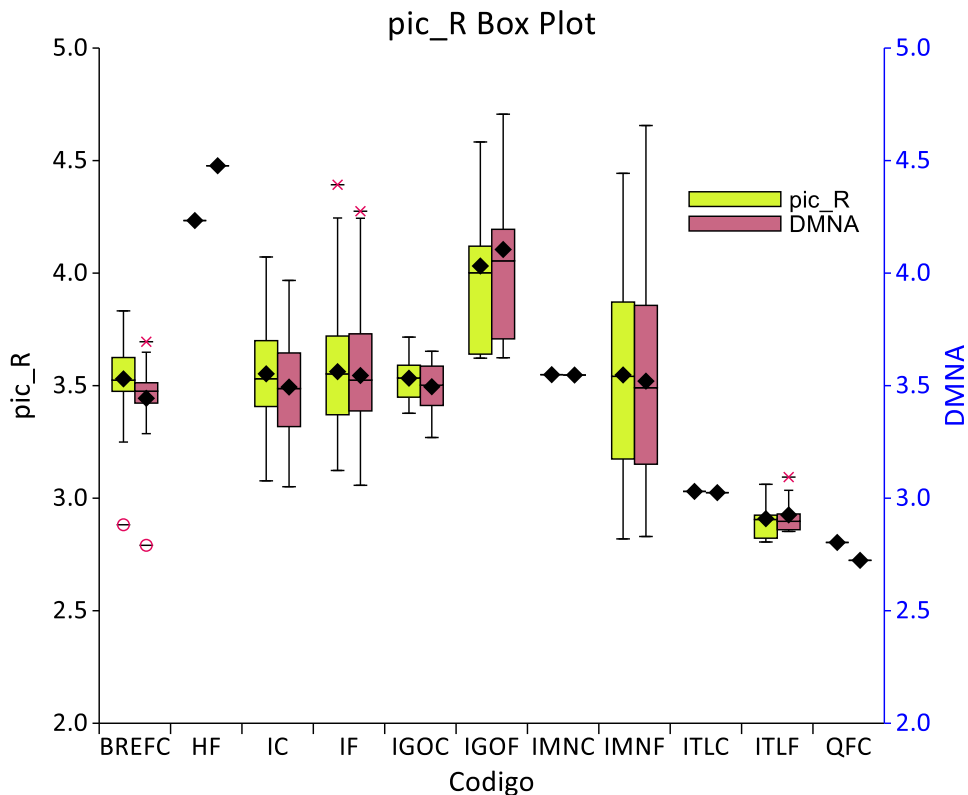


Figura 4.102 – Diagrama de caixa comparando a metodologia de DMNA com a densidade mineral obtida por picnometria através de regressão (Pic_R).

A porosidade indireta foi obtida considerando a DMNA e os valores de densidade seca medidas. Os valores obtidos foram comparados com os dados medidos de picnometria indireta. A correlação entre os dados indicou um $r=0,99$ mostrando elevada correlação entre os dados. A diferença absoluta entre as médias foi de 0,657% e a diferença relativa ao dado medido de 2,17%. (Figura 4.103)

Apesar das diferenças absolutas e relativas das médias da porosidade entre os dois métodos (DMNA e Picnometria) serem baixas, constata-se a existência de uma dispersão nos dados com valores de diferença relativa atingido valores de -62,67% a 55,87%. (Figura 4.104). Os maiores desvios estão relacionados a amostras de baixa porosidade (<10%). (Figura 4.105)

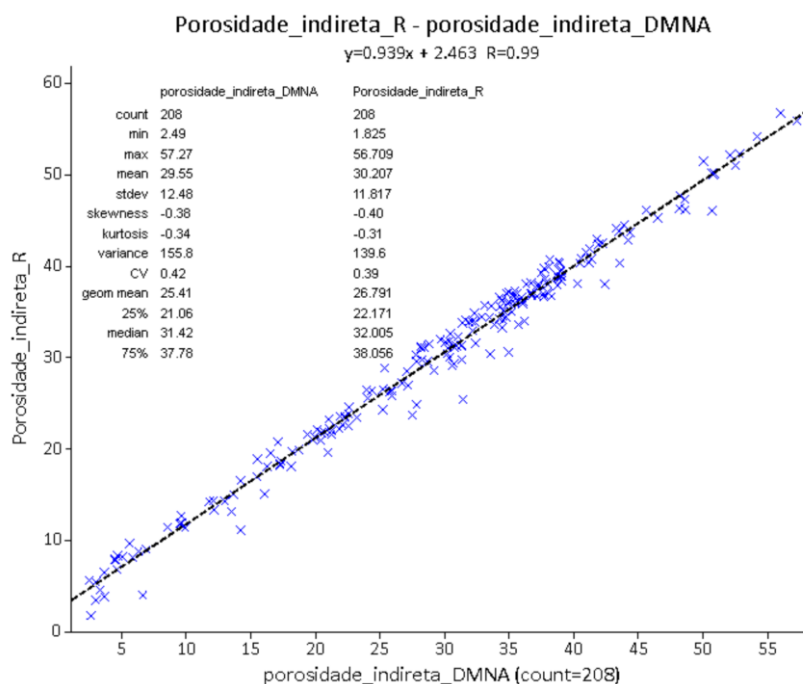


Figura 4.103 – Gráfico de dispersão entre a porosidade indireta determinada por DMNA e através da porosidade indireta obtida por regressão (medida)

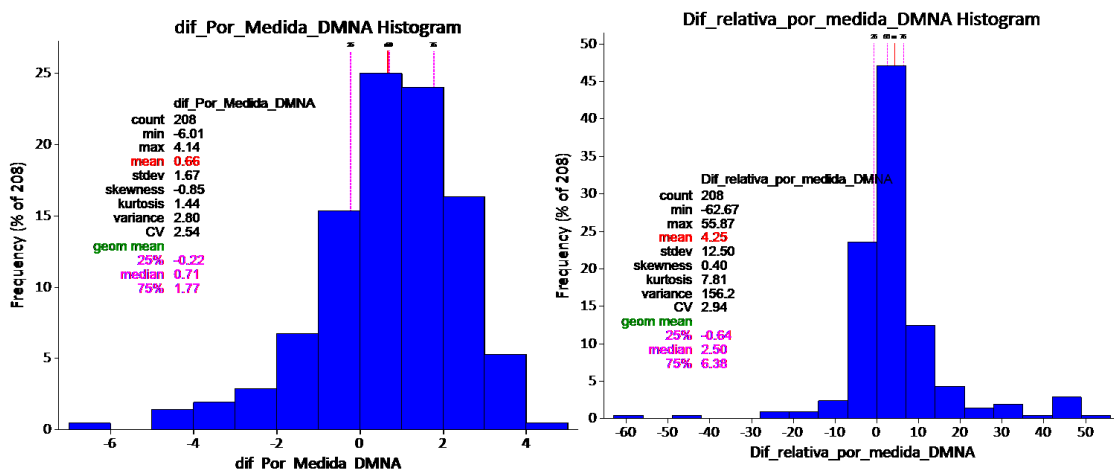


Figura 4.104 – Histogramas de distribuição dos erros em relação as porosidades medidas e através do DMNA

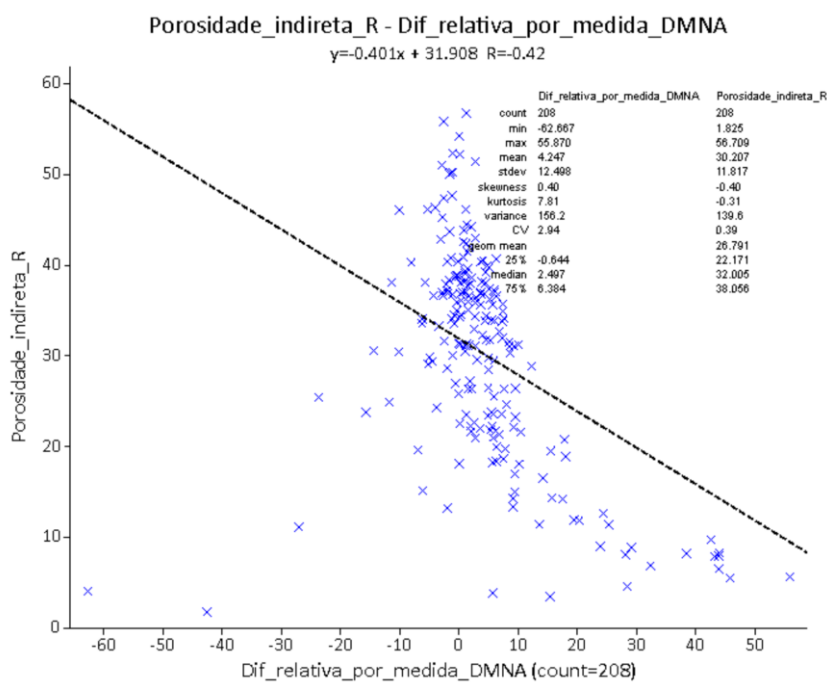


Figura 4.105 – Gráfico de dispersão entre as diferenças relativas da porosidade por picnometria via regressão com DMNA versus a porosidade indireta

Estratificando a análise por codificação observa-se que as maiores diferenças entre as duas técnicas foram constatadas nas BREC, seguido pelos IC e por IMNF. Para as outras codificações existe uma coerência entre as medidas. (Figura 4.106)

Considerando que existem erros relacionados a própria medida da picnometria além daqueles associados a aplicação da regressão entre os dados de picnometria x picnometria a hélio pode-se aceitar que as variações entre as duas metodologias são aceitáveis e não desabonam o método de determinação de DMNA.

A própria revisão da metodologia proposta inicialmente para esta dissertação é questionável uma vez que os dados mostraram que a mesma foi adequada para 97% das amostras. O método desenvolvido por Ribeiro (2003) já possui mais de 15 anos de aplicação e não se encontrou justificava plausível em comparação com os dados medidos que justificasse modificação no cálculo normativo.

Existe excelente correlação entre dados medidos de porosidade indireta com a porosidade indireta obtida pelo DMNA. Todavia foi constatada a tendência de dispersão para amostras de baixa porosidade (<10%). Nota-se que para este caso que diferenças na densidade mineral podem impactar consideravelmente a medida de porosidade. Apesar da variação não se pode afirmar que o erro esteja relacionado ao DMNA ou a picnômetro uma vez que as duas técnicas podem ter erros associados.

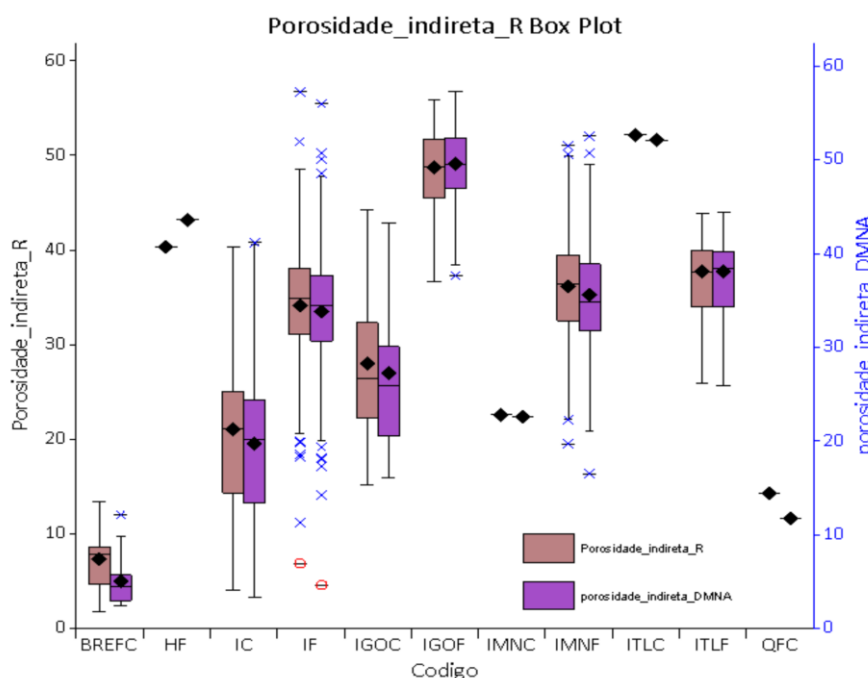


Figura 4.106 – Diagrama de caixa comparando as porosidades indiretas obtidas pelas duas metodologias (Pic_R x DMNA) estratificados por codificação.

4.3.2 Análise comparativa entre os dados de densidade seca medida com a metodologia de Motta et al. 2016 e o impacto com inclusão de dados de perfilagem geofísica

Uma das minas citadas no trabalho de Motta et al. (2016) é a mina de Abóboras, esses autores consideram a equações 4.11 para materiais compactos e 4.12 para materiais friáveis .

$$dens_{secag1} = 0,958 * DMNA_{g1} - 0,1497 \quad (4.11)$$

$$dens_{secag2} = 0,6145 * DMNA_{g2} - 0,0585 \quad (4.12)$$

Onde,

$dens_{secag1}$ = densidade seca (g/cm^3) para retido em 6,3mm

$DMNA_{g1}$ = Densidade mineralógica absoluta (g/cm^3) para retido em 6,3mm

$dens_{secag2}$ = densidade seca (g/cm^3) para passante em 6,3mm

$DMNA_{g2}$ = Densidade mineralógica absoluta (g/cm^3) para passante em 6,3mm

Aplicou-se o script desenvolvido por Nunes (2019) para as faixas granuloquímicas determinado a DMNA para o retido em 6,3mm (G1) e para o passante em 6,3mm (G2) e a densidade seca foi calculada para cada uma das faixas conforme as equações a cima.

Com base nas regressões obteve-se a densidade seca total das amostras conforme equação abaixo.

$$dens_{secag1g2} = \frac{(g1 + g2)}{\left(\frac{g1}{dens_{secag1}} + \frac{g2}{dens_{secag2}}\right)} \quad (4.13)$$

Onde,

$Dens_{secag1g2}$ = densidade seca total da amostra (g/cm^3)

$g1$ = percentual do retido em 6,3mm

$g2$ = percentual do passante em 6,3mm

A densidade seca ($dens_{secag1g2}$) obtida pela metodologia de Motta et al. (2016) foi comparada com os dados de densidade seca medidos. (Figura 4.107). Os dados mostram um coeficiente de correlação de Pearson de 0,79, apesar do valor razoável a metodologia de Motta et al. (2016) tende a superestimar o valor da densidade seca, sendo visível em todos os parâmetros estatístico (mínimo, média, mediana, máximo, 1º e 3º quartis). Ocorre também a tendência de superestimar todos os valores de materiais friáveis, somente os materiais compactos de elevada densidade ($> 3,25 g/cm^3$) ocorre um subestimativa.

A diferença absoluta entre as médias foi de $0,128g/cm^3$ representando uma diferença relativa em relação aos dados medidos de 5,18%.

As diferenças entre as medidas de densidade seca com as estimadas pela metodologia de Motta et al. (2016) mostram diferenças absolutas em relação ao dado medido de até $-0,99g/cm^3$ e relativas de -61,88%. A assimetria dos histogramas mostra a tendência dos valores estimados por Motta et al. (2016) em superestimar a medida da densidade seca (figura 4.108).

A estratificação da população pelas codificações mostra que o único grupo que não possui a tendência de superestimativa da $dens_{secag1g2}$ está relacionada as brechas. Os Itabiritos friáveis apresentam boa aderência, entretanto para todos os demais agrupamentos a superestimativa ocorre (figura 4.109).

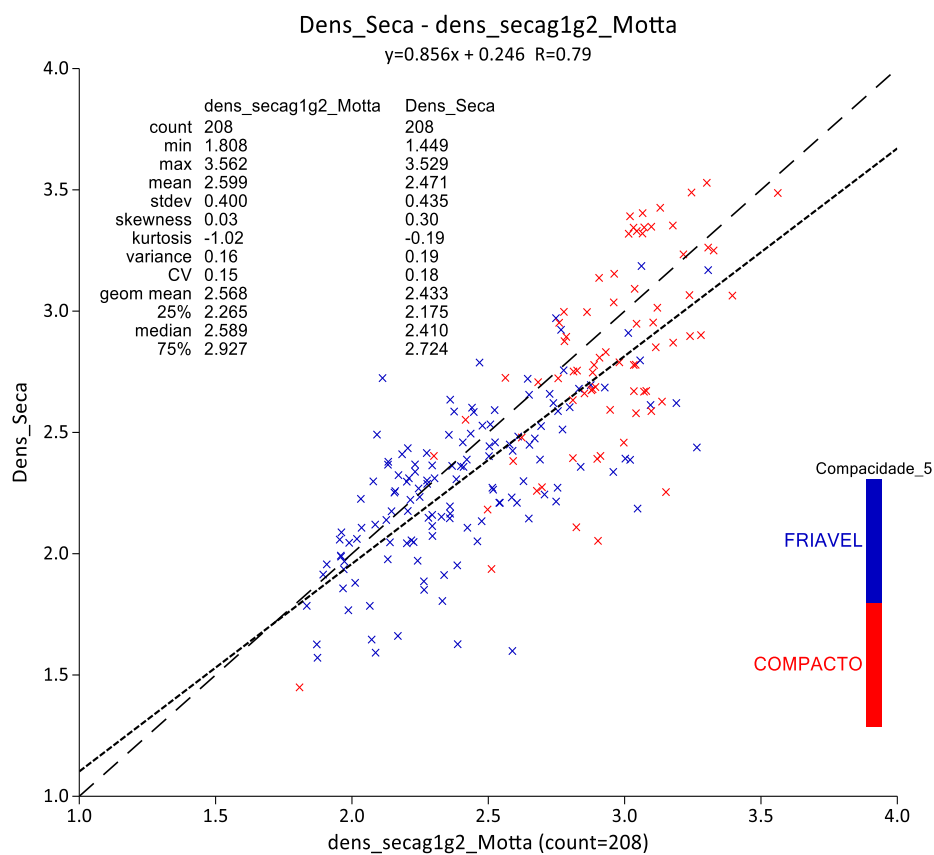


Figura 4.107 – Diagrama de caixa comparando densidade seca inferida pela metodologia de Motta et al. (2016) com a densidade seca medida.

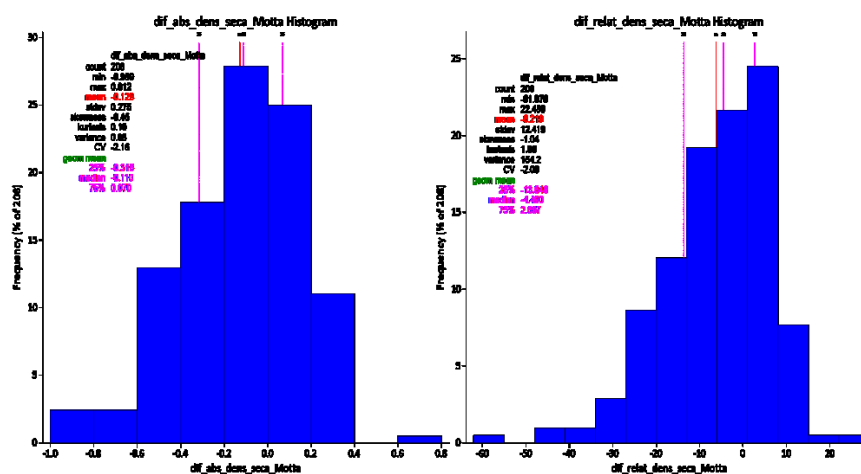


Figura 4.108 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade seca medida com a densidade seca inferida por Motta et al. (2016).

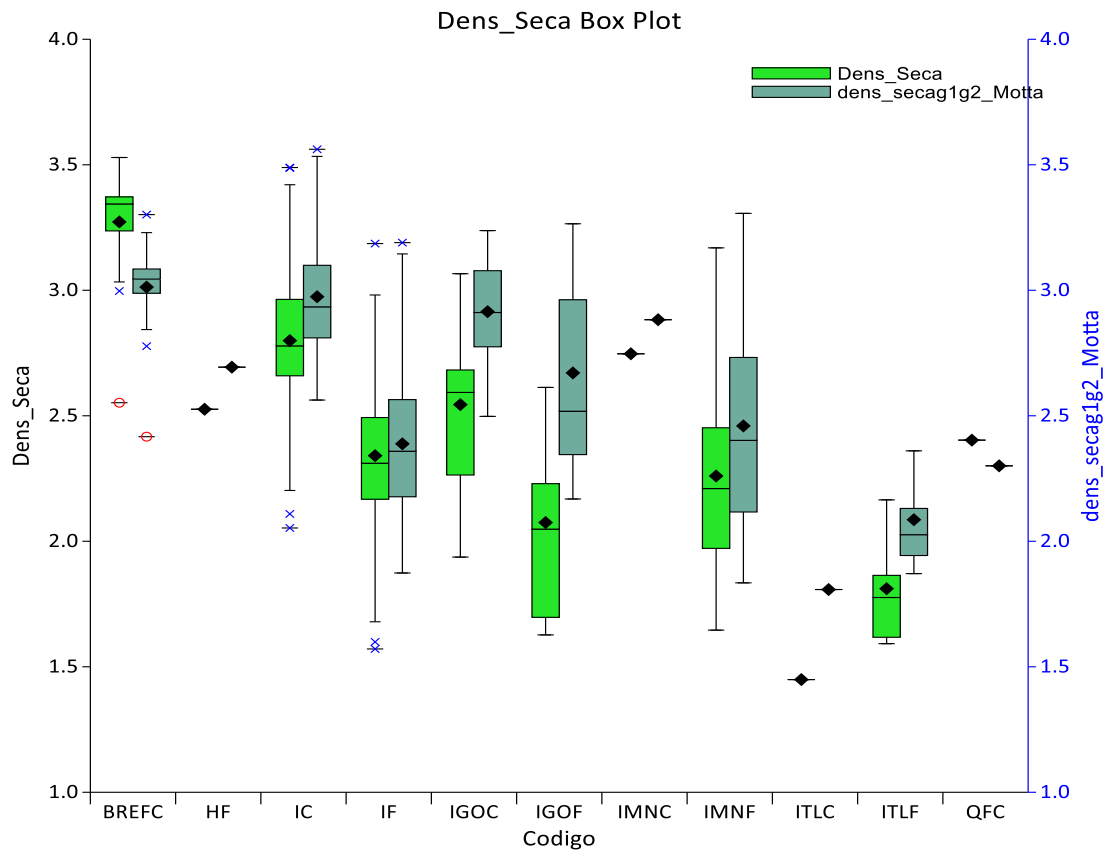


Figura 4.109 – Diagrama de caixa comparando a densidade seca medida com a densidade seca inferida separadas por código.

Comparando-se os dois tipos de leitura em função da profundidade é possível averiguar semelhanças entre as curvas entretanto observa-se a tendência de deslocamento em alguns setores normalmente associados aos tipos contaminados, conforme se observa na figura 4.110.

Santos et al. (2017) atualizaram as equações para a mina de Abóboras através da inclusão de 213 amostras obtidas por perfilagem geofísica gama-gama e redefiniram as equações 4.11 para materiais compactos e 4.12 para materiais friáveis para as equações 4.13 (compactos) e 4.14 (friáveis):

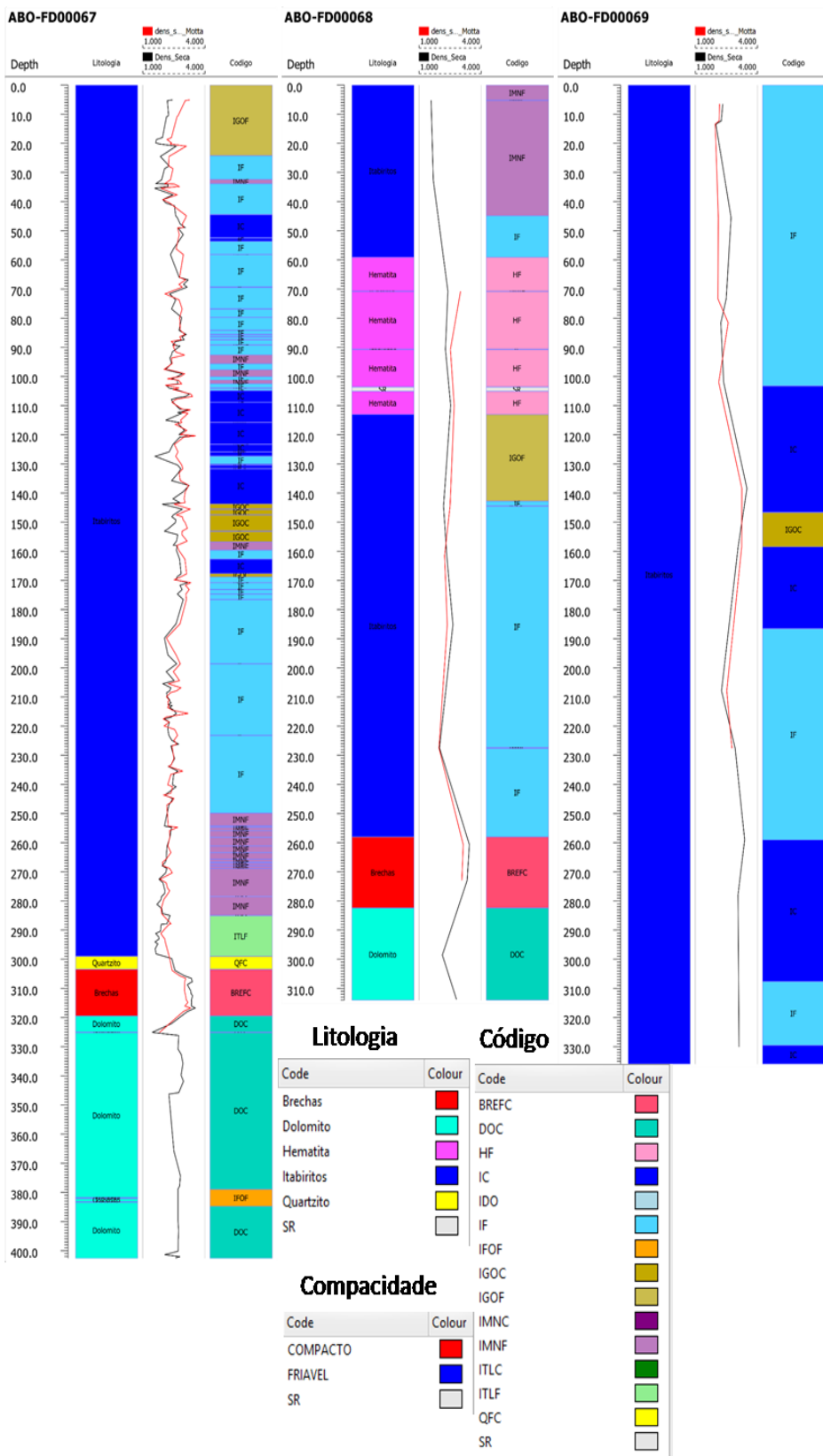


Figura 4.110 – Densidade seca medida e inferida separadas por furo e distribuição de acordo com a profundidade

$$\mathbf{dens_{secag1} = 0,9308 * DMNA_{g1} - 0,084} \quad (4.13)$$

$$\mathbf{dens_{secag2} = 0,3115 * DMNA_{g2} + 1,4534} \quad (4.14)$$

A densidade seca ($dens_{secag1g2}$) obtida pelas novas equações propostas por Santos et al. (2017) geraram um coeficiente de correlação Pearson de 0,75 com os dados de densidade seca sem correção. As novas equações ocasionam um descolamento em relação aos dados medidos com o aumento na superestimativa. A diferença absoluta entre as médias anteriormente de $0,128 \text{ g/cm}^3$ foi aumentada com a nova equação para $0,38\text{g/cm}^3$ representando uma diferença relativa em relação aos dados medidos de 15,38%, anteriormente era de 5,18%. (Figura 4.111)

As diferenças entre as medidas de densidade seca com as estimadas pela nova equação proposta por Santos et al. (2017) passam a apresentar diferenças absolutas em relação ao dado medido de até $-1,4\text{g/cm}^3$ e relativas de -80%. As assimetrias nos histogramas mostram ampliação na tendência de superestimava em relação a densidade seca medida (Figura 4.112).

As estratificações da população pelas codificações evidenciam que o único grupo que não possui a tendência de superestimativa da $dens_{secag1g2}$ está relacionada as brechas. Para todos os demais agrupamentos a superestimativa se amplifica (Figura 4.113).

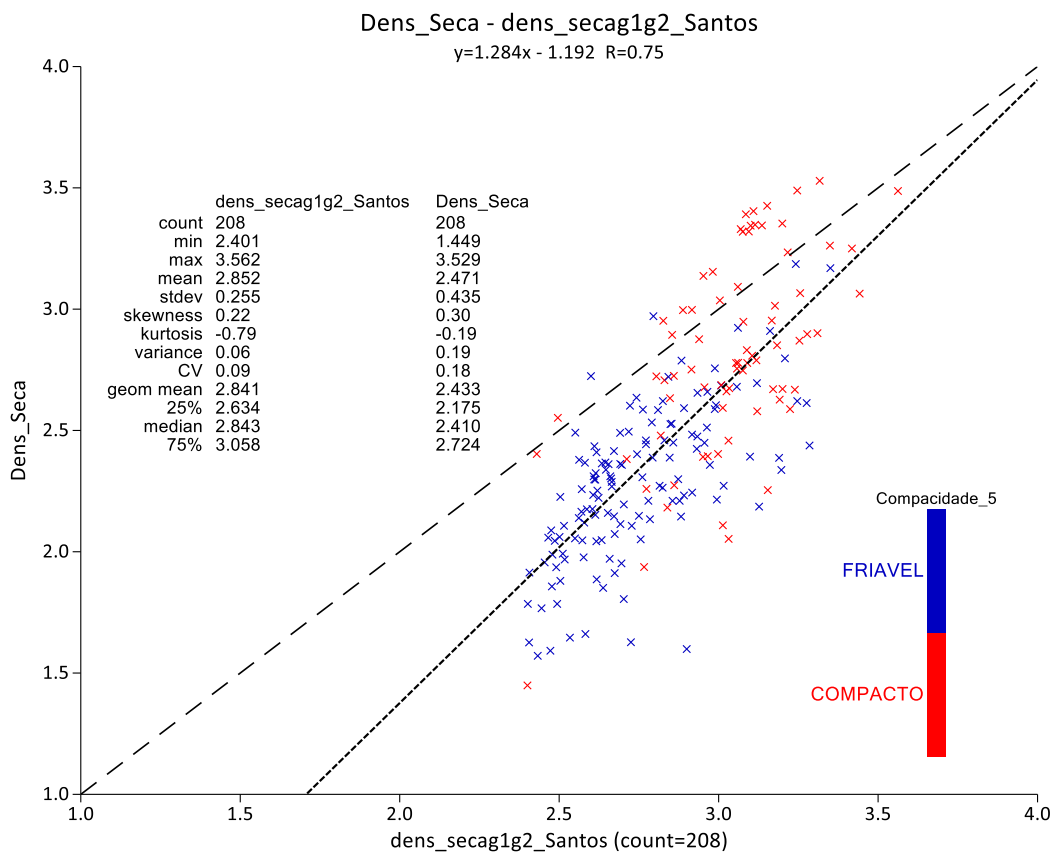


Figura 4.111 – Diagrama de caixa comparando densidade seca inferida pelas equações de Santos et al. (2017) com a densidade seca medida.

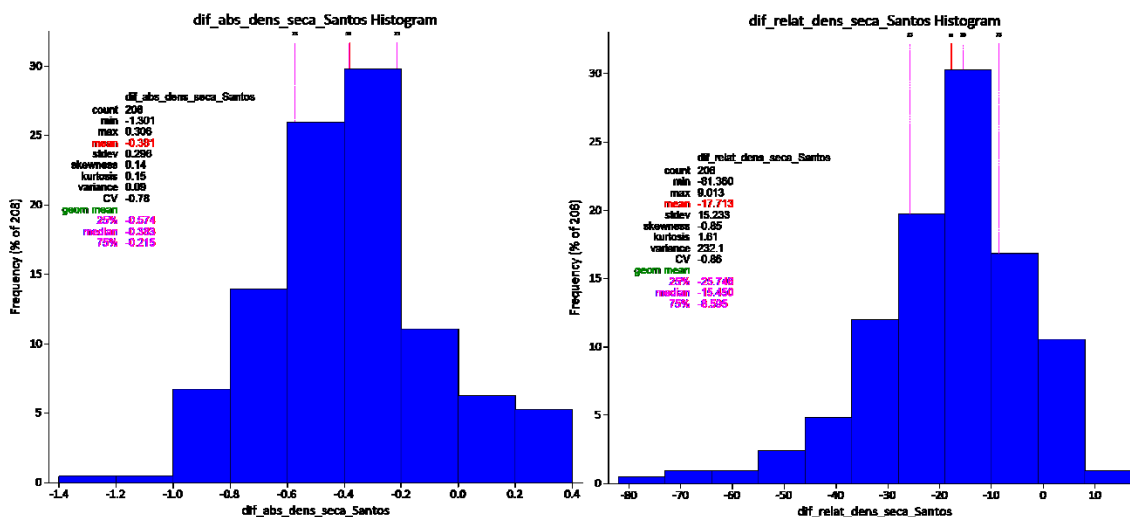


Figura 4.112 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade seca medida com a densidade seca inferida por Santos et al. (2017).

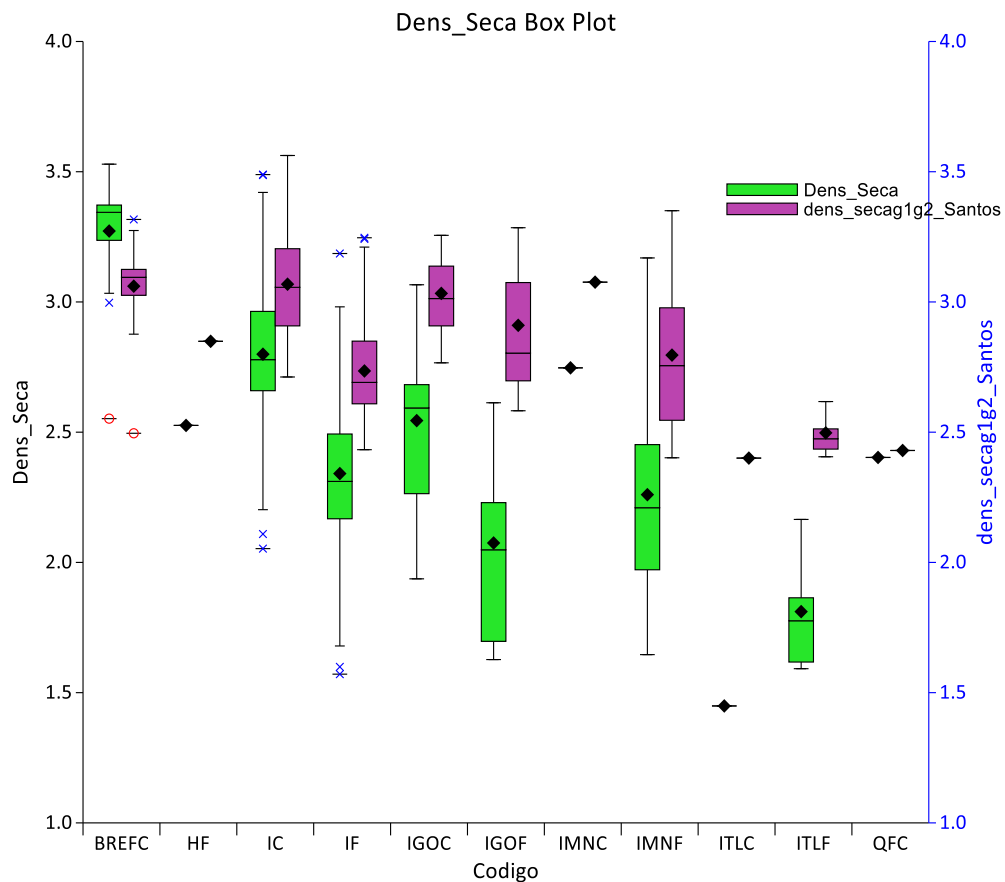


Figura 4.113 – Diagrama de caixa comparando a densidade seca medida com a densidade seca inferida (Santos et al. 2017) separadas por código.

Comparando os dois tipos de medidas em função da profundidade separados por furo fica nítido a tendência de deslocamento conforme se observa na figura 4.114.

Foi levantada a hipótese de que tal deslocamento poderia estar relacionado ao fato dos testes de densidade terem sido realizados em testemunhos de sondagem diamantada após a remoção das amostras em região confinada. Durante a manobra até a superfície essas amostras poderiam apresentar expansão volumétrica gerando um aumento no volume e como consequência um subestimativa do valor de densidade. Enquanto as densidades obtidas por dados geofísicos representariam a densidade *in situ* sobre condições de confinamento

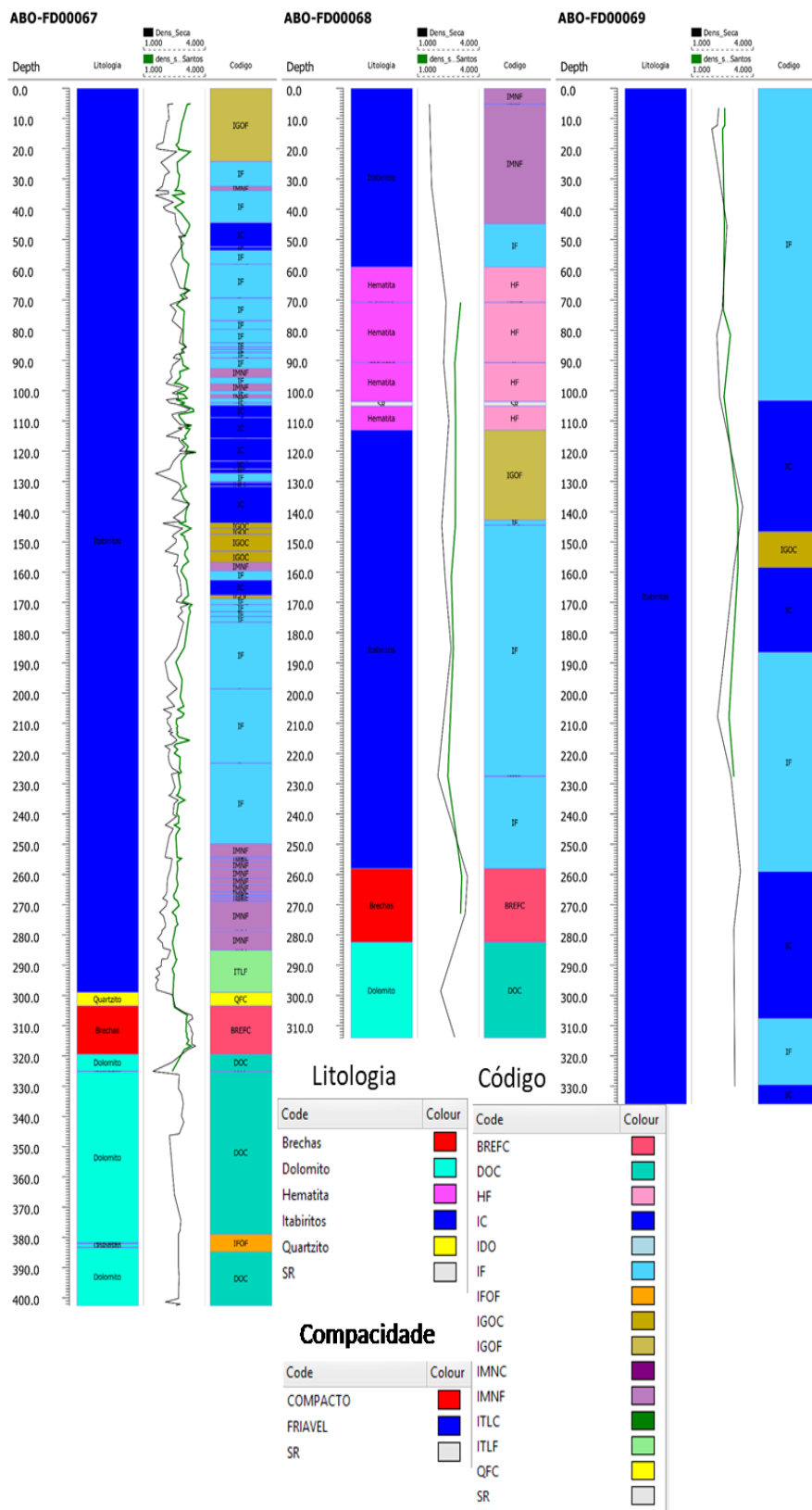


Figura 4.114 – Densidade seca medida e inferida (Santos et al. 2017) separadas por furo e distribuição de acordo com a profundidade

De acordo com Jaeger et al. (2009) a deformação volumétrica a qual uma rocha estaria submetida pode ser determinada considerando a tensão vertical de acordo com a equação:

$$\varepsilon_v = \frac{(1 - 2\nu)\sigma_1}{E} \quad (4.15)$$

Onde,

ε_v = deformação volumétrica (admissional).

ν = coeficiente de poisson (admissional)

E = modulo de Young (kPa)

σ_1 = tensão vertical (kPa)

Por exemplo um valor de 0,05 indica que a rocha apresentou uma deformação do volume original de 0,05 ou equivale a dizer em uma mudança de 5%.

Para a determinação da tensão vertical se considerou a tensão litostática a qual a amostra estaria submetida de acordo com a sua profundidade. A tensão vertical foi obtida como (Jaeger et al., 2009):

$$\sigma_1(z) = g \int_0^z \rho(z) dz \quad (4.16)$$

Onde

ρ = densidade natural (t/m³)

g = aceleração da gravidade

z = profundidade

A tensão vertical para cada ponto foi determinada separada por furo. Para a densidade natural foi considerada a densidade natural máxima, i.e., aquela relativa a densidade seca mais a massa de todos os poros saturada por água (saturação de 100%). As densidades

dos intervalos não medidos foram aceitas como equivalente à média do intervalo superior e inferior amostrados. Os valores obtidos são apresentados na figura abaixo

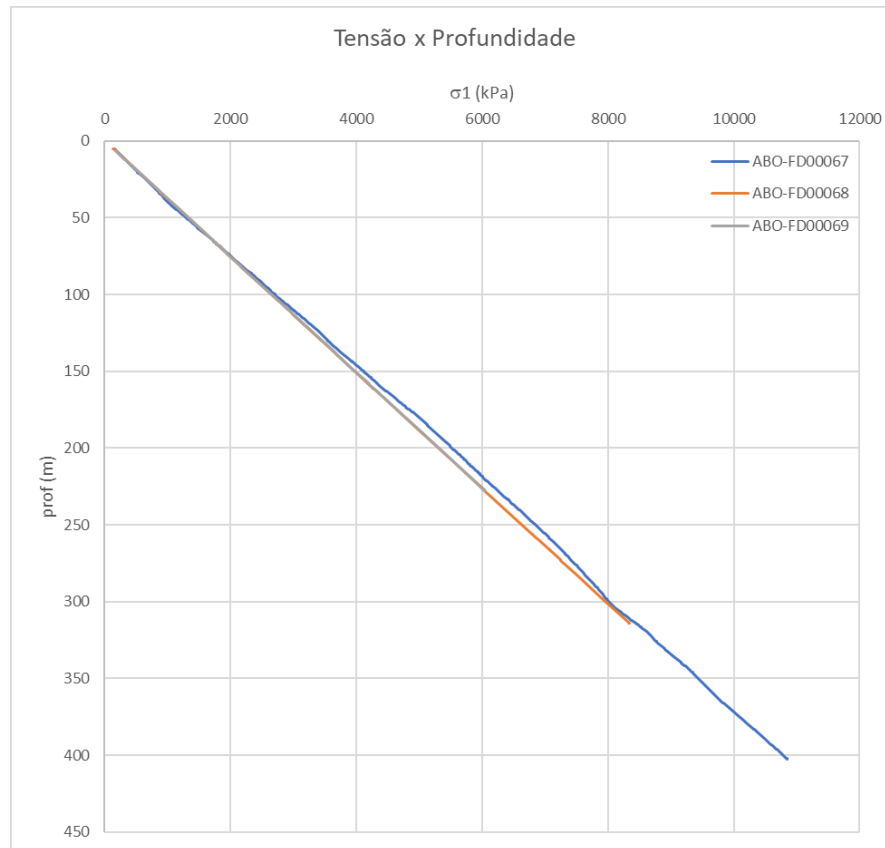


Figura 4.115 – Tensão vertical em função da profundidade separadas pelos furos

Para a determinação da deformação volumétrica se utilizou dos valores médios obtidos por Costa et al. (2016) para formação ferrífera utilizando-se do coeficiente de Poisson (0,19) e do módulo de Young (86Gpa), os resultados obtidos são apresentados na figura 4.116.

Considerando que a amostra estaria submetida a uma expansão de volume *in situ* em média de 3,61% com valores mínimos de 0,01% máximo de 7,83%, a densidade seca medida foi recalculada para cada intervalo considerando a expansão para cada ponto de acordo com a tensão e deformação. Considerou para esta situação que:

$$dens_{seca_cor} = \frac{dens_{seca}}{1 - \epsilon_v} \quad (4.17)$$

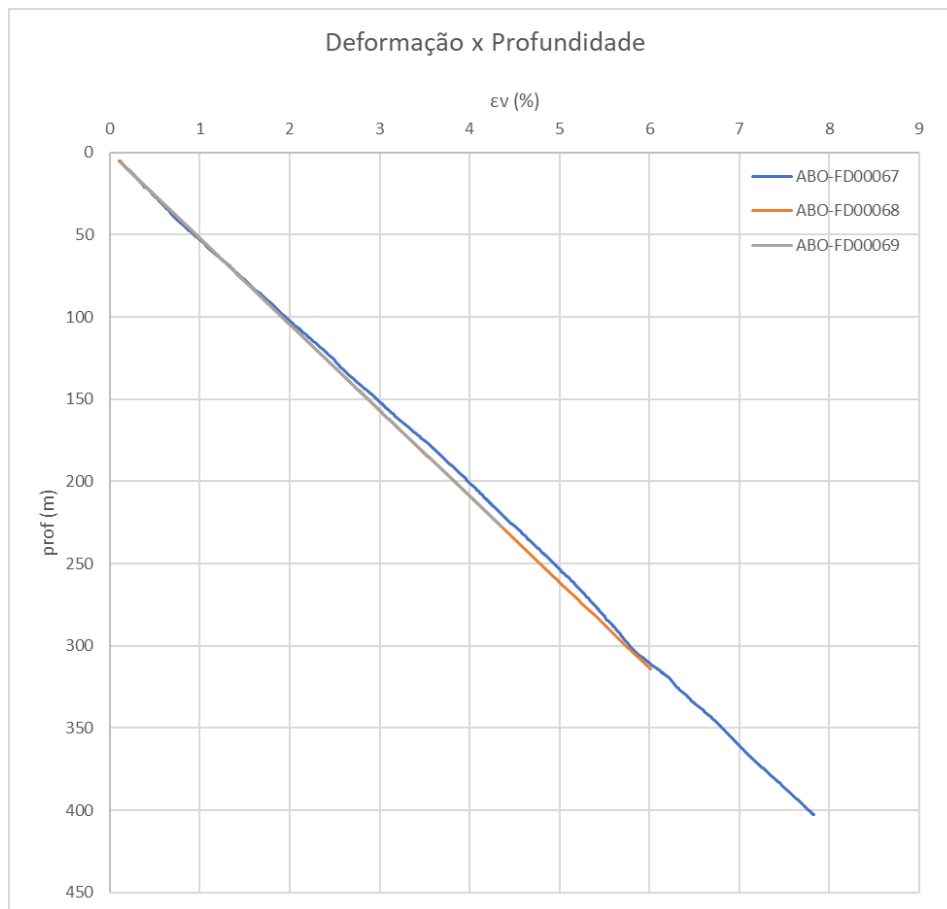


Figura 4.116 – Deformação das amostras em função da profundidade separadas pelos furos

Os valores de densidade seca foram recalculados e lançados em um gráfico de correlação com os valores de densidade seca ($\text{dens}_{\text{secag1 g2}}$) obtidas pela metodologia de Santos et al. (2017). (Figura 4.117)

A correção pela deformação acabou gerando uma redução no coeficiente de correlação anteriormente de 0,75 para 0,72. A diferença absoluta entre as médias de $0,38\text{g/cm}^3$ é reduzida para 0,30% e a diferença relativa passa de 15,38% para 11,76%.

Dos parâmetros estatísticos apenas o máximo das amostras medidas passa a ser superior ao valor da regressão proposta por Santos et al. (2017).

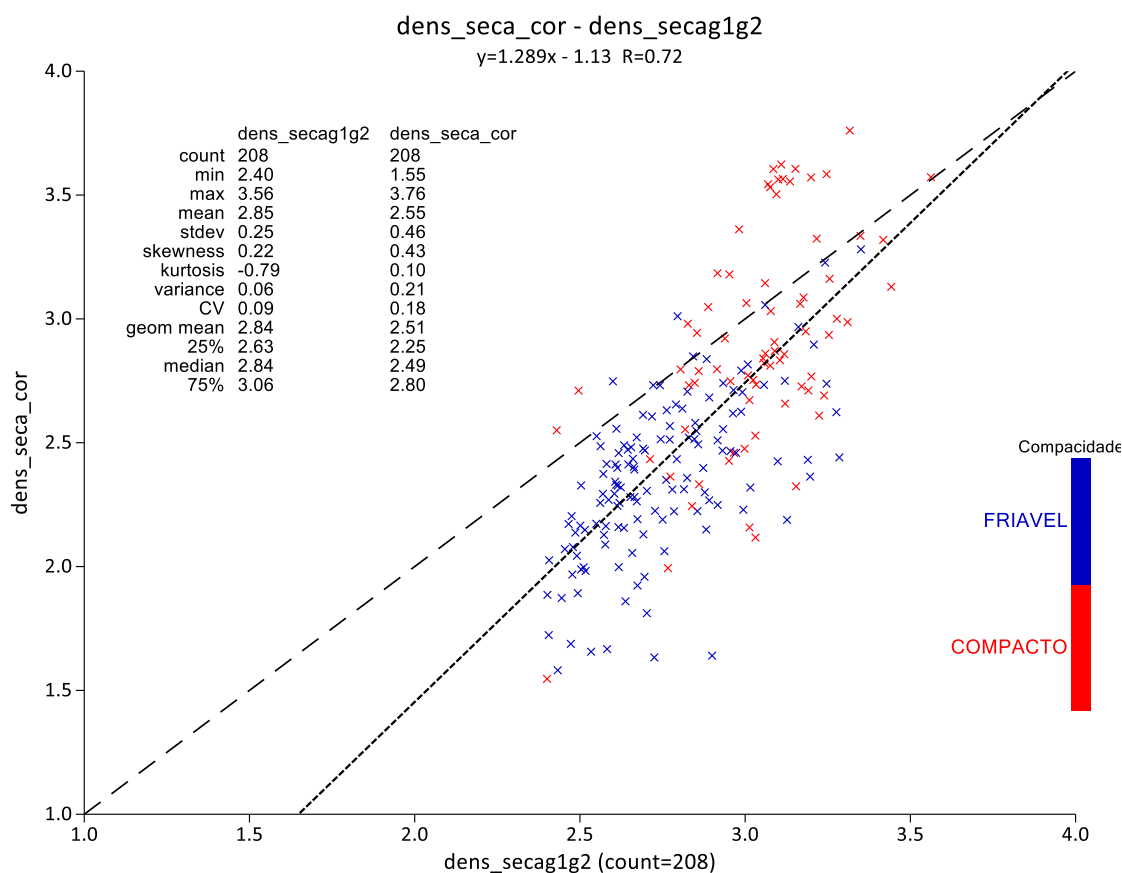


Figura 4.117 – Gráfico de dispersão entre a densidade seca inferida por Santos et al. (2017) com os valores de densidade seca medida após correção pelo alívio de pressão.

A tendência de superestimativa da densidade seca pela metodologia de Santos et al. (2017) ainda é preservada para todos códigos com exceção da BREFC. A BREFC tem uma acentuação no valor da densidade seca corrigida (*dens_seca_cor*) e ocorre um aumento da amplitude entre as médias das amostras pelas duas técnicas. (Figura 4.118).

A suposição da influência da pressão litostática apesar de ter sido verificada não apresentou influência considerável no comparativo com a metodologia de Santos et al. (2017) para inferir a densidade seca. As equações com os dados geofísico tende a superestimar a densidade seca em média de 11,76% (deformação) a 15,38%.

Como o viés com os dados geofísico foi superior ao observado pelo método de Motta et al. (2016) sugere-se que algum fato relacionado exclusivamente a geofísica pode estar impactando os resultados ocasionando o aumento na superestimativa.

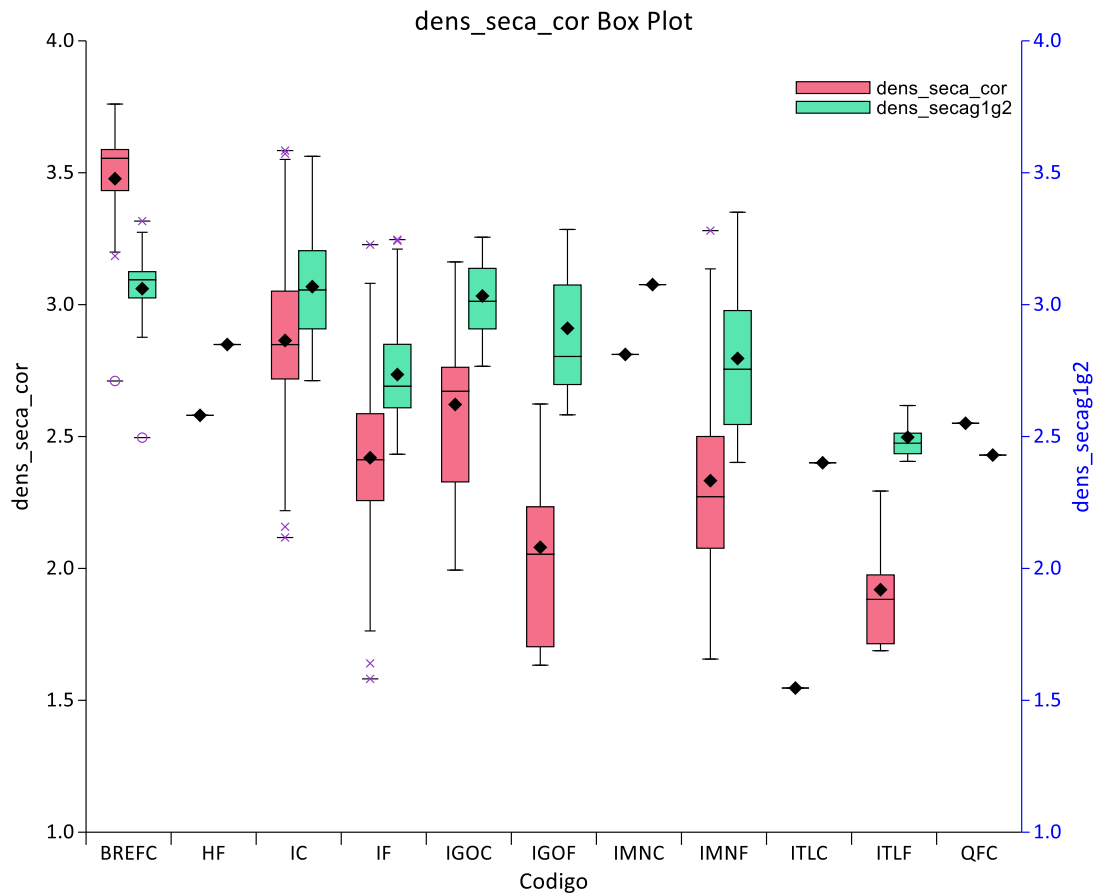


Figura 4.118 – Diagrama de caixa comparando a densidades seca inferida por Santos et al. (2017) com os valores de densidade seca medida após correção pelo alívio de pressão separados por codificação.

Devido a possibilidade de colapso e retenção da fonte radioativa os furos perfilados na Vale são previamente revestidos. Aplica-se uma equação de correção desconsiderando o revestimento. Possivelmente a equação de correção do revestimento está ocasionado está superestimativa. Uma outra hipótese deve-se ao fato que a unidade para a determinação da densidade seca por geofísica usada na equação de Santos et al. (2017) se considerou um valor médio por litologia, o uso do valor médio não necessariamente representaria a unidade real durante a medida podendo ocasionar erros nessa medida.

Comparando-se as três técnicas: densidade seca obtida por deslocamento de volume, densidade seca obtidas indiretamente por dados convencionais (Motta et al., 2016) e densidade seca obtidas indiretamente por dados convencionais e geofísica (Santos et al., 2017) pode se chegar à conclusão que a metodologia proposta por Motta et al. (2016) utilizando apenas dados convencionais apresenta uma aderência aceitável com os dados

medidos diretamente, uma vez que existe erro na medida da densidade seca, todavia o uso de dados geofísicos impacta consideravelmente a metodologia. Os agrupamentos de metodologias distintas para a obtenção da equação de regressão (convencional e geofísica) na determinação de densidade indireta deve ser descontinuado, as fontes dos erros associados a perfilagem geofísica gama-gama necessitam ser melhores compreendidas.

4.3.3 Análise comparativa entre os dados de porosidade medida e densidade natural com a metodologia de Motta et al. 2016

A porosidade pela metodologia de Motta et al. (2016) foi determinada através da razão entre a densidade seca ($\text{dens}_{\text{secag1g2}}$) pela DMNA. Os valores foram comparados com aqueles determinados indiretamente por picnometria (Porosidade_R) através de um gráfico de dispersão apresentado a seguir.

Como a porosidade é dependente da densidade seca se observa que o efeito de superestimativa deste parâmetro da metodologia de Motta et al. (2016) se propaga de forma inversa na porosidade, ocorrendo uma subestimativa da porosidade. A média da porosidade medida indiretamente foi de 30,21% e a porosidade inferida por Motta et al. (2016) foi de 26,16%, representando uma diferença absoluta de 4,05% e uma diferença relativa de 13,40%. Apesar da boa correlação e uma diferença aceitável da média, observa-se uma grande dispersão ocasionada sobretudo ao fato da metodologia de Motta et al. (2016) limitar os valores de porosidade entre 10% a 40% com destaque para a porosidade para materiais compactos onde a metodologia de Motta et al. (2016) oscilou predominantemente entre 10% a 20% enquanto os dados obtidos indiretamente por picnometria ficaram em sua maioria entre 1,00% a 35% para esses materiais. Os histogramas mostram a tendência de subestimativa (figura 4.119) da metodologia de Motta et al. (2016).

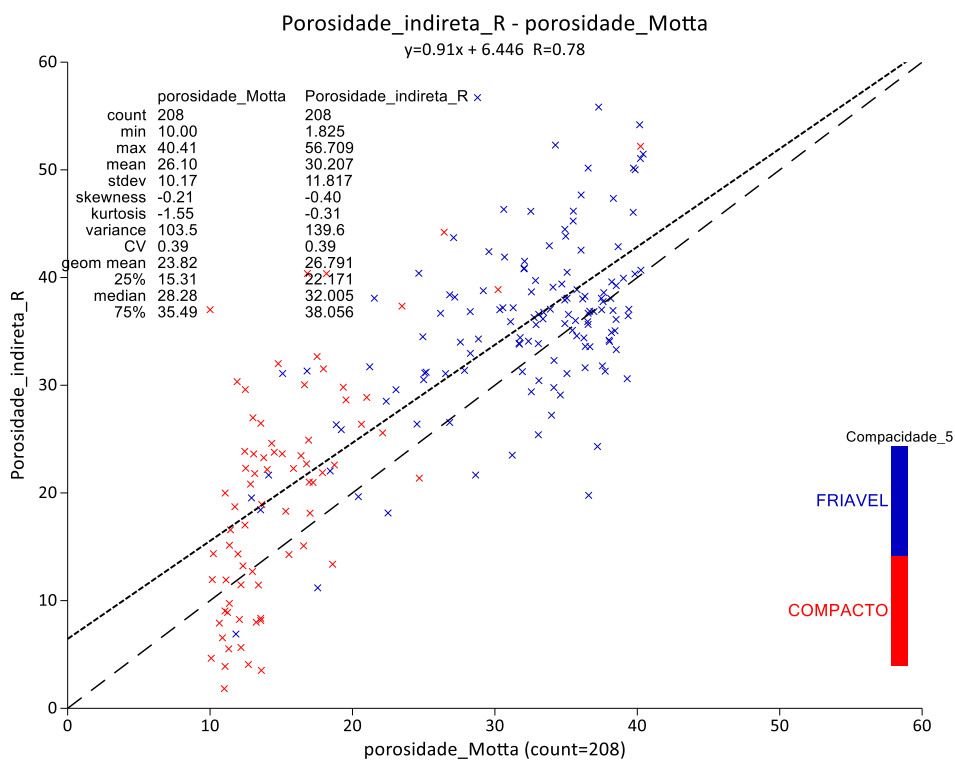


Figura 4.119 – Gráfico de dispersão entre a porosidade inferida por Motta et al. (2016) com os valores de porosidade indireta obtidas por DMNA.

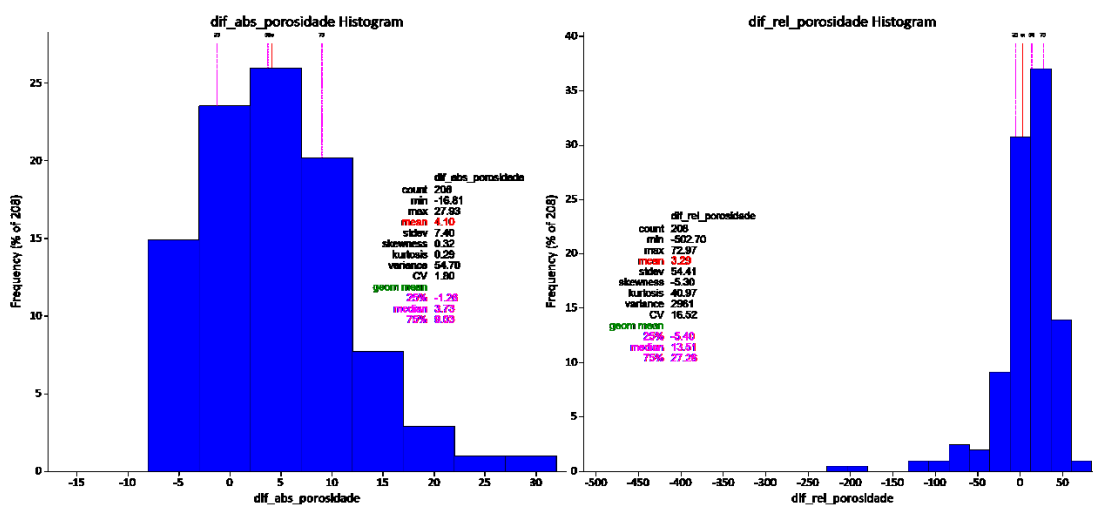


Figura 4.120 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre porosidade obtida via DMNA com a inferida por Motta et al. (2016).

A separação por codificação mostra que apenas o IF apresenta boa aderência, mas com leve tendência a subestimar. A BREFC teve tendência a superestimar a porosidade enquanto as demais codificações mostraram um subestimativa. As diferenças são elevadas principalmente para o IGOF e IGOC onde os dados medidos indicaram para IGOF uma porosidade indireta média de 48,71% e a porosidade inferida por Motta et al. (2016) de 35,16% e para o IGOC uma porosidade indireta média de 28,02% e de 16,62% por Motta et al. (2016). (Figura 4.121)

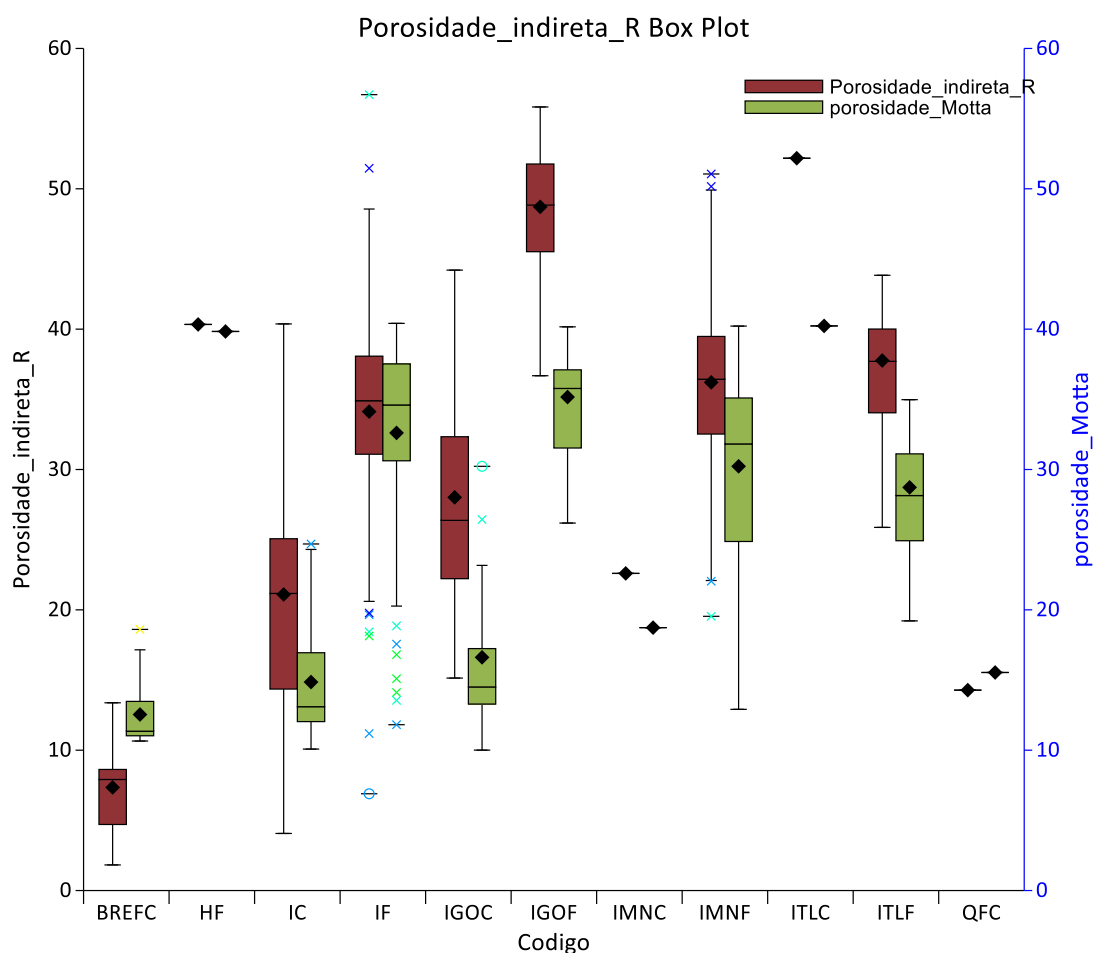


Figura 4.121 – Diagrama de caixa comparando a porosidade inferida por Motta et al. (2016) com os valores de porosidade indireta medida via picnometria.

A tendência de superestimativa da densidade seca pelo método de Motta et al. (2016) leva a desvios quando se infere a porosidade sobretudo para materiais compactos e/ou

contaminados, a variabilidade do parâmetro é reduzida sensivelmente. O uso desta técnica para inferir a porosidade deve ser reavaliada.

Para a determinação da densidade natural pela metodologia de Motta et al. (2016) considerou uma saturação de 50% dos poros por água. Os dados medidos forneceram a saturação situacional de 14,54%, conforme se observou existe uma elevada dispersão dos dados medidos sendo o desvio de 17,69%.

De acordo com o citado anteriormente a densidade natural é uma variável sazonal em função da sua saturação em água. Entende-se que seu uso em estimativas de recursos e reservas não é recomendado devido as incertezas na sua medição. Entretanto como a metodologia de Motta et al. (2016) estabelece a obtenção deste parâmetro efetuou-se comparação com os dados de densidade prévia.

Os dados de densidade natural inferida por Motta et al. (2016) com os dados de densidade prévia mostram um fator de correlação de 0,80, entretanto com tendência de superestimativa pela metodologia de Motta et al. (2016). A tendência de superestimativa não é observada para os materiais com densidade elevada acima de $3,15 \text{ g/cm}^3$ onde ocorre a subestimativa (figura 4.122). As médias apresentaram diferenças absolutas de $0,215 \text{ g/cm}^3$ e diferença relativa de 8,55%.

Os histogramas (figura 4.123) mostram também esta diferença, apesar de serem próximo ao tipo gaussiano se encontra com deslocamento para o lado negativo indicando a tendência de superestimativa da densidade natural.

A separação das amostras por codificação mostra a tendência de superestimativa da metodologia de Motta et al. (2016) para a densidade natural, com exceção das BREFC (Figura 4.124)

As maiores diferenças em relação as médias foram observadas no IGOF, seguido pelo ITLF, IGOC, IMNF, IC. As menores diferenças em módulo foram detectadas na BREFC e IF. A tabela IV.16 apresenta um resumo com as diferenças absolutas e relativas em relação ao dado medido.

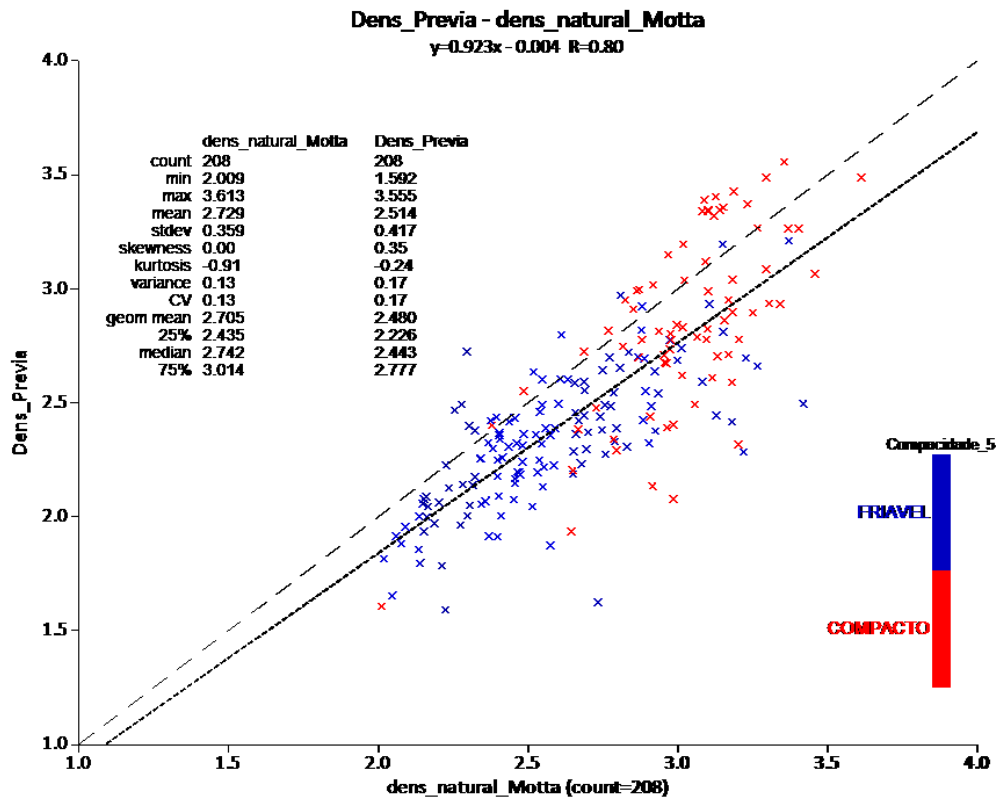


Figura 4.122 – Gráfico de dispersão entre a densidade natural inferida por Motta et al. (2016) com a densidade prévia medida.

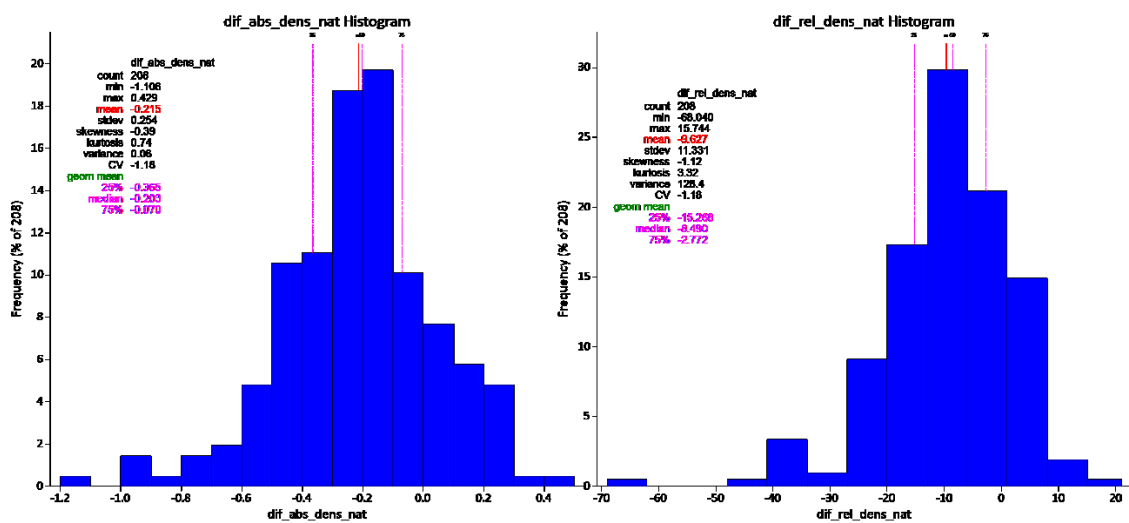


Figura 4.123 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade prévia com a densidade natural inferida por Motta et al. (2016).

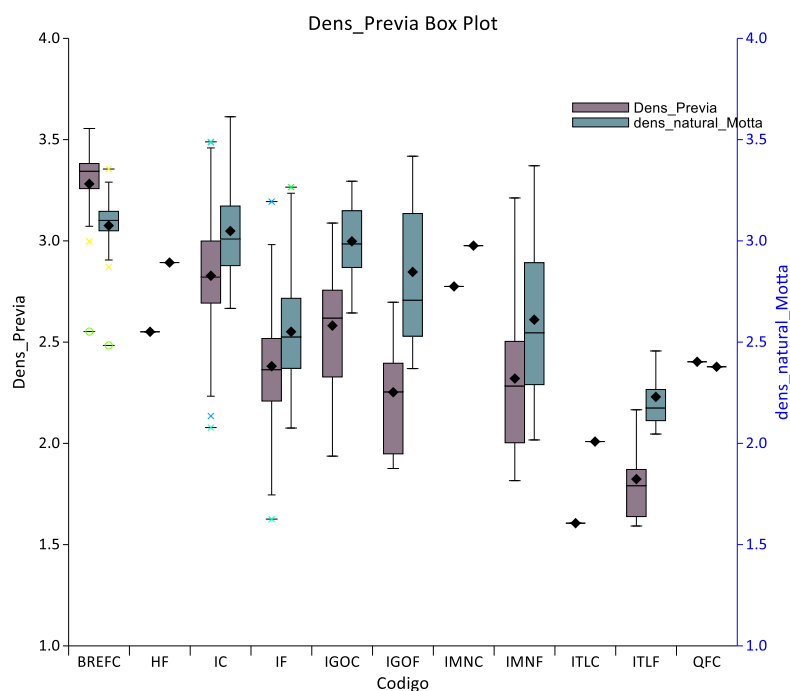


Figura 4.124 – Diagrama de caixa comparando a densidade prévia com a densidade natural inferida segundo a metodologia de Motta et al. (2016)

Tabela IV.16 Densidade prévia e densidade natural inferida por Motta et al. 2016

Código	Densidade Prévia (g/cm ³)	Motta et al. 2016 (g/cm ³)	Dif Absoluta (g/cm ³)	Dif. Relativa (%)
BREFC	3,282	3,075	0,207	6,31
HF	2,551	2,893	-0,342	-13,41
IC	2,828	3,049	-0,221	-7,81
IF	2,381	2,551	-0,17	-7,14
IGOC	2,582	2,998	-0,416	-16,11
IGOF	2,253	2,847	-0,594	-26,36
IMNC	2,775	2,976	-0,201	-7,24
IMNF	2,320	2,611	-0,291	-12,54
ITLC	1,606	2,009	-0,403	-25,09
ITLF	1,824	2,230	-0,406	-22,26
QFC	2,403	2,378	0,025	1,04
Total	2,514	2,729	-0,215	-8,55

Quando se distribui os valores separados por furo e de acordo com a profundidade, nota-se que as linhas apresentam formas semelhantes ao redor do perfil o que justifica o valor observado para o coeficiente de Pearson mas destaca-se claramente o deslocamento dos

valores em relação as das duas técnicas. (Figura 4.125)

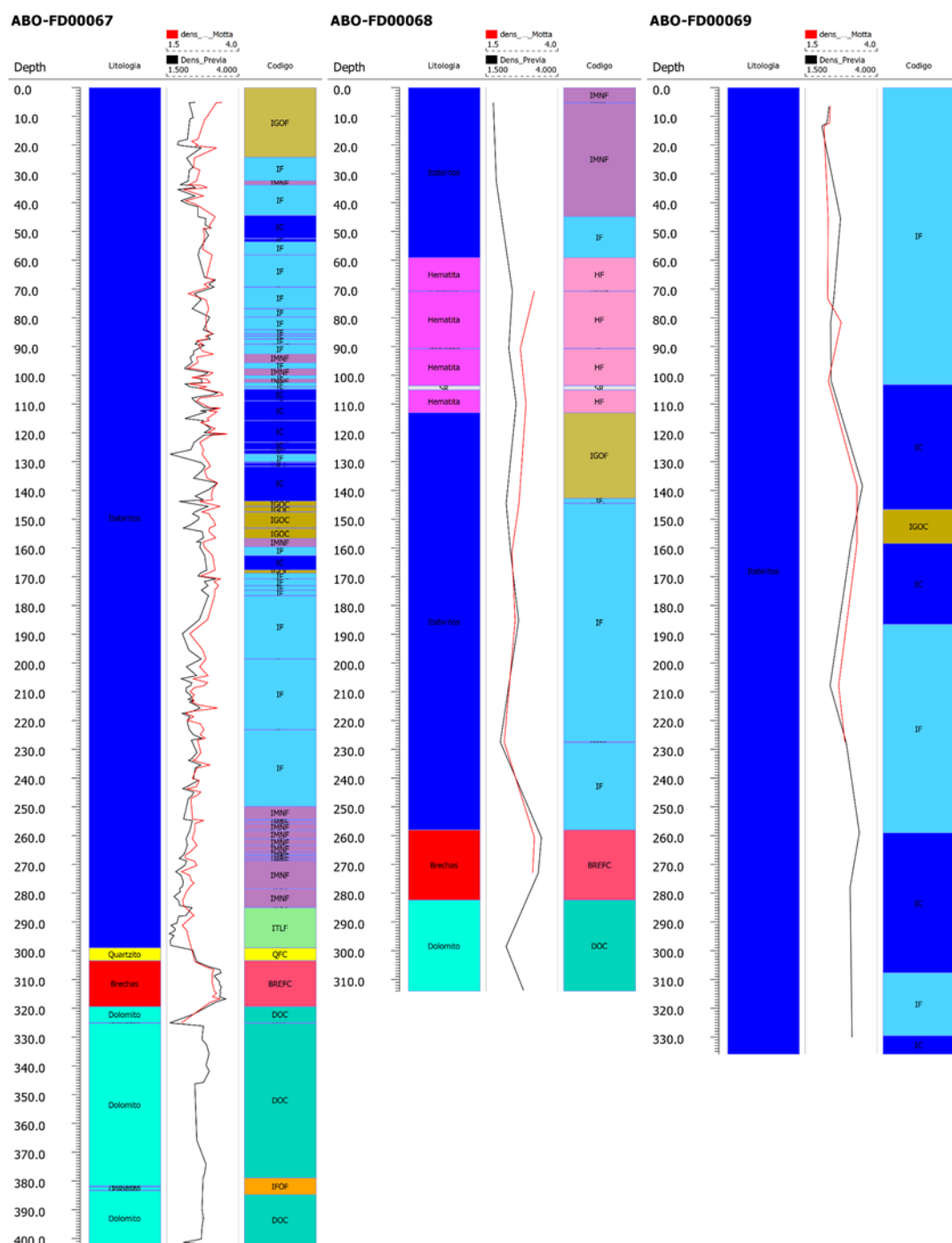


Figura 4.125 – Densidade prévia e densidade natural inferida por Motta et al. (2016).

A metodologia de Motta et al. (2016) utiliza-se de três parâmetros: A DMNA, as equações de regressão para a obtenção da densidade seca e o fator de saturação fixo em 50%. Não se observou nada que desabone o DMNA sendo uma técnica que pode ser expandida devido ao seu baixo custo (análises químicas) e elevado potencial. O uso de regressão proposto entre as faixas para a determinação da densidade seca acaba ocasionado uma leve superestimativa deste parâmetro. Como a porosidade é obtida indiretamente via DMNA gera-se uma subestimativa da porosidade. Mesmo com a subestimativa da porosidade a saturação fixa acaba gerando um aumento na superestimativa da densidade natural entorno de 3% a mais do que o visto na densidade seca.

4.3.4 Impacto do fator de regressão nos dados de densidade seca obtida por Motta et al. (2016)

Uma tentativa da correção do viés observado na técnica de Motta et. al. (2016), para inferir a densidade seca, a porosidade e a densidade natural, foi a aplicação da equação de regressão obtida entre os dados da densidade seca medida com a densidade seca ($dens_secag1g2$) conforme a figura 4.106. A densidade seca corrigida ($dens_seca_Motta_cor$) foi determinada da seguinte forma:

$$dens_{seca_{Motta_{cor}}} = 0,856 * dens_{secag1g2_{Motta}} + 0,246 \quad (4.18)$$

A densidade seca corrigida pela regressão foi plotada em um gráfico de dispersão com os dados medidos de densidade seca. (Figura 4.126). O coeficiente de Pearson foi mantido (0,79) respeitando a dispersão observada nos dados originais. A média entre as metodologias foram idênticas com os valores estatísticos também muito próximos (mínimo, primeiro e terceiro quartis e máximo). A distribuição do erro (figura 4.127) apresenta a grosso modo uma forma gaussiana com erro absoluto centrado em zero, mas com leve tendência ainda do método de Motta et al. (2016) mesmo corregido de superestimar a densidade evidenciado pela assimetria no histograma com maior frequência para valores negativos.

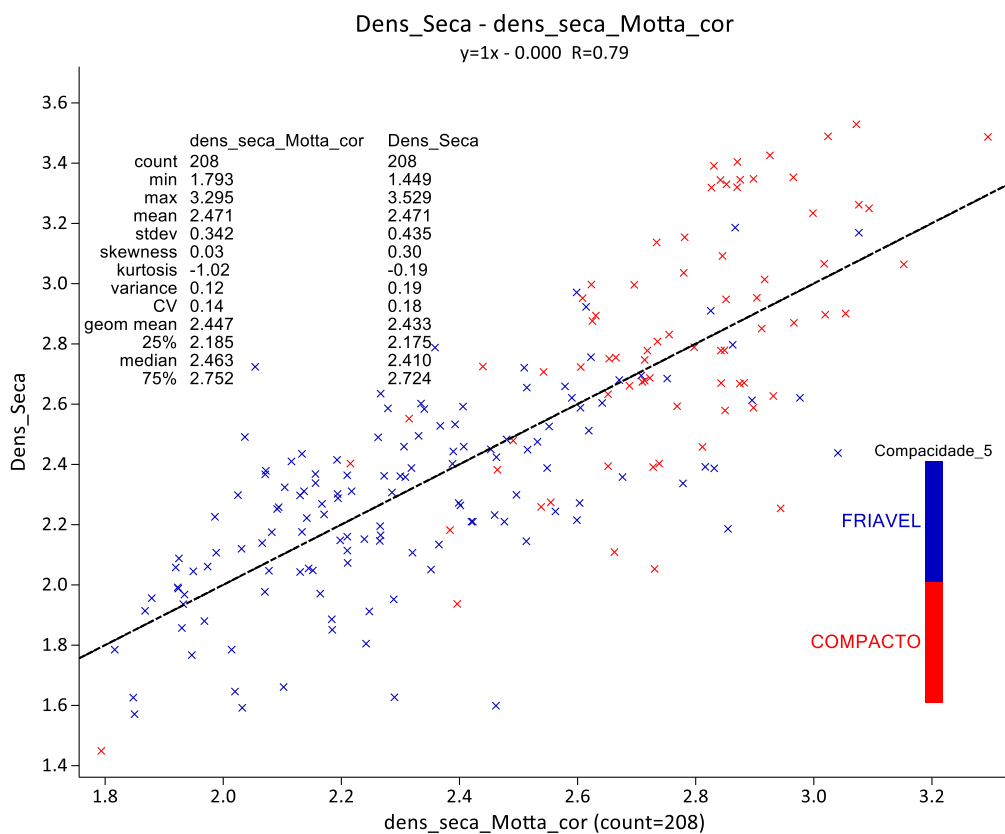


Figura 4.126 – Gráfico de dispersão entre a densidade seca inferida por Motta et al. (2016) após regressão com a densidade seca medida.

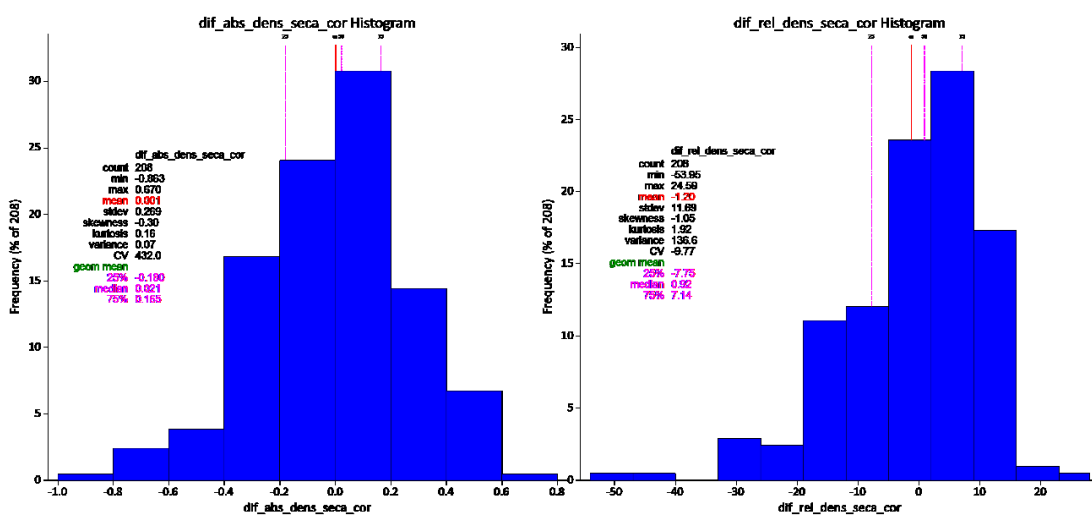


Figura 4.127 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a densidade seca com a densidade seca inferida por Motta et al. (2016) corrigida pela regressão.

A separação das amostras de acordo com a codificação mostra uma boa aderência para os itabiritos silicosos (IF e IC) mas mesmo após a correção ainda se observa a tendência de superestimativa para os tipos contaminados (Figura 4.128) e no caso das BREFC a subestimativa ainda se encontram presentes. Apesar dos desvios pode-se constatar pela tabelaIV.17 que houve redução dos vieses em relação a metodologia e Motta et al. (2016).

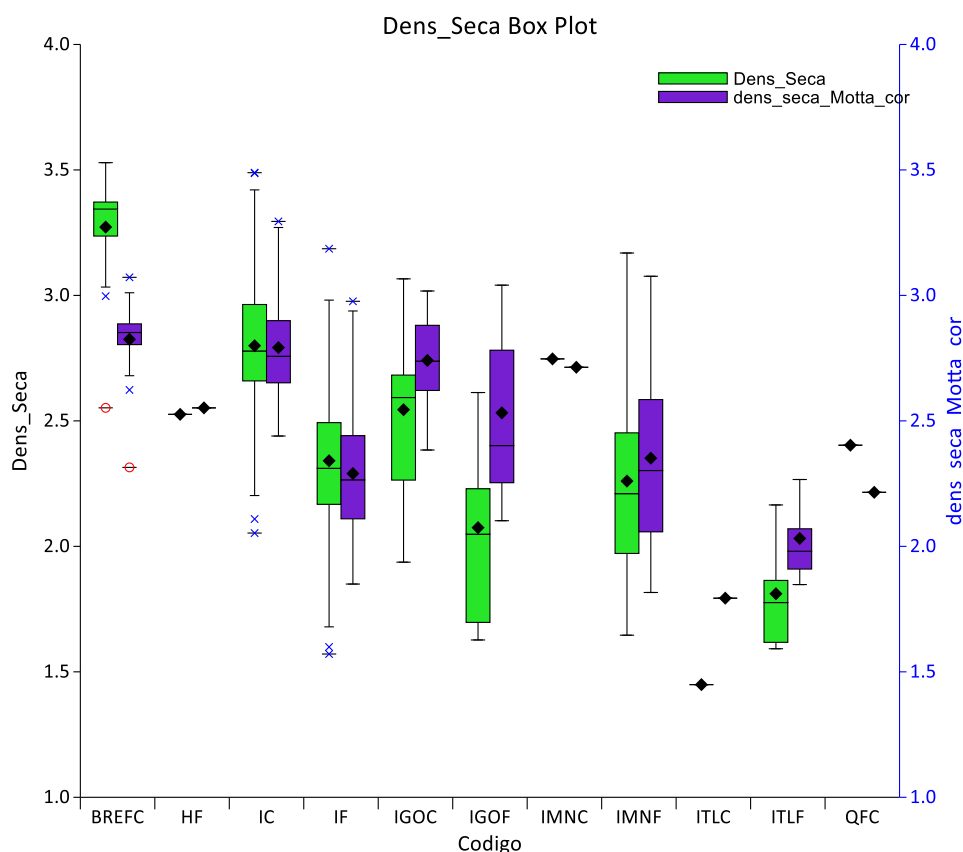


Figura 4.128 – Diagrama de caixa comparando a densidade seca medida com a densidade seca inferida segundo a metodologia de Motta et al. (2016) após a aplicação da equação de regressão.

Como a porosidade é dependente da densidade seca, se observa o mesmo comportamento, as médias ficam muito próxima após a aplicação da regressão com a diferença absoluta de 0,507% e a diferença relativa de 1,67%. (Figura 4.129). Os histogramas do erro são tipo gaussiano mas mostram uma leve tendência global de subestimativa da porosidade (Figura 4.130). A aplicação da equação de regressão faz com que o mínimo das amostras tenha deslocamento de 10% para 15% e o máximo é ampliado de 40% para 45%. As amostras com a menor porosidade acabam gerando uma distorção fazendo com que o

histograma de diferença relativa se apresente do tipo lognormal com desvios de até - 800%.

Tabela IV.17 Densidades secas medidas e inferidas com a metodologia de Motta et al. (2016) antes e após a regressão.

Código	Amostras	Densidade Seca (g/cm ³)			Diferença Absoluta (g/cm ³)		Diferença Relativa (%)	
		Medida	Motta	Regressão	Motta	Regressão	Motta	Regressão
BREFC	14	3,272	3,013	2,825	0,259	0,447	7,92	13,66
HF	1	2,526	2,694	2,552	-0,168	-0,026	-6,65	-1,03
IC	43	2,799	2,974	2,792	-0,175	0,007	-6,25	0,25
IF	90	2,341	2,388	2,290	-0,047	0,051	-2,01	2,18
IGOC	14	2,545	2,915	2,741	-0,370	-0,196	-14,54	-7,70
IGOF	9	2,075	2,671	2,532	-0,596	-0,457	-28,72	-22,02
IMNC	1	2,747	2,883	2,714	-0,136	0,033	-4,95	1,20
IMNF	27	2,260	2,460	2,351	-0,200	-0,091	-8,85	-4,03
ITLC	1	1,449	1,808	1,793	-0,359	-0,344	-24,78	-23,74
ITLF	7	1,811	2,086	2,032	-0,275	-0,221	-15,18	-12,20
QFC	1	2,403	2,301	2,215	0,102	0,188	4,24	7,82
TOTAL	208	2,471	2,599	2,471	-0,128	0,000	-5,18	0,00

A separação das amostras de acordo com a codificação indica redução das diferenças entre o método de Motta et al. (2016) e o método de Motta et al. (2016) com aplicação da regressão (tabela IV.18), mas se nota a tendência de superestimar o valor da porosidade das BREFC em amplificada, no caso do IF começa a ocorrer uma tendência de superestimar a porosidade e de subestimar a porosidade dos demais códigos. A contração da amplitude e redução da variância ainda persistem (Figura 4.131).

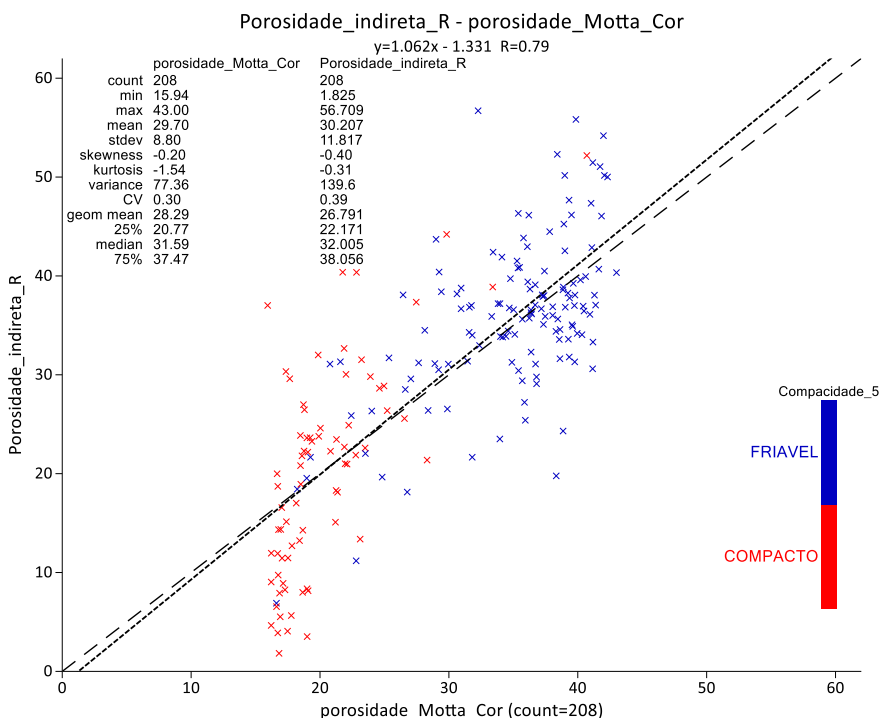


Figura 4.129 – Gráfico de dispersão entre a porosidade inferida por Motta et al. (2016) após regressão com a porosidade medida indiretamente

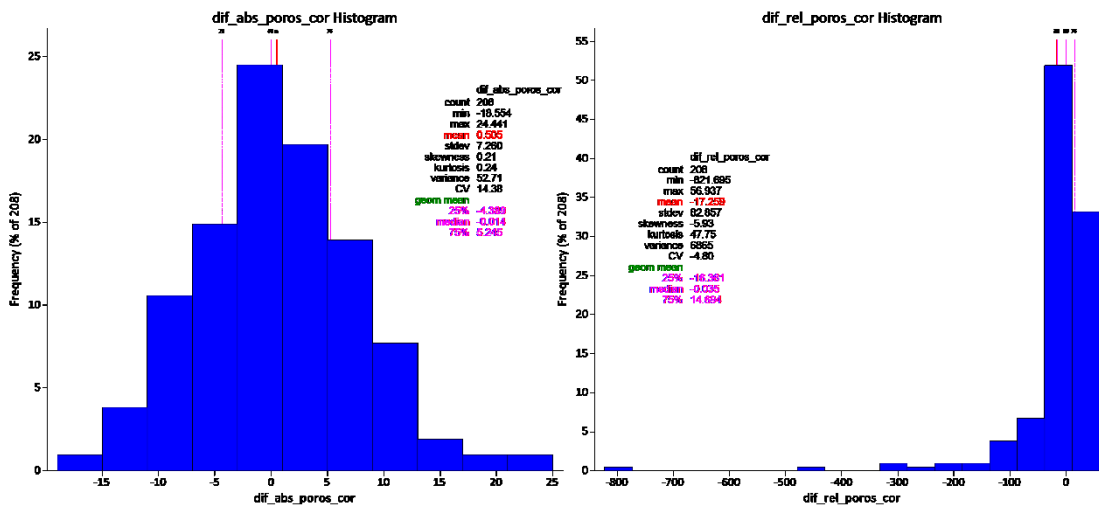


Figura 4.130 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a porosidade indireta com a porosidade inferida por Motta et al. (2016) corrigida pela regressão.

Tabela IV.18 Porosidades medidas e inferidas com a metodologia de Motta et al. (2016) antes e após a regressão.

Código	Amostras	Porosidade (%)			Diferença Absoluta (%)		Diferença Relativa (%)	
		Medida	Motta	Regressão	Motta	Regressão	Motta	Regressão
BREFC	14	7,35	12,54	17,97	-5,19	-10,62	-70,71	-144,62
HF	1	40,34	39,84	43,00	0,49	-2,67	1,23	-6,61
IC	43	21,10	14,86	20,05	6,24	1,05	29,56	4,95
IF	90	34,12	32,61	35,34	1,51	-1,22	4,44	-3,56
IGOC	14	28,02	16,62	21,58	11,40	6,44	40,68	22,97
IGOF	9	48,71	35,16	38,46	13,55	10,25	27,82	21,05
IMNC	1	22,60	18,73	23,50	3,87	-0,90	17,11	-4,00
IMNF	27	36,21	30,23	33,18	5,98	3,03	16,51	8,37
ITLC	1	52,18	40,23	40,70	11,95	11,48	22,90	22,00
ITLF	7	37,77	28,72	30,57	9,05	7,20	23,95	19,06
QFC	1	14,28	15,54	18,67	-1,26	-4,39	-8,83	-30,75
Total	208	30,21	26,10	29,70	4,11	0,51	13,60	1,68

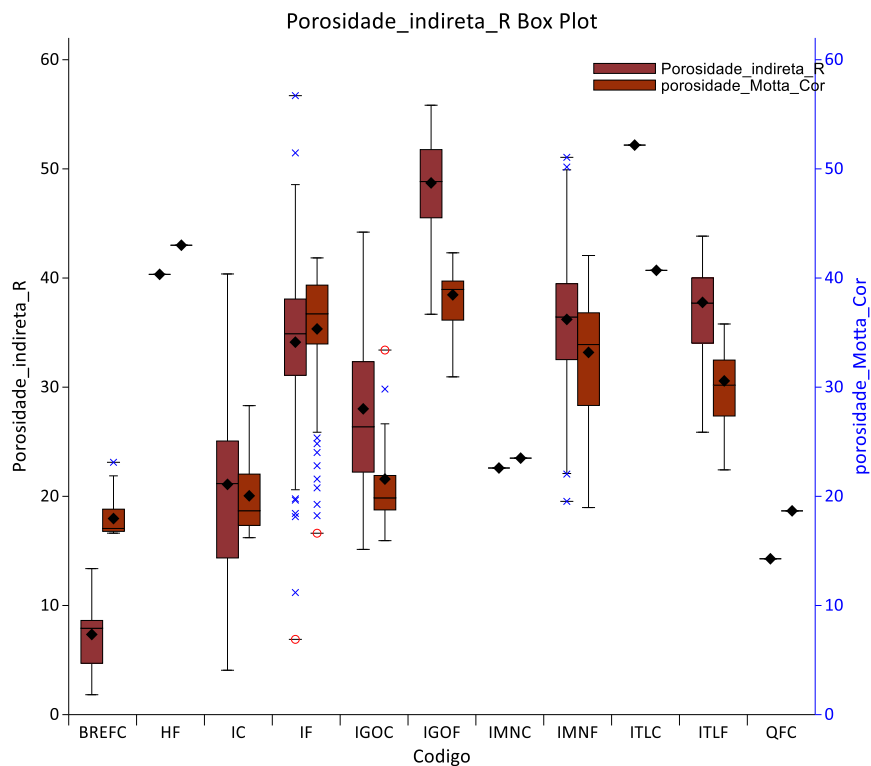


Figura 4.131 – Diagrama de caixa comparando a porosidade medida indiretamente com a porosidade inferida segundo a metodologia de Motta et al. (2016) após a aplicação da equação de regressão

Os dados de densidade natural inferida por Motta et al. (2016) após a regressão com os dados de densidade prévia mostraram redução no fator de correlação de 0,80 para 0,79. (Figura 4.132) A tendência de superestimativa é deslocada anteriormente de 3,15 g/cm³ para 3,00 g/cm³ acima deste limite constata-se que o método tende a subestimar a densidade. A faixa acima de 3,00 g/cm³ é composta predominantemente por materiais compactos. As médias apresentaram redução nas diferenças absolutas de 0,215g/cm³ para 0,105 g/cm³e diferença relativa de 8,55 para 4,18%. Os histogramas das diferenças mostram a assimetria no sentido negativo indicando a tendência de superestimativa. (Figura 4.133)

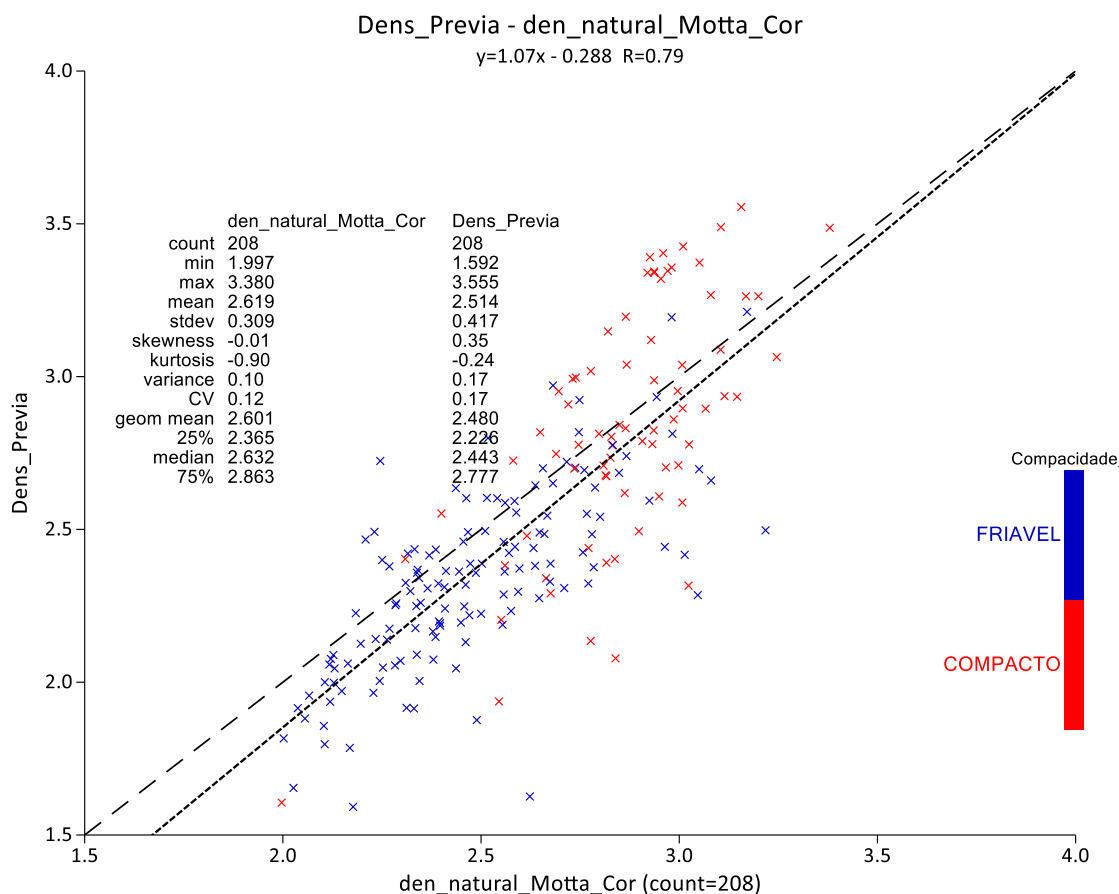


Figura 4.132 – Gráfico de dispersão entre a densidade natural inferida por Motta et al. (2016) após regressão com a densidade prévia

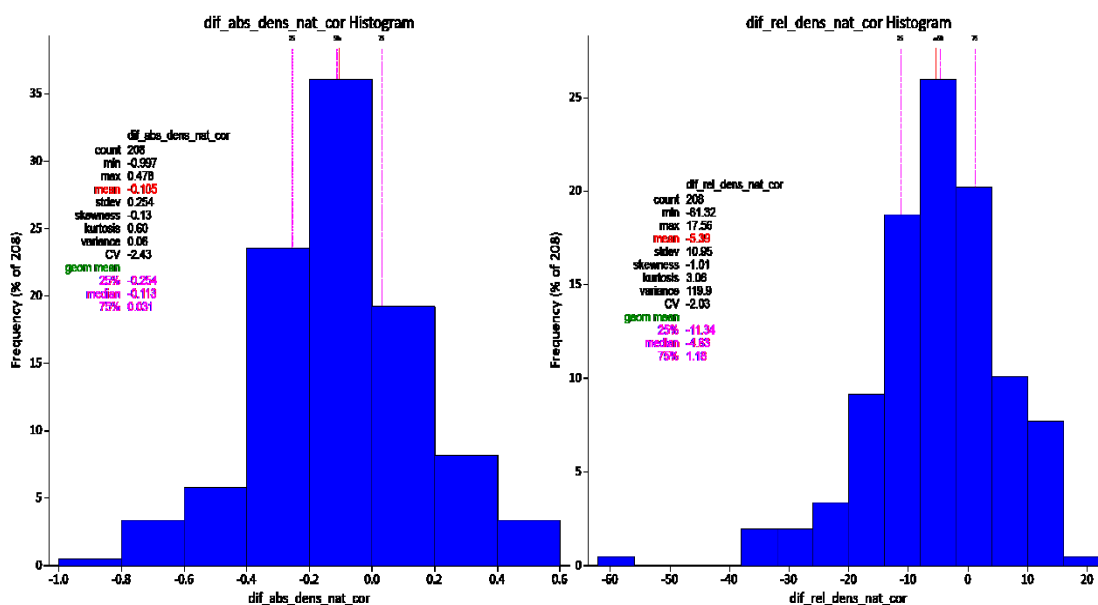


Figura 4.133 – Histogramas de diferenças absolutas e relativas entre a porosidade indireta com a porosidade inferida por Motta et al. (2016) corrigida pela regressão.

A separação pela codificação mostra que as variações entre superestimativa (IC, IF, IGOC, IGOF, IMNF, ITLF) e subestimativa (BREFC) acabam se compensando ocasionado o baixo viés entre as médias (figura 4.134). A redução do viés através da aplicação da regressão na densidade seca ocasiona também reduções no viés da densidade natural (tabela IV.19) a única exceção observada é para as amostras de BREFC onde o viés é aumentado. A tabela IV.20 apresenta um resumo com os parâmetros medidos e aqueles obtidos por Motta et al. (2016) e com a aplicação da regressão.

A segmentação dos dados de acordos com os furos e pela profundidade (figura 4.135) mostra a semelhança das curvas para a densidade prévia e para as densidades naturais obtidas indiretamente pela metodologia de Motta et al. (2016) com redução do descolamento observado após a aplicação da regressão.

A aplicação de regressão permitiu a redução do viés na média da densidade seca, da porosidade e da densidade natural quando não reduzido a zero reduziu pela metade indicando que aplicação de regressão pode ser uma boa alternativa para melhorias na técnica de inferir densidade de materiais rochosos.

Tabela IV.19 Densidade prévia e as densidades naturais inferidas com a metodologia de Motta et al. (2016) antes e após a regressão.

Código	Amostras	Densidade (g/cm ³)			Diferença Absoluta (g/cm ³)		Diferença Relativa (%)	
		Prévia	Motta	Regressão	Motta	Regressão	Motta	Regressão
BREFC	14	3,282	3,075	2,915	0,207	0,367	6,31	11,18
HF	1	2,551	2,893	2,767	-0,342	-0,216	-13,41	-8,47
IC	43	2,828	3,049	2,892	-0,221	-0,064	-7,81	-2,26
IF	90	2,381	2,551	2,467	-0,170	-0,086	-7,14	-3,61
IGOC	14	2,582	2,998	2,849	-0,416	-0,267	-16,11	-10,34
IGOF	9	2,253	2,847	2,724	-0,594	-0,471	-26,36	-20,91
IMNC	1	2,775	2,976	2,831	-0,201	-0,056	-7,24	-2,02
IMNF	27	2,320	2,611	2,517	-0,291	-0,197	-12,54	-8,49
ITLC	1	1,606	2,009	1,997	-0,403	-0,391	-25,09	-24,35
ITLF	7	1,824	2,230	2,184	-0,406	-0,360	-22,26	-19,74
QFC	1	2,403	2,378	2,309	0,025	0,094	1,04	3,91
Total	208	2,514	2,729	2,619	-0,215	-0,105	-8,55	-4,18

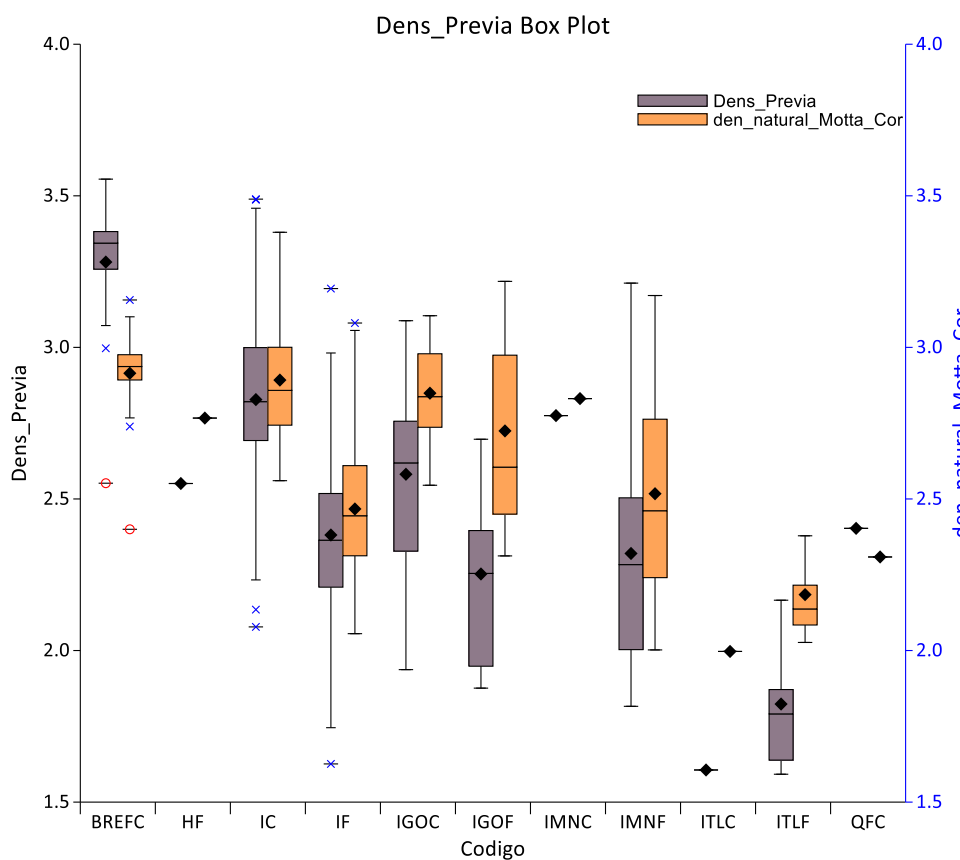


Figura 4.134 – Diagrama de caixa comparando a densidade prévia com a densidade natural inferida pela metodologia de Motta et al. (2016) após a aplicação da equação de regressão.

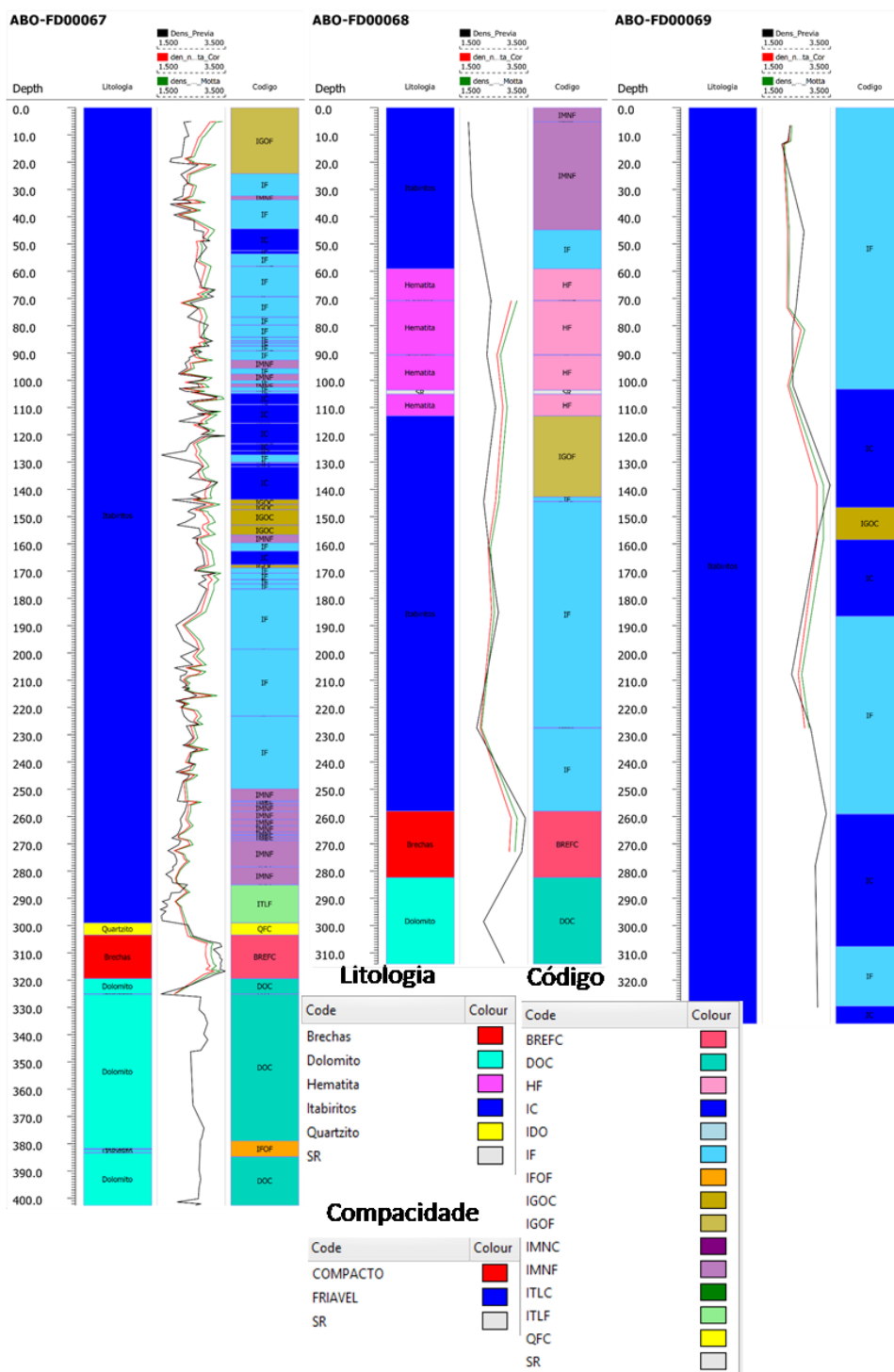


Figura 4.135 – Densidade prévia e densidade natural inferida por Motta et al. (2016) antes e após a aplicação de regressão.

5 DISCUSSÃO GERAL

As técnicas aplicadas nesta dissertação permitiram a coleta dos dados de densidade prévia e seca, umidade situacional, densidade dos grãos e porosidade.

A coleta de amostras para a realização de ensaios de densidade deve ocorrer no mais curto período de tempo, aproveitando-se assim o efeito de coesão aparente ocasionado pelo fluido de perfuração. O fluido de perfuração permite que o testemunho fique íntegro mesmo sendo de material friável permitindo a sua coleta. O uso de filme osmótico de PVC permite boa vedação da amostra, a baixa densidade deste material e a pequena massa utilizada interferem de forma desprezível nas medições. Os resultados obtidos para densidade prévia, densidade seca e umidade são apresentados na tabela V.1 a V.3

Tabela V.1 Quadro geral com as medidas de densidade prévia (g/cm³) separadas por codificação

Código	Amostras	Min	25%	50%	Média	75%	Max	Des. Padrão	Coef. Var.
BREFC	16	2,552	3,196	3,340	3,275	3,373	3,555	0,23	0,07
DOC	24	2,079	2,62	2,767	2,704	2,809	2,982	0,22	0,08
HF	1	2,551	2,551	2,551	2,551	2,551	2,551	0	0
IC	46	2,078	2,701	2,842	2,846	3,039	3,489	0,313	0,11
IDO	2	1,954	1,954	1,954	2,168	2,168	2,381	0,302	0,14
IF	93	1,626	2,221	2,37	2,402	2,579	3,379	0,28	0,12
IGOC	14	1,937	2,328	2,619	2,582	2,757	3,088	0,307	0,12
IGOF	9	1,876	1,948	2,255	2,253	2,396	2,697	0,272	0,12
IMNC	2	1,757	1,757	1,757	2,266	2,266	2,775	0,72	0,32
IMNF	29	1,755	1,978	2,198	2,285	2,482	3,212	0,36	0,16
ITLC	1	1,606	1,606	1,606	1,606	1,606	1,606	0	0
ITLF	10	1,592	1,633	1,756	1,779	1,827	2,166	0,173	0,1
QFC	1	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	0	0
Total	248	1,592	2,233	2,490	2,530	2,803	3,555	0,427	0,17

Tabela V.2 Quadro geral com as medidas de densidade seca (g/cm³) separadas por codificação

Código	Amostras	Min	25%	50%	Média	75%	Max	Des. Padrão	Coef. Var.
BREFC	16	2,552	3,154	3,33	3,267	3,353	3,529	0,227	0,07
DOC	24	2,057	2,535	2,71	2,654	2,793	2,964	0,236	0,09
HF	1	2,526	2,526	2,526	2,526	2,526	2,526	0	0
IC	46	2,053	2,669	2,789	2,816	3,005	3,489	0,315	0,11
IDO	2	1,906	1,906	1,906	2,113	2,113	2,319	0,292	0,14
IF	93	1,571	2,175	2,331	2,359	2,508	3,379	0,293	0,12
IGOC	14	1,937	2,264	2,593	2,545	2,683	3,066	0,302	0,12
IGOF	9	1,627	1,697	2,049	2,075	2,23	2,613	0,34	0,16
IMNC	2	1,583	1,583	1,583	2,165	2,165	2,747	0,823	0,38
IMNF	29	1,646	1,925	2,128	2,221	2,436	3,169	0,375	0,17
ITLC	1	1,449	1,449	1,449	1,449	1,449	1,449	0	0
ITLF	10	1,592	1,613	1,727	1,765	1,821	2,165	0,175	0,1
QFC	1	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	0	0
Total	248	1,449	2,176	2,458	2,485	2,756	3,529	0,444	0,18

Tabela V.3 Quadro geral com as medidas de umidade (%) separadas por codificação

Código	Amostras	Min	25%	50%	Média	75%	Max	Des. Padrão	Coef. Var.
BREFC	16	0,01	0,01	0,01	0,25	0,31	1,30	0,38	1,55
DOC	24	0,01	0,72	1,11	1,89	1,69	9,89	2,44	1,29
HF	1	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	0,00
IC	46	0,01	0,01	0,86	1,07	1,34	6,72	1,37	1,28
IDO	2	2,47	2,47	2,47	2,53	2,53	2,59	0,08	0,03
IF	93	0,01	0,01	0,78	1,81	1,59	16,48	3,13	1,73
IGOC	14	0,01	0,31	1,01	1,42	1,66	5,41	1,45	1,02
IGOF	9	2,38	3,43	7,27	8,32	12,09	13,28	4,42	0,53
IMNC	2	1,00	1,00	1,00	5,43	5,43	9,86	6,26	1,15
IMNF	29	0,01	0,14	1,31	2,9	2,63	16,22	4,27	1,48
ITLC	1	9,78	9,78	9,78	9,78	9,78	9,78	0,00	0,00
ITLF	10	0,01	0,01	0,01	0,79	1,55	1,72	0,83	1,05
QFC	1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Total	248	0,01	0,01	0,98	1,94	1,72	16,48	3,15	1,63

A técnica de porosimetria indireta pela lei de Boyle de amostras pulverizadas mostrou ser a melhor opção para quantificação da porosidade total, a microtomografia apresentou limitação quanto o tamanho dos voxels em relação ao tamanho dos poros, já permoporosimetria permitiu apenas determinar a porosidade efetiva.

A determinação de porosidade indireta por picnometria por água e álcool apresentam boa correlação com a técnica pela lei de Boyle. O uso de picnometria por álcool é recomendado para amostras de itabirito goethíticos e quando ocorrer talco como contaminante. A água é recomendada para os demais tipos de itabirito. A aplicação destas técnicas separadas de acordo com as litologias apresenta correlação de $r=0,95$ com a picnometria a hélio. Os resultados obtidos de densidade mineral e porosidade são apresentados na tabela V.4 e V.5 respectivamente.

Tabela V.4 Quadro geral com as medidas de densidade dos grãos minerais (g/cm^3) separadas por codificação

Código	Amostras	Min	25%	50%	Média	75%	Max	Des. Padrão	Coef. Var.
BREFC	16	2,754	3,328	3,389	3,377	3,482	3,707	0,214	0,060
DOC	24	2,820	2,868	2,907	2,943	2,989	3,254	0,101	0,030
HF	1	4,110	4,110	4,110	4,110	4,110	4,110	0,000	0,000
IC	46	2,895	3,269	3,389	3,402	3,561	3,948	0,242	0,070
IDO	2	3,159	3,159	3,159	3,216	3,216	3,272	0,080	0,020
IF	93	2,671	3,222	3,413	3,422	3,566	4,269	0,261	0,080
IGOC	14	3,251	3,323	3,408	3,407	3,465	3,590	0,097	0,030
IGOF	9	3,497	3,515	3,877	3,907	3,996	4,460	0,364	0,090
IMNC	2	3,423	3,423	3,423	3,558	3,558	3,693	0,191	0,050
IMNF	29	2,691	3,021	3,416	3,405	3,726	4,320	0,429	0,130
ITLC	1	2,903	2,903	2,903	2,903	2,903	2,903	0,000	0,000
ITLF	10	2,620	2,650	2,700	2,739	2,791	2,934	0,097	0,040
QFC	1	2,675	2,675	2,675	2,675	2,675	2,675	0,000	0,000
Total	248	2,620	3,110	3,371	3,353	3,546	4,460	0,342	0,100

Tabela V.5 Quadro geral com as medidas de porosidade (%) separadas por codificação

Código	Amostras	Min	25%	50%	Média	75%	Max	Des. Padrão	Coef. Var.
BREFC	15	1,83	5,11	7,42	7,32	8,49	13,38	3,02	0,41
DOC	24	5,41	10,03	10,90	13,62	16,66	31,34	6,67	0,49
HF	1	40,34	40,34	40,34	40,34	40,34	40,34	0,00	0,00
IC	44	4,07	14,34	20,97	20,92	24,90	40,37	8,54	0,41
IDO	2	31,76	31,76	31,76	36,88	36,88	42,00	7,24	0,20
IF	92	6,90	30,61	34,58	33,66	38,07	56,71	8,32	0,25
IGOC	14	15,14	22,22	26,38	28,02	32,34	44,21	7,98	0,28
IGOF	9	36,68	45,52	48,84	48,71	51,77	55,83	5,71	0,12
IMNC	2	22,60	22,60	22,60	40,56	40,56	58,53	25,41	0,63
IMNF	29	19,54	33,19	36,63	37,03	40,23	54,78	7,72	0,21
ITLC	1	52,18	52,18	52,18	52,18	52,18	52,18	0,00	0,00
ITLF	10	25,87	36,89	38,40	38,48	41,27	43,84	5,15	0,13
QFC	1	14,28	14,28	14,28	14,28	14,28	14,28	0,00	0,00
Total	244	1,83	18,72	31,21	28,71	37,92	58,53	12,73	0,44

A técnica desenvolvida por Motta et al. (2016) tende a superestimar a densidade seca e a densidade natural e subestimar a porosidade em quase todos os tipos de materiais coletados. Todavia, o desvio médio encontrado mostra-se menor que o possível erro associado a um depósito com baixo volume amostral, considerando a dispersão dos valores de densidade, permitindo também a melhor regionalização da densidade.

A tabela V.6 apresentam um comparativo entre as medias de densidade seca, porosidade e densidade natural obtidas através de leitura direta com aqueles obtidas indiretamente por métodos matemáticos.

Tabela V.6 Quadro geral com os dados obtidos via medição direta e aqueles inferidos pela metodologia de Motta et al. (2016) e o comparativo com os valores de regressão.

Código	Amostras	Densidade Seca (g/cm ³)			Porosidade (%)			Densidade Natural (g/cm ³)		
		Medida	Motta	Regressão	Medida	Motta	Regressão	Prévia	Motta	Regressão
BREFC	14	3,272	3,013	2,825	7,35	12,54	17,97	3,282	3,075	2,915
HF	1	2,526	2,694	2,552	40,34	39,84	43,00	2,551	2,893	2,767
IC	43	2,799	2,974	2,792	21,10	14,86	20,05	2,828	3,049	2,892
IF	90	2,341	2,388	2,290	34,12	32,61	35,34	2,381	2,551	2,467
IGOC	14	2,545	2,915	2,741	28,02	16,62	21,58	2,582	2,998	2,849
IGOF	9	2,075	2,671	2,532	48,71	35,16	38,46	2,253	2,847	2,724
IMNC	1	2,747	2,883	2,714	22,60	18,73	23,50	2,775	2,976	2,831
IMNF	27	2,260	2,460	2,351	36,21	30,23	33,18	2,320	2,611	2,517
ITLC	1	1,449	1,808	1,793	52,18	40,23	40,70	1,606	2,009	1,997
ITLF	7	1,811	2,086	2,032	37,77	28,72	30,57	1,824	2,230	2,184
QFC	1	2,403	2,301	2,215	14,28	15,54	18,67	2,403	2,378	2,309
TOTAL	208	2,471	2,599	2,471	30,21	26,10	29,70	2,514	2,729	2,619

6 CONCLUSÕES

A realização do trabalho de descrição, coleta de densidade, caracterização química, mineralógica e de porosidade para as 262 amostras de minério de ferro e de dolomito e a comparação com o uso da técnica do cálculo normativo para a medida da DMNA, densidade seca e densidade natural permitiu chegar às conclusões a seguir:

- O uso da técnica de deslocamento de volume possui boa reprodutibilidade a maior fonte de erro está associada a medida do volume em função do uso de proveta. Sugere-se para o uso de provetas de 2000 cm³ o volume mínimo da amostra de 210 cm³ (erro de 5,50%).
- Desconsiderando fatores como a anisotropia da amostra, tais como bandamento, o tamanho mínimo deve ser calculado com base no volume mínimo e o erro máximo aceitável para cada projeto em função do diâmetro de sondagem. Amostras maiores irão gerar menores erros, entretanto serão mais difíceis de serem coletadas como demonstrado. A densidade possui variabilidade considerável o maior número de amostras permitirá melhor representatividade deste parâmetro.
- A realização do ensaio em temperaturas moderadas (20 a 30°C) possuem baixa interferência no ensaio por deslocamento de volume. O impacto da pressão atmosférica do laboratório é irrelevante na realização deste ensaio.
- A picnometria a hélio é a melhor técnica para determinar a densidade dos grãos, entretanto a picnometria clássica possui boa correlação com este método. A água é o fluido com maior aplicabilidade mas o álcool etílico absoluto deve ser utilizado em amostras com goethita ou talco em substituição a água.
- Não é possível de se realizar o processo de plugagem em amostras friáveis de itabirito. O uso da técnica de permoporosimetria pela lei de Boyle e a microtomografia computadorizada não fornecem boa resposta para a medida de porosidade total para amostras de itabirito. Os resultados possuem mais caráter qualitativo.. A porosidade total obtida indiretamente via picnometria clássica

mostrou-se mais coerente do que esses dois métodos. .

- Os dolomitos são as rochas fontes para o manganês presente como contaminantes nos itabiritos. A deposição do manganês está condicionada a presença de cristais de goethita. A fonte de alumina para os itabiritos são a caulinita e a goethita primária. No caso da goethita a alumina forma bandas intercaladas aos cristais.
- A análise de Leco (Carbono e Enxofre) deve ser efetuada de forma rotineira para amostras no minério de ferro pois permite melhor compreensão de valores anômalos e interrelação destes parâmetros com os demais elementos. O enxofre possui considerável peso na correção da PF o que torna a sua quantificação necessária.
- Devido a ocorrência de porosidade intracristalina, a umidade e a saturação são parâmetros de grande oscilação em um mesmo furo, não sendo possível de ser estimada por métodos matemáticos. Deve-se optar sempre pela densidade seca, ocorrendo a necessidade de se determinar a densidade natural essa deve ser quantificada considerando a sazonalidade e as variações do nível de água e, se for realizada em testemunho a amostra deve ser coletada o mais breve possível da execução da manobra de sondagem.
- A porosidade total dos itabiritos pode atingir valores próximos a 60% uma vez que a porosidade intracristalina possui presença relevante principalmente nos itabiritos contaminados. A determinação de valores desta magnitude representa uma quebra de paradigma, o qual era aceito até mesmo pelo próprio autor, que considerava impossível a existência de porosidade superior ao limite teórico de 47,5% pois não considerava a existência de porosidade intracristalina com magnitude que poderia influenciar este valor
- O uso da técnica de cálculo normativo para determinação de densidade mineralógica absoluta (DMNA) possui elevada aplicabilidade e excelente correlação com os dados de picnometria dos grãos. O uso desta técnica pode permitir a obtenção de resultados rápidos e de baixo custo para inferir a porosidade de formações ferríferas sobretudo em depósitos com amostras rotineiras.

- Para modelos de recurso e reserva onde se trabalham com grandes massas e tratando todos os itabiritos como ROM (Run of Mine) não se vê desabono na técnica de inferir a densidade seca, a porosidade e a densidade natural mas para o planejamento de lavra de curto prazo ou onde os itabiritos contaminados podem ter um tratamento diferenciado em relação a classificação de minério ou estéril se deve ter a noção dos descolamentos e se avaliar os riscos associados a aplicação da metodologia de Motta et al. (2016). Neste sentido de avaliação dos vieses, o estudo desenvolvido nesta dissertação pode ser uma boa alternativa para correções da metodologia de Motta et al. (2016) em outras minas em quais tenha sido aplicada. Sugere-se a aplicação da equação de regressão obtida na atualização do modelo de recursos de Abóboras e a execução de ensaios de densidade em amostras de materiais friáveis diretamente em testemunhos de sondagem bem como a determinação da umidade diretamente nos furos de sondagem.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Acredita-se que os objetivos pretendidos nesta dissertação tenham sido atingidos, entretanto alguns temas ainda necessitam de esclarecimento. Sugere-se o desenvolvimento dos trabalhos a seguir:

- O uso de peróxido na quantificação de manganês pode gerar falsos positivos e falsos negativos, a conclusão da existência deste elemento não deve ficar restrita a este ensaio e sugere-se avaliar um outro reagente indicativo para a presença deste contaminante que possa auxiliar a sua identificação durante a descrição geológica.
- O processo de alteração da martita do núcleo para borda deve ser melhor compreendido. Fatores tais como a oxidação da magnetita e rearranjo cristalino podem estar relacionados a geração primária de poros no cristal o qual pode ser o condicionante para atuação do intemperismo. A presença de martita próximo ao contato com o a Formação Gandarela é forte indicativo de controlo estratigráfico, tal característica necessita ser melhor estudada.
- Rotas de concentração dos itabiritos manganésíferos com elevado teor de manganês (>20%) devem ser estudadas uma vez que podem permitir a viabilização deste material como minério de manganês. O baixo grau de cristalização pode favorecer a cinética no processo de refino metalúrgico deste elemento.
- A junção das técnicas de DMNA com geofísica e medida de umidade com curto espaço de tempo após a sondagem pode ser uma metodologia poderosa para quantificação da porosidade total da rocha, mas anteriormente é necessário compreender os fatos que estão ocasionando a superestimativa na medida de geofísica.
- O cálculo normativo apresentou aplicabilidade para 97% das amostras, mas necessita-se aprimorá-lo quanto a distribuição de gibbsita, caulinita e goethita. Dados de mineralogia quantitativa e aplicação da técnica de MIA (Voicu et al., 1997) podem ser uma alternativa de aprimoramento.

REFERÊNCIAS

ABZALOV M. Applied Mine Geology. Bern:Springer International Publishing, 2016. 448p.

ALMEIDA, T. A Perfilagem Geofísica Gama-Gama em Depósitos de Ferro do Quadrilátero Ferrífero – Uma Ferramenta para Medições de Densidade de Rochas. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, 2011. 181p. (Dissertação, Mestrado, Tecnologia Mineral/Metalurgia Extrativa).

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), Washington. RP 40 – Recommended Practices for Core Analysis, 1960. 245p

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API), Washington. RP 40 – Recommended Practices for Core Analysis, 1998. 236p

AMYX, J. W., BASS, D. M. WHITING, R. L. Petroleum Reservoir Engineering. MacGraw-Hill Book Company, 1960. 841p.

ASSIS, A. K. T. Archimedes, the center of gravity, and the first law of mechanics. Montreal -Apeiron., 2008. 200p.

AUGUSTO, K.S., PACIORNIK, S. Porosity Characterization of Iron Ore Pellets by X-Ray Microtomography. Materials Research, v.21, n 2, p1s -9s, 22 jan 2018.

BATERMAN, P.S., CAIRNS-SMITH, A.G., SLOPER, R.W. Photooxidation of hydrated Fe²⁺ significance for banded iron formations. Nature, v. 303, p.163-164.1983

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: an update. Geochimica et cosmochimica Acta, v. 48, n. 4, p. 605-615, 1984.

BEKKER, A., SLACK, J. F., PLANAVSKY, N., KRAPEŽ, B., HOFMANN, A., KONHAUSER, K. O., ROUXEL, O. J. Iron formation: the sedimentary product of a

complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology*, McLean, v.105, n.3, p467-508, 2010.

BECKING, L. G. M.B., KAPLAN, I. R.; MOORE, D. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *The Journal of Geology*, v. 68, n. 3, p. 243s-284s, 1960.

BEUKES, N. J. Precambrian iron-formations of southern Africa. *Economic Geology*, v. 68, n. 7, p. 960-1004, 1973.

BEUKES, N. J. Palaeoenvironmental setting of iron-formations in the depositional basin of the Transvaal Supergroup, South Africa. In: *Developments in Precambrian Geology*. Elsevier, v.6, p. 131s -198s, 1983.

BEUKES, N. J.; GUTZMER, J.; MUKHOPADHYAY, J. The geology and genesis of high-grade hematite iron ore deposits. *Applied Earth Science*, v. 112, n. 1, p. 18s-25s. 2003.

BICKEL, C. E. The CIPW normative calculation. *Journal of Geological Education*, v. 27, p. 80s-82s, 1979.

BOWEN, N. L. The reaction principle in petrogenesis. *The Journal of Geology*, Chicago, v.30, n.3, p. 177s-198s 1922.

BUZUG, T. M. *Computed Tomography: From Photon Statistics to Modern Cone-Beam CT*. Springer, 2008. 525p.

BUZUG, T. M. *Computed tomography*. In: *Springer Handbook of Medical Technology*. Springer, p. 311s-342s. 2011.

CAIRNS-SMITH, A. G. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature*, v. 276, n.5690, p. 807s-808s, 1978.

CARITAT, P., BLOCH, J. & HUTCHEON, I. LPNORM: A linear programming normative analysis code. *Computers & Geosciences*, v. 20, n. 3, p. 313s-347s, 1994.

CASTELLANOS, R.M., ALVAREZ IGLEZIAS, J.C., AUGUSTO, K.S., DOMINGUES, A.L.A, PACIORNIK, S. Optimization fo the Characterization of Iron Ore Pellets by Image Analysis. In: 25° Congresso Brasileiro de Microscopia, 2015, Anais. Armação dos Búzios: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2015. p. 3-4.

CAIRNS-SMITH, A. G. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature*, v. 276, n. 5690, p. 807, 1978.

CHODROS, T.G. Archimedes Life Works and Machines. *Mechanis and Machine Theory*. Elsevier, v.45, p. 1766s-1775s, 2010

COCKELL, C. S.; HORNECK, G. The History of the UV Radiation Climate of the Earth-Theoretical and Space-based Observations. *Photochemistry and Photobiology*, v. 73, n. 4, p. 447s-451s, 2001.

COHEN, D., WARD, C. R. SEDNORM: A program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks based on chemical analyses. *Computers & Geosciences*, v. 17, n. 9, p. 1235s-1253s, 1991.

COSTA, T. A., V., MARQUES, E. A. G., DIGHT, P., MERCER, K. Resultados Preliminares da caracterização Geomecânica das Formações Ferríferas Bandadas em Seus Vários Níveis Intempéricos nas Minas da Borda Oeste do Quadrilátero Ferrífero/MG - Brasil. In: VII Simpósio Brasileiro de Mecânica das Rochas, 2016, Belo Horizonte. O Futuro Sustentável do Brasil Passa por Minas. São Paulo: ABMS, 2016. p1-8s,

CROSS, W., IDDINGS, J. P., PIRSSON, L. V., WASHINGTON, H. S. A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks. *The Journal of Geology*, v.10, n.6, p. 555s-690s, 1902.

Currie, K. L. GENORM: A generalized Norm Calculation. *Computers and Geosciences*, Pergamon Press Ltd., v. 17, n. 1, p. 77s-89s, 1991.

DORR, J. V. N. Supergene iron ores of Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, McLean, v.59, n 7, p1203s-1240s, 01 November 1964.

DORR, J. V. N. Physiographic, stratigraphic, and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. US Government Printing Office. Washington, n 641-A, pp A1-A110, 1969.

ESPINAL, L. Porosity and its Measurement. Material Measurement laboratory, National Institute of Standards and Technology, 2012. 10p.

FABRICIUS, I. L. Chalk: composition, diagenesis and physical properties. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, v. 55, p 97s-128s, 2007.

FEDO, C. M., WAYNE NESBITT, H., YOUNG, G. M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*. v.23, n.10, p. 921s-924s, 1995.

FENG, B., LU, Y., FENG, Q., ZHANG, M., GU, . Talc-serpentine interactions and implications for talc depression. *Mineral Engineering*, v.32, p. 68s-73s, 2012

FETTER, C. W. *Applied hydrogeology*. 4.ed. Long Grove: Waveland Press, 2018. 552p.

FONSECA, L. Avaliação de Métodos de Perfilagem Geofísica na Pesquisa de Minério de Ferro – Estudo de Caso: Definição de Contatos Litológicos na Mina de Capanema, MG.: Núcleo de Geotecnia da UFOP, 2014. 125p. (Dissertação, Mestrado, Geotecnia).

FOURNIER, F.; BORGOMANO, J. Critical porosity and elastic properties of microporous mixed carbonate-siliciclastic rocks. Critical porosity of microporous carbonates. *Geophysics*, v. 74, n. 2, p.93s-109s, 2009.

GLOVER, P.W.J. Courses Notes of MSC in Petroleum Geology. Department of Geology and Petroleum Geology of University of Aberddden UK. 131p. 2001.

GROSS, G.A. A classification of iron deposits in Canada. *Canada Mineral Journal*. McLean, v. 80 n. 10, p87s-92s, 01 out 1959.

GROSS, G.A. Geology of iron deposits in Canada - general geology and evaluation of iron deposits. Canadian Geological Survey, report 22, 181p. 1965.

GROSS, G. A., MCLEOD, C. R. A preliminary assessment of the chemical composition of iron formations in Canada. *The Canadian Mineralogist*, McLean, v. 18, n. 2, p223s-229s, 01 may 1980.

GROSS, G.A., Tectonic systems and the deposition of iron-formation. In Nagy, B. Weber, R. Guerrero, J.C. Shidlowskin M. *Developments and Interactions of the Precambrian Atmosphere, Lithosphere and Biosphere*. Vol 7. *Developments in Precambrian Geology*. Elsevier, cap. 2, p.63s-79s. 1983

GUTZMER, J., BEUKES, N, J. Iron and manganese ore deposits: mineralogy, geochemistry, and economic geology. *GEOLOGY*-Volume IV, p. 43, 2009.

HARNMEIJER, J. P., *Banded Iron Formation: A Continuing Enigma of Geology*. University of Washington, p. 1-24, 2003.

HIDROWEB, A. N. A. Sistema de informações Hidrológicas. 2019. Disponível em : <<https://hidroweb.ana.gov.br/default.asp>>. Acesso em : 20 de setembro de 2019.

HEATH, T. L. The works of Archimedes with the method of Archimedes. Dover Publications, Incorporated, 1912.

HEM, J. Study and Interpretations of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey . 1985. 272p.

HOFFMAN, P. F., KAUFMAN, A. J., HALVERSON, G. P., & SCHRAG, D. P., A Neoproterozoic snowball earth. Science, v. 281, n. 5381, p.1342s-1346s, 28 August 1998.

HOOKE, J. An introduction to porosity. Petrophysics, Richardson, v. 44, n. 03, p.8s-17s, may 2003.

JAEGER, J.C., COOK, N. G. W., ZIMMERMAN, R.W. Fundamentals of Rock Mechanics. BackWell Publishing, 2007.489p.

JAMES, H. L. Sedimentary facies of iron-formation. Economic Geology, McLean v. 49, n. 3, p.235s-293s, 01 may 1954.

JAMES, H. L., Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. Washington: US Government Printing Office, 651p. 1966.

JAEGER, John Conrad; COOK, Neville GW; ZIMMERMAN, Robert. Fundamentals of rock mechanics. John Wiley & Sons, 2009

JEFFERY, G. H., BASSET, J., MENDHAM, J., DENNEY, R. C.. Vogel: Análise química quantitativa. Guanabara Koogan, 1992. 324p.

JUNIA, N.L.D.C.D, FIGUEIREDO E SILVA, R. C., BRANDÃO, P.R.G. Caracterização Tecnológica e Mineralógica dos Itabiritos Quartzo-Dolomítico e Dolomítico da Mina de Jangada, e Uso da Separação Magnética com Método de Concentração. Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ. V.41, p.195s-206s, março 2018.

KELLER, J. U.; STAUDT, R. Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms. Springer Science & Business Media, 2005.184p.

KHAYET, M., MATSUURA, T. Membrane distillation: principles and applications. Elsevier, 2011. 477p.

KIMBERLEY, M. M. Nomenclature for iron formations. Ore Geology Reviews, v. 5, n. 1-2, p1-12s, december,1989.

KLEIN, C., BEUKES, N. J. Proterozoic iron-formations. In: Condie,K. Proterozoic Crustal Evolution.Vol 10. Developments in Precambrian Geology. Elsevier, 1992, cap 10. p383s-418s.

KLOBES, P., MEYER, K., MUNRO, R.G. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. In: Special Publication 960-17. National Institute of Standards and Technology. 2006. 91p.

KONHAUSER, K. O., HAMADE, T., RAISWELL, R., MORRIS, R. C., FERRIS, F. G., SOUTHAM, G., CANFIELD, D. E, Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations?. Geology, v. 30, n. 12, p1079s-1082s, December 2002.

KONHAUSER, K. O. et al. Iron formations: A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history. Earth-Science Reviews, v. 172, p.140s-177s, 2017.

LANDIS, E. N.; KEANE, D. T. X-ray microtomography. Materials characterization, v. 61, n. 12, p. 1305s-1316s, 2010.

LASCELLES, D. F. Banded iron formation to high-grade iron ore: a critical review of supergene enrichment models. Australian Journal of Earth Sciences, Sidney, v. 59, n. 8, p.1105s-1125s, august 2012.

LEITH, C. K., The Mesabi iron-bearing district of Minnesota. Washington: US Government Printing Office, 1903.

LI, N. N., FANE, A. G., HO, W. S. W., MATSUURA, T. Advanced Membrane Technology and Applications. John Willey & Sons, 2008. 994p.

LIMA, P.H.A, SOARES, J.A., ROSA, I.B.C., CARVALHO, R.F., BRAGA, M.A., SILVA, M.D. Petrofísica de Minério de Ferro. In: 13th International Congress of the Brazilian Geophysical Society, 2013, Anais. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geofísica (SBGF), 2013. p.1-6.

LIND, I. A modified Wyllie equation for the relationship between porosity and sonic velocity of mixed sediments and carbonates from the Caribbean Sea. In: 3rd Nordic Symposium on Petrophysics. Nordic Energi Forskningsprogram, 1997.

LIPTON, I. T. A review of density determination methods for iron ore deposit evaluation. In: Proceedings, Iron-making Resources and Reserves Estimation Conference. Australasian Institute of Mining and Metallurgy. 1997. p. 51-56.

MACH, E. The Science of Mechanics. La Salle: Open Court, 1960. 634p.

MENDES, M. C. O. Gênese dos Itabiritos e Minérios Hipogênicos do Quadrilátero Ferrífero com Base em Geoquímica e Isótopos de Ferro e Geocronologia de Rochas Associadas: Instituto de Geociências da UFMG, 2015. 248p. (Tese, Doutorado, Geologia).

MENZEL, D.H. Fundamental Formulas of Physics. Dover, .v1, 1960 225P.

MERODIO, J. C., SPALLETTI, L. A., BERTONE, L. M. A Fortran Program for the calculation of normative components of clay minerals and polytypic rocks. Computers & Geosciences, v. 18, n. 1, p. 47s-61s, 1992.

MIYASHITA, A. M. Litotipos da Mina do Capão Xavier. Vale S.A. 2018. 10 slides.

MOL, V. RIBEIRO, D. Estudo Comparativo da Distribuição Mineralógica da Mina de Alegria usando dados de Microscopia Ótica e de Cálculo Normativo. In: XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica. 2011. Anais. Gramado: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2011. p 1324-1327.

MORRIS, R. C.; WOLFF, K. H. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene-metamorphic processes a conceptual model. In Wolf, K. Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits, vol 13. Regional Studies and Specific Deposits Hardcover. Elsevier., 1985.p. 73-235.

MOTTA, E. G. M. Definição de Domínios Mineralógicos em Minério de Ferro Utilizando Krigagem de Indicadores: Escola de Engenharia da UFRGS, 2014. 223p. (Dissertação, Mestrado, Tecnologia Mineral).

MOTTA, E., MORAES, I., APOLÔNIO, P., RIBEIRO, D., CUNHA FILHO, E.M. Incorporating mineralogical and density parameters in ferrous resource evaluation using mineralogical norm calculation –MNC. In: WORLD MINING CONGRESS, 24th, 2016, Rio de Janeiro. Proceeding... Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Mineração ,2016. p. 209 – 221.

MOURÃO, M.A.A. Caracterização Hidrogeológica do Aquífero Cauê, Quadrilátero Ferrífero, MG: Escola de Engenharia da UFMG, 2007.321p. (Tese, Doutorado, Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)

NESBITT, HWp; YOUNG, G. M., Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, v. 299, n. 5885, p715s-717, 21 october 1982.

NUNES, P. E. M. Script de Automatização do Cálculo de Mineralogia. Vale. 2019

NUR, A., MAVKO, G., DVORKIN, J., GALMUDI, D. Critical Porosity: A key relating physical properties to porosity in rocks. In SEG Technical Program Expanded Abstracts. Society of Exploration Geophysicists, p878s-881s, 1998.

PARREIRA, P. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. LFNATEC, v. 10, p 4s -17s, 2003.

PEREIRA, W. R. Perfilagem Geofísica Aplicada à Determinação de Parâmetros Geomecânicos em Maciços Rochosos: Escola de Minas da UFOP, 2017.239p. (Dissertação, Mestrado, Geotecnia)

PEREIRA, W. R.; CARLOS, D. U. Method and system for quality control in gamma-gamma data during mineral exploration. US20150316678A1 - U.S. Patent Application n. 14/701,180, 5 nov. 2015.

PEREIRA, W. R., CARLOS, D. U., BRAGA., M. A. S. Method and system for evaluation of gamma-gamma well logging data in mineral exploration. US20150316681A1-U.S. Patent n. 9,541,671, 10 jan. 2017.

PEREIRA, W. R.; CARLOS, D. U.; BRAGA, M. A.S. Method and system for density correction for geophysical well logging inside drilling rods. US20150316679A1 -U.S. Patent n. 9,778,393, 3 out. 2017.

PICHÉ, M., JÉBRAK, M. Normative minerals and alteration indices developed for minerals exploration. Journal Geochemical Exploration, Amsterdam, v.82, p. 59s-77s, 2004.

POULTON, S. W.; CANFIELD, D. E. Ferruginous conditions: a dominant feature of the ocean through Earth's history. *Elements*, v. 7, n. 2, p. 107s-112s, 2011.

QUANTACHROME. Gas Pycnometers: True Density Analysis of Powders, Foams and Bulk Solids. Quantachrome Instruments, 2019. 12p.

RAMANAIDOU, E. Génèse d'un gisement latéritique: évolution supergène des itabirites proterozoïques de la mine de fer de Capanema (Minas Gerais, Brésil). Université de Poitiers, 1989.183p. (Tese, Doutorado, Terra, Oceano e Espaço)

RAMANAIDOU, E. R. Genesis of lateritic iron ore from banded iron-formation in the Capanema mine (Minas Gerais, Brazil). *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 56, n. 4, p.605s-620s, 02 june 2009.

RIMSTIDH, J.D. Quartz solubility at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.61, n.13, p.2553s-2558s, 1997.

RIBEIRO, D. T. Enriquecimento Supergênico de Formações Ferríferas Bandadas: Estruturas de Colapso e Desordem. Rio de Janeiro: Instituto de Geociências da UFRJ, 2003. 123p. (Tese, Doutorado, Geologia Econômica).

RIBEIRO, D. T., AVELAR, A., SANTOS, P.A., BRAGA, D. M., MORAES, I. KWITO, R., MACHADO, F., MATTA, J. Avaliação de densidade e porosidade de minério de ferro usando Cálculo Normativo Mineralógico, Difratomia de Raio x, QEMSCAN e Picnometria,. In Encontro de Tecnologia Mineral. 2018. 30 slides.

ROCHA, J. M. P. Definição da Tipologia e Caracterização Mineralógica e Microestrutural dos Itabirites Anfíbolíticos das Minas de Alegria da Samarco Mineração S.A. – Minas Gerais. Faculdade de Engenharia da UFMG, 2008. (Tese, Doutorado, Tecnologia Mineral)

ROSIÈRE, C. A.; CHEMALE JR, F. Itabirites e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero—uma visão geral e discussão. *Revista Geonomos*, v. 8, n. 2, 2000.

ROSIÈRE, C. A., SPIER, C. A., RIOS, F. J., SUCKAU, V. E. The itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade iron ore deposits: an overview. *Reviews in Economic Geology*, v. 15, p.223s-254s, 2008.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C.W., EVERETT, D.H., HAYNES, J.M., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v. 66, n. 8, p. 1739s-1758s, 1994.

SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C. D., DUTRA, A. J. B., PENNA, M. T. M. Manganês. Rochas e Minerais industriais. CETEM/MCTI, p. 633s-647s , 2008.

SANTOS, P. A. Estudo de Densidade de Rochas e Comparação de Técnicas de Medição, na Região do Quadrilátero Ferrífero Minas Gerais, Brasil. Itabira: Instituto Superior de Educação de Itabira, 2006.70p. (Monografia de Licenciatura em Geografia)

SANTOS, P. A., MACHADO, F. Consolidação de dados de densidade. Planilha Eletrônica. Vale S.A., 2014.

SANTOS, P. A., RIBEIRO, D.T, PAULA, J. R. Densidade Mina de Abóboras. Vale S.A. Relatório Interno, 2017.11p.

SCHNEIDER, C. L., NEUMAN, R., BITTERN COURT, L. R. M. Impact of porosity in iron ore metallurgical calculation. In: 1st International Symposium on Iron Ore. 2004, Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, p 255s-263s, 2004.

SHATOKA, V., KOROBAYNIKOV, I., MAIRE, E., GRÉMILLARD, L., ADRIEN, J. Iron ore sinter porosity characterisation with application of 3d x-ray tomography. Ironmaking & Steelmaking, v. 37, n. 5, p. 313s-319s, 2013.

SIMONSON, B. M. Sedimentological constraints on the origins of Precambrian iron-formations. Geological Society of America Bulletin, v. 96, n. 2, p. 244s-252s, 1985.

SIMONSON, B. M.; HASSLER, S. W. Was the deposition of large Precambrian iron formations linked to major marine transgressions?. *The Journal of Geology*, v. 104, n. 6, p. 665s-676s, 1996.

SMALL, C. M., MCNALLY, G.M., GARRET, G., MURPHY, W. R. The Characteristics of Polyethylene Film for Stretch and Cling Film Applications. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*. V. 12, n1, p. 5s-20s, 2004.

SPIER, C. A. Geoquímica e Gênese das Formações Ferríferas Bandadas e do Minério de Ferro da Mina de Águas Claras, Quadrilátero Ferrífero, MG. Instituto de Geociências da USP, 2005. 323p. (Tese, Doutorado, Geoquímica e Geotecnia)

SPIER, DE OLIVEIRA, S. M. B., ROSIÈRE, C. A., ARDISSON, J. D. Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras Mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Mineralium Deposita*, v. 43, n. 2, p. 229s-254s, april 2008.

TANAKA, M., GIRARD, G., DAVIS, R., PEUTO, A., BIGNELL, N. Recommended table for the density of water between 0 C and 40 C based on recent experimental reports. *Metrologia*, v. 38, n. 4, p. 301, 2001.

TAKENO, N. Atlas of Eh-Ph Diagrams : Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan, 2005. 287p.

TAZAKI, K. Formation of Banded Iron-Manganese Structures by Natural Microbial Communities. *Clays and Clay Minerals*. V.48, n.5, p.511s-520s, 2000

TELES, A. P. Aplicação da Microtomografia Computadorizada de Raios X por Dupla-Energia na Caracterização de Materiais Porosos. COPPE – UFRJ, 2016. 87p. (Tese, Doutorado, Engenharia Nuclear).

TIAB, D., DONALDSON, E. C. Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. Elsevier. 2004. 926p.

TOWE, K. M. Precambrian atmospheric oxygen and banded iron formations: a delayed ocean model. *Precambrian Research*, v. 20, n. 2-4, p. 161-170, may 1983.

TRENDALL, A. F. Three great basins of Precambrian banded iron formation deposition: a systematic comparison. *Geological Society of America Bulletin*, v. 79, n. 11, p. 1527-1544, 1968.

TRENDALL, A. F.; BLOCKEY, J. B. The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia with special reference to the associated crocidolite. Geological Survey of Western Australia, 1970.

TRENDALL, A. F.; MORRIS, R. C. Iron-formation: facts and problems. Elsevier, 1983. 532p.

VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa 5ed. Guanabara Dois, 1981. 635p.

VAN HISE, C. R., LEITH, C. K. The geology of the Lake Superior region. US Government Printing Office, Washington, 1911. 641 p.,

VARAJÃO, C. A. C., BRUAND, A., RAMANAIDOU E. R., BILKES, R. Microporosity of BIF hosted massive hematite ore, Iron Quadrangle, Brazil. In: Anais da Academia Brasileira de Ciência. V. 74, n.1, p. 113s-126, 2002.

VOICU, G.; BARDOUX, M; VOICU, D. Mineralogical norm calculations applied to tropical weathering profiles in *Mineralogical Magazine*, London, v.61, n.2, p185s-p196s, abr.1997

WALTER, M. R.; HOFMANN, H. J. The palaeontology and palaeoecology of Precambrian iron-formations. In: TRENDALL, F.; MORRIS, C. Iron Formation: Facts

and Problems. Vol 6. Developments in Precambrian Geology. Elsevier, p. 373s-400s, 1983.

WAGNER, W.; PRUß, A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. Journal of physical and chemical reference data, v. 31, n. 2, p. 387s-535s, 2002.