



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

MESTRADO PROFISSIONAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODELO GEOMETALÚRGICO PARA PREDIÇÃO DE APATITA A PARTIR DE
ANÁLISES QUÍMICAS DE ÓXIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

FELIPE TEIXEIRA DE OLIVEIRA

ARAXÁ-MG

2023

FELIPE TEIXEIRA DE OLIVEIRA

**MODELO GEOMETALÚRGICO PARA PREDIÇÃO DE APATITA A PARTIR DE
ANÁLISES QUÍMICAS DE ÓXIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais — CEFET-MG, Campus Araxá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Orientador: Prof. Dr. Natal Junio Pires

Coorientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

ARAXÁ-MG

2023

Oliveira, Felipe Teixeira de.

O48m Modelo geometalúrgico para predição de apatita a partir de análises químicas de óxidos por fluorescência de raios-X / Felipe Teixeira de Oliveira. – 2023.

103 f. : il.

Orientador: Prof. Natal Junio Pires.

Coorientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2023.

Bibliografia.

1. Beneficiamento de minérios – Teses. 2. Mineralogia – Teses. 3. Geometalurgia – Teses. 4. Flotação de minério fosfático – Teses. I. Pires, Natal Junio. II. Guimarães Junior, Mario. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 622.7:549

FELIPE TEIXEIRA DE OLIVEIRA

MODELO GEOMETALÚRGICO PARA PREDIÇÃO DE APATITA A PARTIR DE ANÁLISES QUÍMICAS DE ÓXIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais — CEFET-MG, Campus Araxá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

Aprovada em 25/08/2023 pela seguinte comissão examinadora

Prof. Dr. Natal Junio Pires
(Orientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior
(Coorientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Dr. Leandro Henrique Santos
CEFET-MG

Prof^a. Dr^a. Michelly de Oliveira Santos
PPGEMIN/CEFET-MG

ARAXÁ-MG

2023

**ATA DA 23ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MINAS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Aos 25 (vinte e cinco) dias do mês de agosto do ano de 2023 (dois mil e vinte três), às 16h00min (dezesesseis horas), na sala 702, CEFET-MG – Campus Araxá, foi instalada a Sessão Pública para a Defesa de Dissertação do Mestrando FELIPE TEIXEIRA DE OLIVEIRA, sendo a banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Natal Junio Pires (Presidente) – CEFET-MG, Prof. Mario Guimarães Junior (Coorientador) – CEFET-MG, Prof^a. Dr^a. Michelly dos Santos Oliveira – CEFET-MG e Prof. Dr. Leandro Henrique Santos (Membro externo) – CEFET-MG.

Dando início aos trabalhos o(a) Presidente, com base no Regulamento do Programa e nas Normas que regem as Sessões de Defesa de Dissertação, concedeu ao Mestrando FELIPE TEIXEIRA DE OLIVEIRA, até 40 (quarenta) minutos para a apresentação do seu trabalho intitulado: **“MODELO GEOMETALÚRGICO PARA PREDIÇÃO DE APATITA A PARTIR DE ANÁLISES QUÍMICAS DE ÓXIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X”**, na Área de Concentração: Engenharia de Minas e Linha de Pesquisa Processamento de Minério e Rejeitos. Terminada a exposição, o Presidente da Banca examinadora passou a arguição do candidato pelos membros da banca examinadora. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a Sessão, o(a) Presidente solicitou aos presentes que se retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse à análise e decisão, anunciando, a seguir, publicamente, que o Mestrando foi aprovado, por unanimidade. Para constar, foi lavrada a presente ATA que, após aprovada, vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pelo Mestrando.

Araxá-MG, 25 de agosto de 2023.

Prof. Dr. Natal Junio Pires

(Orientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

(Coorientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Prof^a. Dr^a. Michelly de Oliveira Santos

PPGEMIN/CEFET-MG

Prof. Dr. Leandro Henrique Santos

CEFET-MG



Emitido em 25/08/2023

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 1/2023 - DCAX (11.57)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 11:11)

LEANDRO HENRIQUE SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMCAX (11.57.04)
Matrícula: ###560#3

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 10:59)

MARIO GUIMARAES JUNIOR
COORDENADOR
PPGEMIN (11.52.17)
Matrícula: ###395#8

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 11:12)

MICHELLY DOS SANTOS OLIVEIRA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DMCAX (11.57.04)
Matrícula: ###233#2

(Assinado digitalmente em 28/08/2023 08:32)

NATAL JUNIO PIRES
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DFGAX (11.57.03)
Matrícula: ###455#9

(Assinado digitalmente em 29/08/2023 14:53)

FELIPE TEIXEIRA DE OLIVEIRA
DISCENTE
Matrícula: 2021#####5

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/documentos/> informando seu número: **1**, ano: **2023**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **28/08/2023** e o código de verificação: **8ba90a9f4f**

*À minha família,
Cleusa Teixeira de Oliveira (mãe) e
Jade Osti (esposa).*

Agradecimentos

Primeiro, agradeço a Deus por tudo.

À minha mãe, Cleusa Teixeira, que, como professora, nunca mediu esforços e recursos para minha educação.

À minha esposa, Jade Osti, que me “incentivou na volta aos estudos”.

Ao CEFET-MG, por possibilitar minha dissertação e, principalmente, por todo conhecimento disponibilizado por meio de seus professores.

Ao meu orientador, professor Natal Junio Pires, pela orientação e pelo aprofundamento estatístico que viabilizou um grande leque de opções, inclusive dentro da empresa na qual trabalho.

Um especial agradecimento a todos os professores que fizeram parte da minha vida, contribuindo diretamente para minha formação, e, aos colegas de trabalho, que também, de maneira direta, contribuíram para o conhecimento prático.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram, tanto na formação profissional, quanto no cumprimento deste trabalho.

Resumo

A Geometalurgia é uma combinação de informações geológicas e metalúrgicas provenientes da mina, incluindo análises químicas, capaz de prever o comportamento de um minério, visando à maximização do Valor Presente Líquido (VPL), que é um importante indicador financeiro. Esta otimização pode ser alcançada via elevação da recuperação metalúrgica e/ou via redução de custos operacionais, principalmente àqueles relacionados ao consumo de reagentes. Atualmente, a geometalurgia na empresa tem sido realizada pela equipe de geologia, que classifica o minério em 5 (cinco) tipologias baseadas em descrições de furos e análises químicas. Cada tipologia é indexada com informações metalúrgicas (recuperação, consumo de reagente, lama natural e teores de cada óxido). No entanto, dentro de uma mesma tipologia é possível observar diferenças metalúrgicas. Por essa razão, uma nova abordagem é proposta neste trabalho. Com um banco de dados, obtidos a partir de furos de sonda, o qual contém informações de análises química e mineralógica, utilizou-se o software Minitab® para a obtenção de um modelo de regressão linear com um $R^2_{(pred)}$ de 92,76%, capaz de prever o percentual de fósforo (P), proveniente de apatitas (P-apatítico) de cada amostra. Esta abordagem, diferentemente da anterior que classifica o minério em classes, determina numericamente o P-apatítico de cada bloco de minério por meio de análise química. Na sequência foi verificado se o P-apatítico obtido pelo modelo apresenta efeito significativo para o modelo geometalúrgico via testes laboratoriais. Os testes de flotação em laboratório foram realizados, em colunas de bancada, utilizando o P-apatítico como fator, juntamente com outros fatores importantes para testes de flotação que são eles: dosagem de reagente e pH. Como resultado desses testes o P-apatítico mostrou-se com efeito significativo tanto para a recuperação metalúrgica, com uma contribuição de 33,65%, quanto para o teor de P_2O_5 no concentrado, com uma contribuição de 66,84%. O modelo geometalúrgico idealizado com informações do P-apatítico apresentou um $R^2_{(pred)}$ de 94,03% para a recuperação metalúrgica e 62,83% para o teor. Esses valores de R^2 mostram a relevância estatística para esta nova abordagem proposta, uma vez que existe uma evidência concreta de que o P-apatítico é um fator estatisticamente relevante para um futuro modelo geometalúrgico.

Palavras-chave: Modelo geometalúrgico; Regressão linear; Flotação de minério fosfático e Planejamento Fatorial.

Abstract

Geometallurgy is a combination of geological and metallurgical information from the mine, including chemical analysis, capable of predicting the behavior of an ore, aiming at maximizing the Net Present Value (NPV), which is an important financial indicator. This optimization can be achieved by increasing metallurgical recovery and/or by reducing operating costs, mainly those related to the consumption of reagents. Currently, the company's geometallurgy has been carried out by the geology team, which classifies the ore into 5 (five) typologies based on hole descriptions and chemical analyses. Each typology is indexed with metallurgical information (recovery, reagent consumption, natural mud and contents of each oxide). However, within the same typology it is possible to observe metallurgical differences. For this reason, a new approach is proposed in this work. With a database, obtained from drill holes, which contains chemical and mineralogical analysis information, Minitab® software was used to obtain a linear regression model with an $R^2_{(pred)}$ of 92.76%, capable of predicting the percentage of phosphorus (P) from apatites (P-apatite) in each sample. This approach, unlike the previous one that classifies the ore into classes, numerically determines the P-apatite of each ore block through chemical analysis. Next, it was verified whether the P-apatite obtained by the model has a significant effect on the geometallurgical model via laboratory tests. The laboratory flotation tests were carried out, in bench columns, using P-apatite as a factor, along with other important factors for flotation tests, which are: reagent dosage and pH. As a result of these tests, P-apatite showed a significant effect both for metallurgical recovery, with a contribution of 33.65%, and for the content of P_2O_5 in the concentrate, with a contribution of 66.84 %. The geometallurgical model idealized with information from P-apatite showed an $R^2_{(pred)}$ of 94.03% for metallurgical recovery and 62.83% for grade. These values of R^2 show the statistical relevance for this proposed new approach, since there is concrete evidence that P-apatite is a statistically relevant factor for a future geometallurgical model.

Keywords: Geometallurgical model; Linear regression; Phosphatic ore flotation and Factorial design.

Lista de Figuras

Figura 2.1	Fluxograma de beneficiamento da rocha fosfática. (Continua na próxima página...)	11
Figura 2.1	Fluxograma de beneficiamento da rocha fosfática. (Continuação..)	12
Figura 2.2	Cristais de apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$.	13
Figura 2.3	Cadeia produtiva de fertilizantes.	16
Figura 2.4	Esquema de produção H_3PO_4 a partir da rocha fosfática e usos.	19
Figura 2.5	Flotação de apatita.	23
Figura 2.6	Representação esquemática de uma coluna de flotação.	24
Figura 2.7	Topo de uma coluna de flotação.	25
Figura 2.8	Coletores típicos usados na flotação.	27
Figura 2.9	Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquidas.	28
Figura 2.10	Contato bolha de ar/superfície do mineral em um sistema com e sem coletor.	28
Figura 2.11	Representação da adsorção de coletores na superfície mineral.	29
Figura 2.12	Estruturas da amilose e da amilopectina.	31
Figura 2.13	Representação esquemática da produção de raios-X.	32
Figura 2.14	Representação de um átomo emitindo raios-X e elétron Auger.	34
Figura 2.15	Fluorescência de raios-X resultante da ejeção de um elétron de nível interno (camada K).	36
Figura 2.16	Esquema das transições eletrônicas num átomo que originam os raios-X.	36
Figura 2.17	Digrama com as principais emissões/transições eletrônicas em XRF.	37
Figura 2.18	Espectrometria dispersiva de comprimento de onda de fluorescência de raios X.	39
Figura 2.19	Espectrômetro de fluorescência de raios-X de dispersão de energia.	40
Figura 2.20	Esquema de um detector de raios-X PIN.	41
Figura 2.21	Ilustração do efeito matriz.	43
Figura 2.22	Representação esquemática de equipamento utilizado para MEV/EDS.	45

Figura 2.23	Imagens de alguns dos sinais gerados com MEV.	46
Figura 2.24	Representação esquemática de um detector empregado em MEV.	46
Figura 2.25	Imagem de uma nova espécie de aranha sul-americana da família <i>Oonopidae</i>	46
Figura 2.26	Imagens de MEV/EDS. Mapa composicional em falsa cor.	49
Figura 2.27	Modelo geral de um processo ou sistema.	50
Figura 2.28	Representação gráfica do resíduo e desvios de Erro puro e de Falta de ajuste para um ponto y_{ij}	55
Figura 3.1	Aparelhos de EDXRF e MEV.	61
Figura 3.2	Máquinas de pesagem (esquerda) e de fusão (direita).	61
Figura 3.3	Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3	63
Figura 3.4	Homogeneização e quarteamento de amostra por pilha alongada.	65
Figura 3.5	Fluxograma geral de testes.	66
Figura 3.6	Moinho de bolas usado na moagem das amostras.	67
Figura 3.7	Coluna de flotação.	67
Figura 3.8	Banho-maria em chapa de aquecimento.	68
Figura 3.9	Parametrização dos testes de flotação.	69
Figura 3.10	Equipamento de agitação (esquerda) e balança analítica (direita).	69
Figura 3.11	Célula de flotação empregada no estudo.	70
Figura 4.1	Gráfico de valor medido por valor previsto para modelo sem “limpeza”.	78
Figura 4.2	Gráfico de valor medido por valor previsto após “limpeza” do modelo.	80
Figura 4.3	Comparativo de P-apatítico, alto e baixo, previsto pelo modelo.	86
Figura 4.4	Gráfico normal dos efeitos padronizados para recuperação metalúrgica.	89
Figura 4.5	Gráfico normal dos efeitos padronizados para teor de P_2O_5 do concentrado.	90
Figura 4.6	Gráfico de otimização de resposta.	92

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Produção e reservas mundiais de fosfato.	15
Tabela 3.1	Matriz planejamento de experimento – Fatorial 2^3	64
Tabela 4.1	Valores percentuais de óxidos, RCP e P-apatítico nas 59 amostras.	72
Tabela 4.2	Regressão dos Melhores Subconjuntos: P-Apatítico	75
Tabela 4.3	Correspondência entre as variáveis regressoras e os óxidos analisados.	76
Tabela 4.4	Sumário do modelo obtido.	77
Tabela 4.5	Análise de variância do modelo.	77
Tabela 4.6	Resultados de previsão do modelo obtido sobre amostras.	78
Tabela 4.7	Sumário do modelo obtido.	79
Tabela 4.8	Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual — P-apatítico Baixo	81
Tabela 4.9	Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual — P-apatítico Alto	82
Tabela 4.10	Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual – P-apatítico Baixo	84
Tabela 4.11	Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual – P-apatítico Alto	85
Tabela 4.12	Ensaio e resultados dos testes de flotação.	87
Tabela 4.13	Análise de variância do modelo.	89
Tabela 4.14	Sumário do modelo obtido.	90
Tabela 4.15	Análise de variância do modelo.	91
Tabela 4.16	Sumário do modelo obtido.	91

Lista de Símbolos

- #: Número de aberturas por polegada em peneiras granulométricas
- Å: Angstrom: 10^{-10} metros
- µg: micrograma
- µm: micrômetro
- fs: Femtossegundo: 10^{-15} segundos
- g: grama
- K: Potássio
- kg: quilograma
- mL: mililitro
- N: Nitrogênio
- P: Fósforo
- s: Segundos
- t: Toneladas
- W: Tungstênio

Lista de Siglas e Abreviaturas

AICc:	Critério de Informação de Akaike Corrigido
ANOVA:	Análise de Variância
AR:	Acumulado Retido
BIC:	Critério de Informação Bayesiano
DAP:	Diammonium phosphate
DRX:	Difração de raios-X
ED-XRF:	X-ray Fluorescence Spectrometer
EDS:	Espectrômetro por dispersão de energia (<i>energy dispersive spectrometer</i>)
EDXRF:	Energy-Dispersive X-ray Fluorescence
FRX:	Fluorescência de raios-X
MAP:	Monoammonium phosphate
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLA:	Mineral Liberation Analyser (<i>software</i>)
pH:	Potencial hidrogeniônico
PRESS:	Predicted Residual Error Sum of Squares (soma dos quadrados predita)
R:	Retido
RM:	Recuperação metalúrgica. Noutro sentido: massa retida.
ROM:	Run of mine
RPM:	Rotações por minuto
S:	desvio padrão da distância entre os valores dos dados e os valores ajustados
SAG:	moinho semi-autógeno
SEM:	Scanning Electron Microscope
SSP:	Single superphosphate
TSP:	Triple superphosphate
VPL:	Valor Presente Líquido ou Net Present Value (NPV)
WD:	Wavelength-Dispersive

- WDS: Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy
- WDXRF: Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy
- XRA: X-ray Absorption
- XRD: X-ray powder diffraction
- XRF: X-ray Fluorescence

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
Lista de Siglas e Abreviaturas	xv
Sumário	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Tema	1
1.2 Problematização	3
1.3 Justificativa	4
1.4 Hipótese	5
1.5 Objetivos	5
1.5.1 Objetivo Geral	6
1.5.2 Objetivos específicos	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 A mineração de fosfato e sua importância	8
2.2 Obtenção e usos de ácido fosfórico	17
2.3 Principais fertilizantes provenientes do ácido fosfórico	19
2.3.1 Obtenção do Superfosfato Simples (SSP)	20
2.3.2 Obtenção do Superfosfato Triplo (TSP)	21
2.3.3 Obtenção do Fosfato de Monoamônio (MAP)	21
2.3.4 Obtenção do Fosfato de Diamônio (DAP)	22
2.4 Flotação	22
2.4.1 Reagentes da flotação	25

2.4.2	Reagente coletor para flotação apatita	29
2.4.3	Reagente depressor para flotação de apatita	30
2.5	Histórico dos raios-X	30
2.5.1	Processo de emissão de raios-X	32
2.5.2	Nomenclatura dos raios-X	35
2.5.3	Métodos analíticos que utilizam raios-X	38
2.5.4	Fluorescência de raios-X de dispersão de energia	38
2.5.5	Algumas limitações da fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)	42
2.6	Análise mineralógica	43
2.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
2.6.2	Mineral Liberation Analyzer (MLA)	48
2.7	Estatística, planejamento e análise de experimentos	49
2.8	Modelo de regressão linear múltipla	51
2.8.1	Análise de variância (ANOVA) da regressão linear múltipla	54
2.8.1.1	Diagnóstico de modelos	55
3	MATERIAL E MÉTODOS	59
3.1	Materiais	59
3.2	Métodos	59
3.2.1	Criação do modelo de predição do P-apatítico	59
3.2.2	Caracterização mineralógica e química	60
3.2.3	Obtenção do modelo de regressão linear para prever o P-apatítico	62
3.2.4	Modelo geometalúrgico	62
3.2.4.1	Planejamento fatorial dos testes de flotação	62
3.2.4.2	Preparação de amostra de minério para teste de flotação	64
3.2.5	Procedimento para os testes de bancada de flotação em coluna	66
3.2.6	Preparação do coletor	66
3.2.6.1	Preparação do depressor	70
3.2.6.2	Teste de flotação em coluna de bancada	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	Obtenção do modelo de previsão de P-apatítico	72

4.2	Caracterização das amostras testadas	79
4.3	Testes de Flotação	87
4.3.1	Análise da Recuperação metalúrgica	88
4.3.2	Análise do teor do concentrado	90
5	CONCLUSÃO	94
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

INTRODUÇÃO

Neste capítulo expõe-se a essência do que vem a ser o trabalho aqui apresentado, indo do tema da pesquisa à problematização, justificativa, hipótese, metas e objetivos (geral e específicos).

1.1 Tema

A Geometalurgia é a análise de dados geológicos correlacionados, especialmente, para a modelagem preditiva de operações metalúrgicas extrativas. Estudos desta natureza contribuem para uma perspectiva sistêmica da cadeia de valor mineral, portanto, coordena a mineração, armazenamento e homogeneização, com as operações unitárias individuais que ocorrem nas plantas de processamento mineral. Essa perspectiva supera as tradicionais barreiras interdisciplinares, levando a decisões estratégicas e práticas operacionais mais eficazes (NAVARRA *et al.*, 2017).

Em algumas minas, a lógica empregada por gerentes e engenheiros pode estar fundamentalmente correta, contudo, estudos mais aprofundados podem beneficiar o ajuste quantitativo das configurações operacionais ou a simplificação dos dados recebidos. Em particular, modelos geometalúrgicos são desenvolvidos para relacionar o rendimento do circuito de moagem aos dados mineralógicos recebidos e, em seguida, prever até mesmo a cinética de flotação. Com os recentes avanços computacionais e facilidade maior de obtenção de dados, os sistemas de informação modernos são agora um meio de integrar modelos geometalúrgicos em processos de tomada de decisão diários, mensais e de longo prazo (CHAMBERS; THORNTON, 2016).

Os tomadores de decisão devem considerar uma série de dados, os quais estão disponíveis em diferentes prazos e com diferentes níveis de confiança. Para mitigar o risco, os planos de produção de longo prazo devem ser suficientemente flexíveis para permitir decisões ideais de curto prazo, à medida que informações mais detalhadas se tornam disponíveis. Os planos não devem ser excessivamente dedicados a um único cenário possível (por exemplo, o cenário

“médio”). Em vez disso, eles devem ser configurados para que tenham um bom desempenho em toda a distribuição de cenários possíveis. Isso é particularmente verdadeiro para a produção de minas, que está sujeita a várias formas de incerteza ambiental e de mercado (LAMGHARI & DIMITRAKOPOULOS, 2016).

Um mecanismo importante para mitigar a incerteza é desenvolver modos alternativos de operação. Por exemplo, um modelo geometalúrgico pode determinar que um certo tipo de minério é econômico se for moído em granulometria superior (mais grossa). No entanto, a passagem de uma moagem fina para uma moagem grossa pode implicar o esvaziamento do moinho semi-autógeno (moinho SAG) e a introdução de esferas de aço maiores, o que corresponderia a uma alteração do modo de funcionamento. Esse tipo de alternância não deve ser feito todos os dias, por exemplo, mas apenas de acordo com critérios táticos, que consideram as previsões do plano de lavra de longo prazo, bem como os dados geometalúrgicos recebidos. Geralmente, os modos operacionais podem harmonizar vários segmentos da cadeia de valor mineral, por exemplo, um modo operacional prescreve os parâmetros de moagem, ao mesmo tempo em que prescreve os correspondentes parâmetros a montante para estocagem e mistura, bem como os correspondentes parâmetros a jusante para flotação. Assim, os modos operacionais são uma consideração fundamental dentro de uma perspectiva de todo o sistema (NAVARRA *et al.*, 2017).

Neste sentido, a modelagem geometalúrgica e otimização estocástica são áreas ativas de pesquisa. Há um incentivo econômico substancial para fundir essas áreas no desenvolvimento de planos de mineração de longo prazo que mitiguem a incerteza geológica. Considerando os diversos desafios observados em diferentes minas, é importante estabelecer conceitos unificadores, que sirvam de ponto de partida para soluções quantitativas customizadas. A colaboração contínua entre a indústria e a academia fornecerá a próxima geração de ferramentas que empregam uma perspectiva de todo o sistema para avaliar e otimizar projetos de mineração (GOODFELLOW & DIMITRAKOPOULOS, 2016).

Os modelos geometalúrgicos são desenvolvidos considerando os quatro aspectos a seguir, listados em nível crescente de detalhes:

- **Mineralogia:** Distribuição e correlações entre frações mássicas de diferentes minerais.
- **Liberação:** Distribuição de minerais em partículas separadas em função do tamanho da partícula, exposição e grau de liberdade.

- **Textura:** Distribuição, forma e orientação dos grãos de cristal dentro da matriz mineral.
- **Química Mineral:** Correlações entre os aspectos precedentes e a presença de elementos de interesse, ou elementos de penalidade.

Diante da importância anteriormente assinalada em relação aos modelos geometalúrgicos, neste trabalho tem-se a intenção de obter um modelo geometalúrgico que possa elevar a qualidade de tomadas de decisão e planejamento numa mina de fosfato localizada na região do Alto Paranaíba no estado Minas Gerais. Passa-se daqui para diante à apresentação dos detalhes e correlações desejadas neste trabalho.

1.2 Problematização

Os modelos geometalúrgicos desempenham um papel crucial no campo da mineração, fornecendo uma compreensão abrangente da variabilidade e complexidade dos corpos de minério. Esses modelos integram dados geológicos e metalúrgicos, juntamente com outras informações relevantes, para criar uma abordagem multidisciplinar para caracterização de minério e otimização da mineração.

O trabalho em questão se concentra na obtenção de um modelo geometalúrgico que considera a variável P-apatítico como variável resposta no modelo, dentro de uma sistemática de planejamento de experimento (*Design of Experiments* - DoE), em que as variáveis regressoras serão os teores dos óxidos: P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e TiO_2 . A partir daí ter-se-á um modelo de regressão linear múltipla entre os teores de óxidos (variáveis regressoras) e o percentual de P-apatítico (variável resposta). Atualmente o P-apatítico ainda não é considerado como uma variável para o processo de beneficiamento, mas o estudo em questão poderá ser o ponto de inflexão que irá demonstrar uma possível correlação entre esta resposta e o beneficiamento. Contudo, neste momento o estudo ainda se limita a testes de bancada realizados com amostras de furo de sonda.

Ao realizar os experimentos em bancada com amostras provenientes de furo de sonda, o trabalho busca avaliar a significância do modelo obtido, em condições controladas, dentro de um laboratório. Espera-se que os resultados alcançados possam contribuir no sentido de aprimorar a eficiência do processo de mineração e reduzir os custos envolvidos, principalmente relacionados ao gasto de reagentes e consumo de energia elétrica.

A mineradora em questão enfrenta um desafio significativo na inferência da recuperação metalúrgica do modelo de blocos da mina. Embora análises mineralógicas e químicas sejam realizadas para definir quais blocos são estéreis, e quais são minério, o cálculo da recuperação metalúrgica não leva em conta a possibilidade de que, nem todo o P_2O_5 analisado por fluorescência de raio-X, seja proveniente do mineral de interesse, neste caso, a apatita.

Como resultado, não há hoje na empresa, uma compreensão precisa da recuperação metalúrgica em seus blocos de minério. Uma forma de tentar entender e resolver este problema, seria a execução de análises mineralógicas contínuas (por exemplo, de hora em hora). Contudo, a análise mineralógica com esta periodicidade (hora em hora), tanto em termos práticos quanto econômicos, inviabiliza a operação, pois, além de ser formado por um conjunto de técnicas que apresentam resposta lenta, ainda assim tais análises possuem um elevado custo financeiro.

Dito isso, torna-se evidente que a elaboração de um modelo geometalúrgico capaz de estimar o teor de P-apatítico a partir de análises por fluorescência de raios-X (um método considerado “simples e relativamente rápido”) dos óxidos presentes na amostra, e posterior utilização desse valor como fator para avaliar sua influência na recuperação metalúrgica, representaria um avanço extraordinário em termos operacionais e econômicos. Outro ponto de relevância é que a obtenção de um modelo geometalúrgico que seja estatisticamente significativo, terá implicações robustas na otimização dos processos de flotação e na melhoria da eficiência operacional, impactando-se assim diretamente no Valor Presente Líquido (VPL)¹ da empresa onde se desenvolveu este trabalho.

Em resumo, o trabalho se concentra na exploração de um modelo geometalúrgico que leva em conta a variável reposita (%) de P-apatítico num modelo de regressão linear múltipla com vistas à predição do (%) de P-apatítico a partir de análises química dos teores de óxidos que compõem as amostras obtidas a partir de furos de sonda. Na sequência, com base nos resultados obtidos, avaliar a viabilidade do uso desse modelo no processo de mineração.

1.3 Justificativa

O presente trabalho se justifica pelo fato de que atualmente, a empresa em que ele foi desenvolvido se vale dos métodos convencionais de análise mineralógica, como, por exemplo,

¹ O valor presente líquido (VPL) é a diferença entre o valor presente das entradas de caixa e o valor presente das saídas de caixa durante um período de tempo.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS) e *Mineral Liberation Analyser* (MLA), o que exige um grande investimento de tempo e recursos financeiros, e, portanto, limitam a quantidade de análises possíveis.

Como alternativa, este estudo propõe a obtenção de um modelo geometalúrgico para estimar o teor de P-apatítico em amostras, a partir do uso apenas da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X para determinação dos teores de óxidos (P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e TiO_2) presentes na amostra, os quais, supostamente estejam correlacionados com esta variável resposta, (%) de P-apatítico. Tal técnica tem a capacidade de determinar os teores destes óxidos a um custo relativamente baixo e num tempo consideravelmente curto de reposta.

No caso de obtenção de um modelo geometalúrgico significativo, este permitirá obter informações semelhantes às dos métodos convencionais de análise mineralógica, porém de forma rápida e viável economicamente. Com esse modelo, será possível estimar o teor de P-apatítico em todos os testes de flotação, dimensionando, por conseguinte, seu efeito na flotação, o que, sem dúvidas aprimorará a eficiência geral do processo de beneficiamento do minério de fosfato.

1.4 Hipótese

A partir da problemática trazida anteriormente, espera-se que seja razoável a obtenção de um modelo geometalúrgico para a estimação do P-apatítico a partir da determinação dos teores de óxidos presentes numa dada amostra, empregando-se para tal análises por fluorescência de raios-X.

Consequentemente, este trabalho de pesquisa procura responder à seguinte pergunta norteadora: *“Será possível a obtenção de um modelo metalúrgico que seja capaz de estimar, com segurança estatística, o teor de P-apatítico a partir dos dados de análise por fluorescência de raios-X e, assim permitir a avaliação do impacto desse fator (P-apatítico) nos resultados de testes de flotação em bancada?”*

1.5 Objetivos

Um modelo geometalúrgico é uma abordagem multidisciplinar usada na indústria de mineração para integrar dados de processamento geológico, metalúrgico e mineral numa es-

estrutura abrangente. O objetivo é fornecer uma melhor compreensão da distribuição espacial e variabilidade do minério e características mineralógicas dentro de um depósito. Ao combinar informações geológicas e mineralógicas com dados de testes metalúrgicos, o modelo ajuda a otimizar as operações de mineração e processamento mineral.

Neste trabalho será investigado a possibilidade de obtenção de um modelo geometalúrgico que leva em conta a variável resposta P-apatítico e teores de óxidos que compõem uma amostra de minério como variáveis regressoras. A partir da capacidade de previsibilidade do modelo, pretendeu-se melhorar a eficiência do processo de mineração numa empresa localizada no Alto Paranaíba, no estado de Minas Gerais.

Nesta etapa, o estudo se limitou a testes de bancada com amostras oriundas de furo de sonda, visando avaliar a viabilidade do modelo obtido em condições controladas. Os resultados obtidos puderam contribuir para o aprimoramento da eficiência do processo de mineração de fosfato, bem como para a redução de custos associados.

1.5.1 Objetivo Geral

O objetivo foi o de desenvolver um modelo geometalúrgico que possa prever a recuperação metalúrgica de apatita durante o processo de flotação em bancada. Isso será alcançado através da obtenção de um modelo de regressão linear múltipla. Especificamente, o modelo será capaz de estimar o teor de P-apatítico no minério com base em dados de análise química por fluorescência de raios-X. Em seguida, esse valor estimado de P-apatítico será utilizado como um fator para avaliar sua influência na recuperação metalúrgica. Acredita-se que o modelo geometalúrgico resultante terá implicações significativas na otimização dos processos de flotação, levando, conseqüentemente a uma melhoria da eficiência operacional para o minério de fosfato em questão.

1.5.2 Objetivos específicos

- Obter um modelo estatisticamente significativo que correlacione a variável resposta, (%) de P-apatítico, com os teores de óxidos (variáveis regressoras) que compõem uma amostra de minério de fosfato;
- Avaliar a influência do valor de (%) de P-apatítico estimado na recuperação metalúrgica do processo e para o teor do concentrado final, empregando para isto, um planejamento

fatorial em que se pressupõe a influência/efeito dos fatores: P-apatítico, pH e dosagem de coletor possam ter na recuperação metalúrgica/teor no processo de flotação em bancada.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo traz a revisão bibliográfica acerca dos assuntos principais e complementares a este trabalho.

2.1 A mineração de fosfato e sua importância

Nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) — comumente referidos como NPK — são o trio de macronutrientes essenciais à vida vegetal, e o fósforo, juntamente com o cálcio, é fundamental para a vida. A palavra fósforo vem de duas palavras gregas — “*phos*” que significa “luz” e “*phoros*” que significa “carregar” (o nome grego *phosphoros* era o antigo nome do planeta Vênus). O fósforo (P) é um elemento químico de número atômico 15, massa atômica 30,98 u, e é um membro do grupo 15 e 3º período da Tabela Periódica. Em seus compostos, o fósforo exibe números de oxidação que variam de (-3) a $(+5)$ (ENGHAG, 2008).

O fósforo ocorre em pequenas quantidades em praticamente todos os tipos de rochas, mas, por ser altamente reativo, nunca é encontrado como elemento livre na natureza. As fontes naturais comercialmente significativas de fósforo são (GREENWOOD, *et al.*, 1997):

- Depósitos acamados de fosforita ocorrendo como camadas contínuas com pastilhas de fosfato, grãos, restos orgânicos, etc., ligados por um cimento que pode ser calcário, arenoso, etc.
- Espécie de excrementos de aves marinhas e morcegos, chamada de “guano” que são encontrados em áreas costeiras, ilhas marinhas e cavernas. A composição de um típico “guano fresco” foi analisada em 7,3% de nitrogênio, 1,5% de fósforo, 60% de umidade e 31,2% de outras substâncias.
- Ossos de animais.

- Fosforito nodular compreendendo uma ampla gama de materiais fosfáticos que vão desde partículas minúsculas até o tamanho de seixos, em uma matriz de argila, quartzo, carbonatos, etc.
- Apatita, que é um mineral que pode ocorrer tanto em formação sedimentar quanto em formação ígnea, nesse último caso usualmente em domos vulcânicos.

Sendo essencial para a vida o fósforo fornece o material para formação da estrutura óssea do esqueleto em animais e para as membranas celulares em plantas. A maior e mais barata fonte de fósforo é obtida pela mineração de rocha fosfática¹ em numerosos depósitos de fosfatos do mundo. O principal uso para esta rocha de fosfato é a fabricação de fertilizantes (ver Figura 2.4) para nutrição de culturas alimentares e a produção de suplementos de ração animal para uso na promoção de um crescimento ósseo rápido e saudável para gado de produção de carne. Os principais usos da rocha fosfática são:

- Produção de ácido fosfórico.
- Produção de fósforo elementar.
- Fertilizantes.
 - Super fosfato comum ou simples (SSP).
 - Super fosfato triplo (TSP).
 - Fosfato monoamônico (MAP).
 - fosfato de diamônio (DAP).
 - Sulfato de fosfato de amônio (APS).
 - Nitrofosfatos (NP).
 - Fosfato de ureia e amônio (UAP).
 - Fertilizantes NPK.
- Aplicação direta no solo.
- Alimentação de aves e gado.

¹ Uma rocha é uma composição natural de minerais, geralmente constituída por dois ou mais minerais, em proporções definidas e que se encontra em extensões consideráveis. Com frequência, na indústria de fertilizantes, utiliza-se o termo “rocha fosfática” para referir-se, na verdade, ao concentrado fosfático, devido à sua ampla difusão nesse setor. Neste trabalho, manteremos essa terminologia.

- Pedras preciosas.
- Ligas.

O Brasil é o único produtor significativo de rocha fosfática na América do Sul. As jazidas brasileiras de fosfato são de natureza ígnea, respondendo por 2,6% das reservas mundiais estimadas. A extensa prospecção mineral de 1975 a 1985 quase triplicou os depósitos brasileiros de fosfato de rocha. A produção de fosfato nesse período também teve seu maior aumento (1.207%). A maior parte (87%) dos depósitos de fosfato no Brasil está na região do Cerrado. No Brasil, destaca-se o estado de Minas Gerais como sendo o principal produtor de fosfato. De acordo com os dados da Agência Nacional de Mineração (ANM) no ano de 2021², das 5 milhões de toneladas de fosfato comercializadas, 4,8 milhões de toneladas tiveram origem no estado de Minas Gerais.

Em Minas Gerais, uma das maiores minas da região do Cerrado é a mina de Tapira, na porção norte do complexo ultramáfico³ alcalino-carbonatítico Tapira, no oeste do estado de Minas Gerais (sudeste do Brasil). As reservas conhecidas desta jazida são da ordem de 1,2 bilhão de toneladas, com teor médio de 8,2% P_2O_5 .

A mineração de fosfato faz parte de um conjunto composto pelas indústrias mais importantes do Brasil. Isto se deve ao fato de ser o Brasil um dos países com a maior produção mundial de fertilizantes à base de fósforo⁴. No entanto, muitas minas brasileiras de fosfato têm teores de P_2O_5 abaixo do mínimo necessário para a produção de fertilizantes, o que requer um processo de enriquecimento mineral para aumentar os teores de P_2O_5 . Na Figura 2.1 é apresentado de forma esquemática todas as etapas envolvidas no beneficiamento da rocha fosfática.

² Ver em: <https://www.gov.br/anm/pt-br>

³ Rochas ultramáficas (ou Rochas ultrabásicas) são rochas ígneas com um teor em sílica muito baixo (menos de 42%), geralmente com um teor > 18% de MgO, com teor alto em FeO, e baixo em K e em Na, e são ainda compostas por mais de 90% de minerais máficos (cor escura, alto teor em magnésio e Ferro). O manto da terra é composto por rochas ultrabásicas (Wikipédia - https://pt.wikipedia.org/wiki/Rocha_ultram%C3%A1fica).

⁴ O fósforo (P) existe em três formas: branco, vermelho e preto (violeta). A espécie branca é um sólido ceroso, muito tóxico e inflamável. Aquecido a 300-400 °C sem contato com o ar, o branco se transforma no atóxico fósforo vermelho. Se o fósforo branco ou vermelho for aquecido a 200 °C a uma pressão de 12.000 bar (1200 MPa), forma-se fósforo preto.

Figura 2.1 - Fluxograma de beneficiamento da rocha fosfática. (Continua na próxima página...)

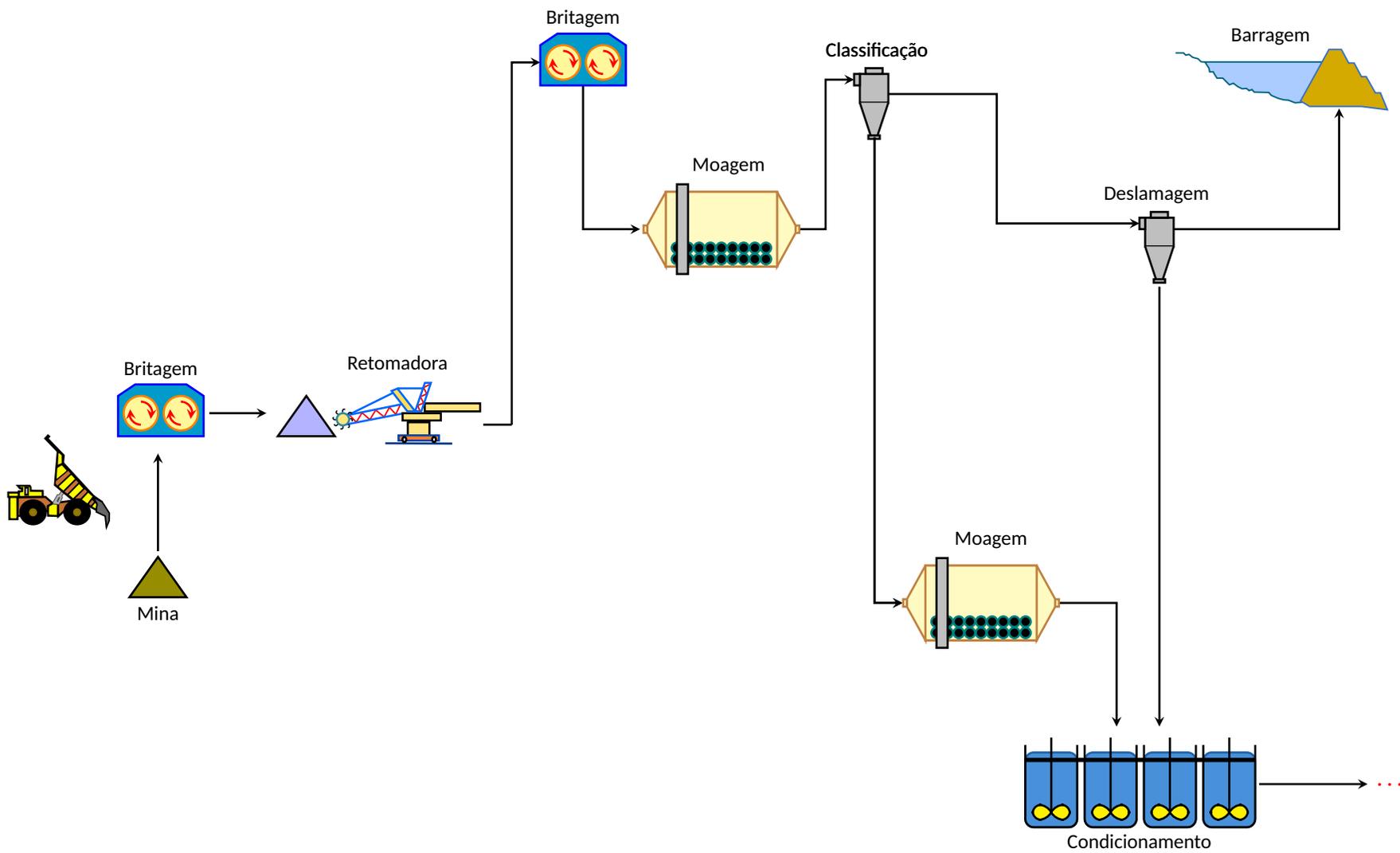
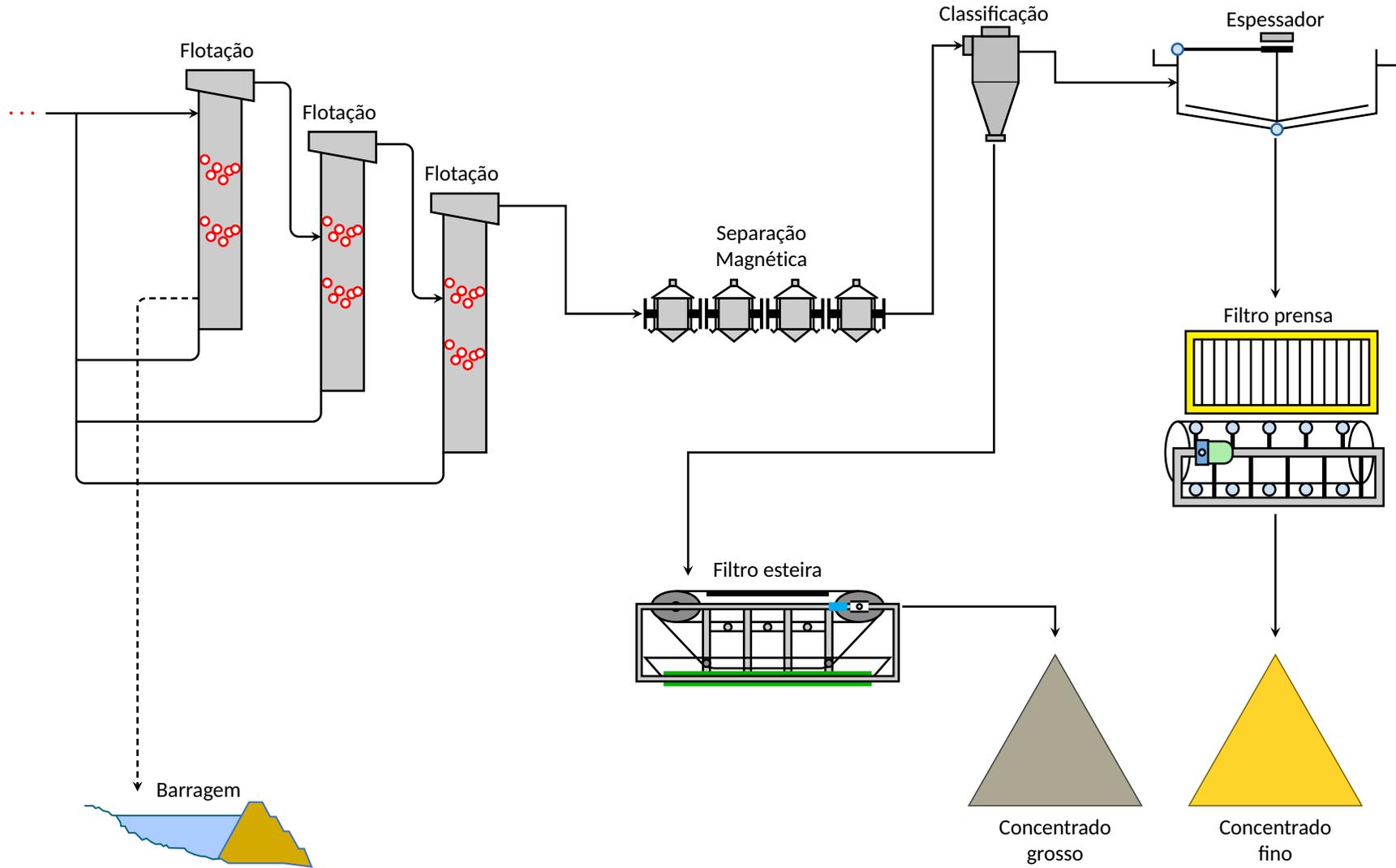


Figura 2.1 - Fluxograma de beneficiamento da rocha fosfática. (Continuação..)



Fonte: Autoria própria.

Um dos minerais mais importantes para a produção de fertilizantes é a apatita a qual pertence a um grupo mineral de fosfato de cálcio que inclui clorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) e fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). A apatita é a base para todos os principais minerais de fosfato. A fluorapatita é mais comumente encontrada como cristais grandes e bem formados em depósitos de fosfato ígneo. Hidroxiapatita e clorapatita são muito menos comuns na natureza.

A apatita cuja fórmula química por vezes é dada por, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, está representada na Figura 2.2 com a cor verde azulada. Determinar a quantidade de apatita presente em uma amostra pode ser desafiador, dado que, devido à ação do intemperismo, esse mineral/grupo de mineral pode ser transformado em fosfato secundário, que é deletério para a produção de fertilizantes, pois afeta a recuperação metalúrgica nas plantas de processamento mineral. Além disso, a existência de outros minerais que contêm cálcio, e não fósforo, pode tornar difícil a determinação da quantidade de apatita estequiometricamente.

Figura 2.2 – Cristais de apatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$.



Fonte: OKRUSCH & FRIMMEL (2019).

A determinação direta do percentual de P_2O_5 , proveniente de minerais de apatita é crucial para o desempenho de uma planta de processamento mineral. Isso porque a apatita tende a se concentrar na espuma da flotação, enquanto os fosfatos secundários, tendem a afundar, o que afeta diretamente a recuperação metalúrgica, que é um indicador importante de

performance de uma planta de beneficiamento mineral. Ou seja, a depender da fase portadora do elemento em questão, o mesmo poderá apresentar comportamento diferente frente aos processos de beneficiamento.

Conforme citado anteriormente, na natureza, a maior parte do elemento fósforo (P) encontra-se em minerais do grupo das apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$), cujos teores de P_2O_5 estão entre 4% e 15% (SOUZA; FONSECA, 2008). Em 2020, cerca de 67% da produção desse recurso mineral concentrou-se em três países: China, EUA e Marrocos/Saara Ocidental (ver Tabela 2.1). O Brasil é responsável por apenas 2,4% da produção mundial. Em relação às reservas mundiais de fosfato, o destaque é Marrocos/Saara Ocidental, com 70% do total das reservas mundiais (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021).

Para as reservas cujos teores se apresentam entre 4% e 15% de P_2O_5 , é necessário que haja algum processo de enriquecimento, pois assim promove-se a concentração dos minerais de apatitas, portadores de P_2O_5 , em desfavor de outros minerais. Esse processo de concentração sofre a influência de diversas variáveis. Dentro deste contexto, as mais importantes são as características geológicas, visto que são elas que determinam o grau de liberação e a característica de superfície dos minerais. Conforme já salientado anteriormente, um dos minerais-minério mais importante que contém o elemento fósforo são as apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$) e, geralmente, são encontrados em rochas carbonáticas. Dentro deste grupo da apatitas, existem diversos minerais de fósforo, sendo que a maior parcela deles é caracterizada por um fosfato cristalino de cálcio com flúor, possuindo como características, fratura concoidal, brilho vítreo e cor variável (SOUZA, 2008; FONSECA, 2009).

A concentração do minério fosfático é uma das principais etapas para a produção de fertilizantes fosfatados, sendo que, em geral, esta concentração se dá com base no principal mineral portador do pentóxido de fósforo (P_2O_5), qual seja, a apatita. No Brasil, as reservas de fosfatos possuem valores variados de teores, se apresentando P_2O_5 entre 4% e 15%. Para a produção de fertilizantes, necessita-se de valores acima desses encontrados na natureza. Por isso, no caso do Brasil, fazem-se necessárias etapas de beneficiamento mineral para a concentração de P_2O_5 (DIAS, 2006), o que demonstra a grande importância, por exemplo, da etapa de flotação dentro da cadeia de beneficiamento de minérios.

Portanto, após as seções e subseções anteriores, não resta dúvidas de que para o elemento fósforo estar disponível numa forma adequada e absorvível pelas plantas, vários processos são necessários, conforme mostra a Figura 2.3. São procedimentos que vão desde a mineração da rocha fosfática até as indústrias químicas, as quais processam produtos interme-

Tabela 2.1 – Produção e reservas mundiais de fosfato.

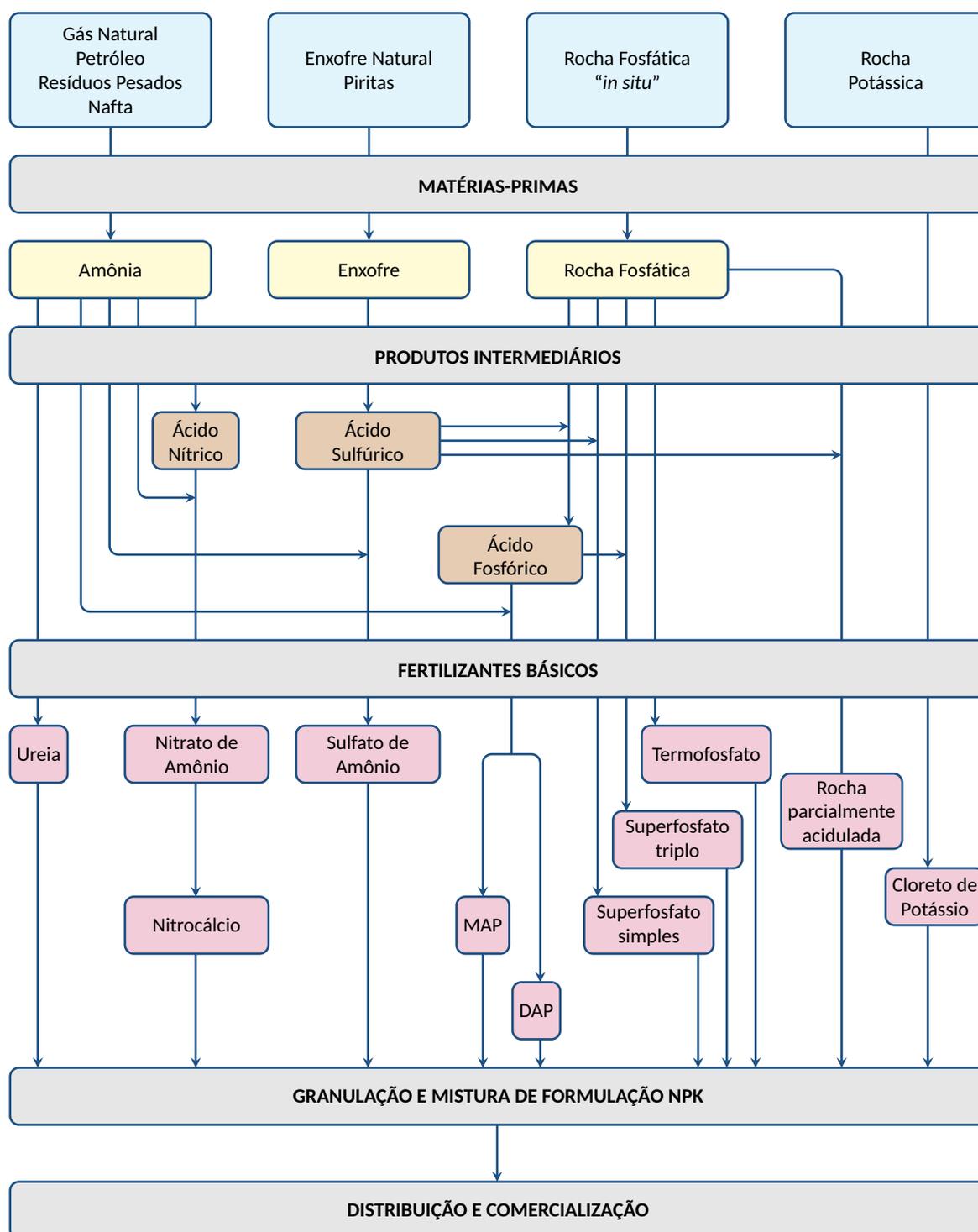
País	Produção 2019(kt)	Produção 2020(kt)	Reservas(kt)
China	95.000,00	90.000,00	3.200.000,00
Marrocos/Saara O.	35.500,00	37.000,00	50.000.000,00
EUA	23.300,00	24.000,00	1.000.000,00
Rússia	13.100,00	13.000,00	600.000,00
Jordânia	9.220,00	9.200,00	800.000,00
Arábia Saudita	6.500,00	6.500,00	1.400.000,00
Brasil	4.700,00	5.500,00	1.600.000,00
Egito	5.000,00	5.000,00	2.800.000,00
Vietnã	4.650,00	4.700,00	30.000,00
Peru	4.000,00	4.000,00	210.000,00
Tunísia	4.110,00	4.000,00	100.000,00
Senegal	3.420,00	3.500,00	50.000,00
Israel	2.810,00	2.800,00	57.000,00
Austrália	2.700,00	2.700,00	51.100.000,00
África do Sul	2.100,00	2.100,00	1.400.000,00
Cazaquistão	1.500,00	1.500,00	260.000,00
Argélia	1.300,00	1.300,00	2.200.000,00
Finlândia	995,00	1.000,00	1.000.000,00
Uzbequistão	900,00	900,00	100.000,00
Síria	2.000,00	360,00	1.800.000,00
Outros países	1.140,00	1.100,00	840.000,00
Total	227.000,00	223.000,00	71.000.000,00

Fonte: U.S. Geological Survey, 2021 – modificado.

diários juntamente com outros produtos químicos, para, finalmente chegar aos adubos, tão essenciais ao cultivo de plantas em geral. Conforme, vimos anteriormente, quatro grupos de fertilizantes fosfatados se destacam: SSP (superfosfato simples), TSP (superfosfato triplo), MAP (fosfato de monoatômico) e DAP (fosfato de diamônio), sendo que, todos esses fertilizantes são necessariamente derivados de concentrado de rocha fosfática, podendo ou não ter outros insumos durante o tratamento industrial (LOUREIRO *et al.*, 2009).

Conforme pode-se observar esquematicamente na Figura 2.3, na cadeia de produção de adubos agrícolas o processo começa com a extração e fornecimento de matérias-primas usadas para produzir fertilizantes. Esses materiais normalmente incluem nitrogênio (do ar ou

Figura 2.3 – Cadeia produtiva de fertilizantes.



Fonte: Adaptado de Petrofértil/Coppe-UFRJ, 1992.

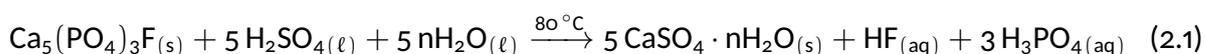
gás natural), fósforo (da rocha fosfática), potássio (dos sais de potássio) e enxofre (mineração e subprodutos de processos industriais).

2.2 Obtenção e usos de ácido fosfórico

O concentrado de rocha fosfática é um importante produto mineral usado na produção de ácido fosfórico. A maior parte do ácido fosfórico é produzida pelo “processo úmido”, no qual a rocha fosfática reage com ácido sulfúrico para produzir ácido fosfórico e gesso (sulfato de cálcio di-hidratado). O processo a úmido exige uma alimentação de rocha fosfática que atenda certas especificações para produzir ácido fosfórico (H_3PO_4) de forma eficiente e econômica.

As usinas de beneficiamento do minério fosfático são projetadas para usar uma mistura de minérios de diferentes fontes. Essas instalações sempre possuem uma capacidade extra projetada para sistemas de moagem, filtragem e manuseio de polpa, a fim de lidar com a variação na composição do minério. Dado o caráter complexo do minério fosfático como matéria-prima e seu impacto multifacetado na operação da planta, é essencial realizar uma avaliação completa da sua qualidade antes de selecionar ou substituir a fonte. A análise química e mineralógica dessa rocha é útil para avaliar a qualidade. No entanto, é necessário um teste em uma planta piloto para uma avaliação completa do minério. O concentrado fosfático produzido no processo é de grau tão alto quanto possível, normalmente variando de 30 a 35% de P_2O_5 e 1 a 4% de ferro e alumínio. Ele é moído, de modo que 60 a 70% passe por uma peneira de 200 mesh.

O processo a úmido é o método mais amplamente utilizado para produção de ácido fosfórico (H_3PO_4). Durante o processo úmido (Equação 2.1), a fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, reage com ácido sulfúrico (H_2SO_4) para produzir ácido fosfórico (H_3PO_4) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).



onde $n = 0, 1/2$ ou 2 , dependendo do hidrato formado pelo sulfato de cálcio. Esta reação pode ocorrer em dois estágios, o primeiro estágio dando fosfato monocálcico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, e o segundo estágio dando ácido fosfórico pela reação do fosfato monocálcico com ácido sulfúrico.

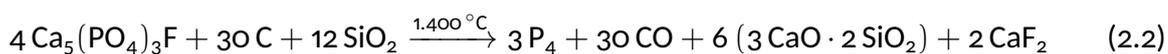
No processo industrial por via úmida, o fosfato de rocha ou apatita é primeiro moído e depois tratado com um excesso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluído a 33% para produzir uma mistura de ácido fosfórico e gesso (CaSO_4) que é insolúvel. A mistura em forma de pasta que é filtrada para retirar o gesso.

A produção do ácido fosfórico do processo úmido, às vezes chamado de “ácido verde”⁵,

⁵ Esta denominação não guarda relação com o fato de ser o processo de produção do ácido, amigável ou não

é classificada com base na forma de hidrato na qual o sulfato de cálcio cristaliza, podendo o $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (hemihidrato) ou $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (dihidrato).

Diferentemente do processo por via úmida, o ácido fosfórico também pode ser obtido usando o processo de alto-forno. Neste processo, fragmentos de rocha fosfática, sílica (SiO_2) e coque (C) são alimentados em um forno elétrico. Uma corrente é aplicada através de eletrodos de grafite que fundem a rocha com a sílica. Ao mesmo tempo, o carbono reduz o fosfato (PO_4^{3-}). O vapor de fósforo (P_4) e o monóxido de carbono (CO) são continuamente retirados e condensados em um líquido. A escória fundida de silicato de cálcio ($3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$) e um composto de ferro e fósforo⁶, conhecido como ferrofósforo (fosfeto de ferro — Fe_2P), são extraídos periodicamente. A principal reação que ocorre no alto forno está representada pela Equação 2.2 a seguir.



A vantagem do processo de alto forno reside na sua capacidade de usar uma rocha de fosfato de baixo teor, desde que a principal impureza seja a sílica. A principal desvantagem do processo é o alto custo financeiro da planta. Assim, o fósforo produzido neste processo é usado exclusivamente na fabricação de ácido fosfórico para produtos químicos industriais, inseticidas, detergentes e aditivos para alimentos ou ração animal. A conversão do fósforo elementar em ácido fosfórico é simples. A reação geral é representada pela Equação 2.3.



A Figura 2.4 apresenta, segundo Greenwood & Earnshaw (1997), como se dá a utilização da rocha fosfática no processo de obtenção do ácido fosfórico, assim como a destinação a partir da fonte de obtenção.

para com o meio ambiente, mas sim pelo fato de que o ácido fosfórico é purificado das impurezas através de microfiltração, até a sua cor ficar verde esmeralda/oliva.

⁶ As impurezas de ferro na rocha formam o fosfeto de ferro (ferrofósforo), que é fundido, resfriado e solidificado para venda à indústria siderúrgica. As equações a seguir ilustram o processo que ocorre:

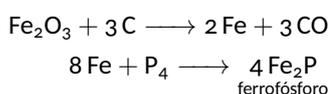
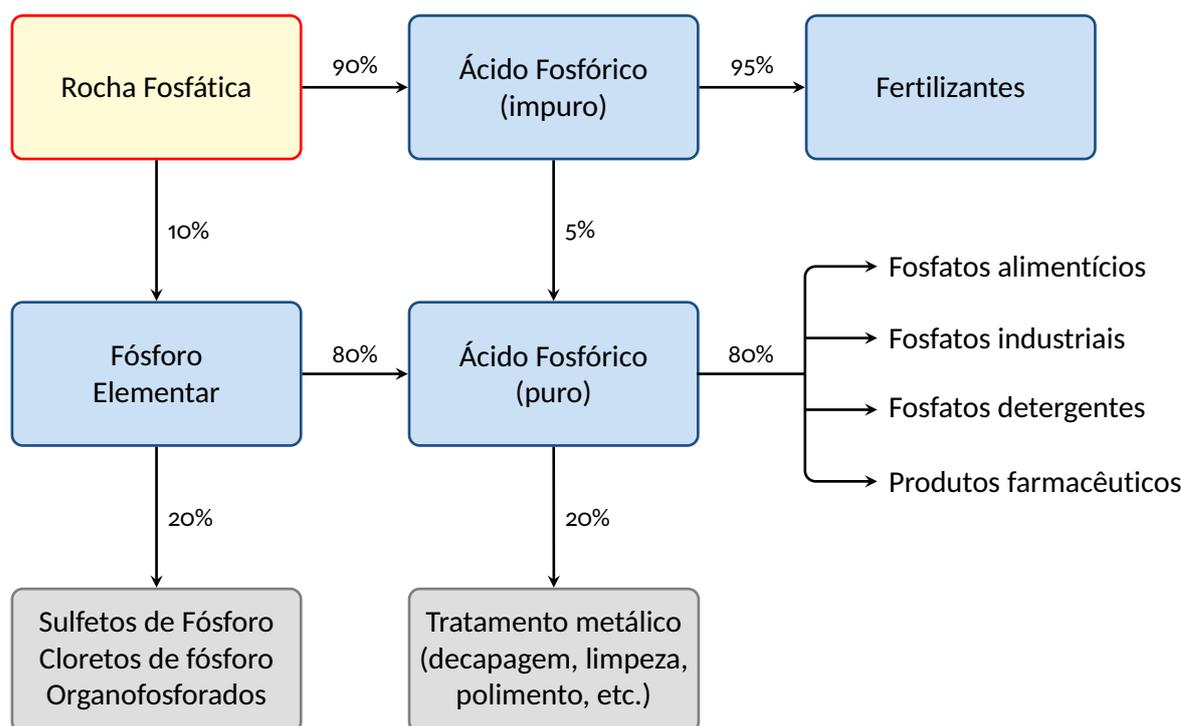


Figura 2.4 – Esquema de produção H_3PO_4 a partir da rocha fosfática e usos.

Fonte: Adaptado de GREENWOOD & EARNSHAW, 1997.

Vale destacar que, conforme indicado na Figura 2.4, 90% da rocha fosfática é processada por via úmida, enquanto apenas 10% são processadas via alto forno. Isso demonstra o quanto o processo por via úmida é mais econômico, porém quando se deseja H_3PO_4 de pureza mais elevada, o processo por alto forno é mais conveniente, conforme já apontado anteriormente.

Outro ponto importante a se observar é que, aproximadamente 85% da rocha fosfática beneficiada é utilizada exclusivamente para a produção de fertilizantes, o que marca o quanto estes produtos são importantes dentro da indústria de fosfato.

2.3 Principais fertilizantes provenientes do ácido fosfórico

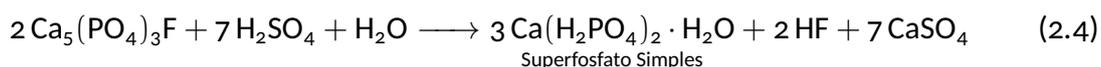
Os fertilizantes desempenham um papel fundamental na agricultura moderna, tendo imensa importância para o abastecimento global de alimentos e práticas agrícolas sustentáveis. Ao enriquecer o solo com nutrientes essenciais, como nitrogênio, fósforo e potássio, os fertilizantes alimentam o crescimento saudável e o desenvolvimento das culturas, aumentando a produtividade agrícola. Eles garantem que o solo permaneça fértil, permitindo que as lavouras atinjam todo o seu potencial e produzam colheitas mais altas. Além disso, os fertilizantes promovem a saúde do solo, estimulando a atividade microbiana benéfica e melhorando sua estrutura. Isso leva ao aumento da resistência contra pragas e doenças, ajudando os agricultores

a reduzir as perdas nas colheitas e manter os rendimentos estáveis. Com sua capacidade de otimizar a utilização de recursos, os fertilizantes contribuem para práticas agrícolas eficientes e responsáveis, ao mesmo tempo em que apoiam o bem-estar econômico das comunidades agrícolas (SHREVE & BRINK, 1977).

Os principais fertilizantes usados na agricultura são categorizados em três tipos principais: fertilizantes à base de nitrogênio, fertilizantes à base de fósforo e fertilizantes à base de potássio. Entre eles, os fertilizantes à base de fosfato têm particular importância devido ao seu papel no fornecimento do nutriente fósforo essencial para as culturas. Os fertilizantes à base de fosfato vêm em várias formas, como superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato de diamônio (DAP) e fosfato de monoamônio (MAP), os quais fornecem um meio confiável de reabastecer o fósforo no solo, onde pode ser naturalmente baixo ou esgotado após colheitas sucessivas. Ao garantir um suprimento adequado de fósforo, esses fertilizantes contribuem para melhorar o rendimento das culturas, produtos de maior qualidade e produtividade agrícola geral, essenciais para atender às demandas mundiais de alimentos. No entanto, o manejo e a aplicação adequados de fertilizantes à base de fosfato são cruciais para evitar problemas ambientais, como a poluição da água pelo escoamento de fósforo, enfatizando a necessidade de práticas agrícolas sustentáveis (CETEM, 2005).

2.3.1 Obtenção do Superfosfato Simples (SSP)

O superfosfato simples (SSP), também conhecido como fosfato simples ou superfosfato de cálcio, é um tipo de fertilizante que contém principalmente fosfato monocálcico. Sua produção envolve uma reação química relativamente simples, na qual o fosfato de rocha é tratado com ácido sulfúrico na presença de água. A equação química da reação de formação do superfosfato simples está devidamente representada pela Equação 2.4 (SHREVE & BRINK, 1977).



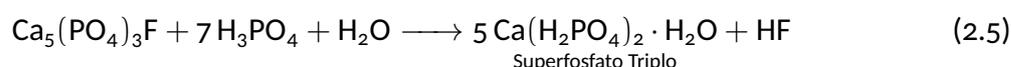
Nessa reação, o ácido sulfúrico reage com o fosfato de rocha, resultando em fosfato monocálcico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, que é solúvel em água. O gesso, CaSO_4 , também é produzido na reação e pode ser utilizado em outras aplicações industriais ou agrícolas.

O superfosfato simples é valorizado como fonte de fósforo facilmente disponível para as plantas, sendo amplamente utilizado na agricultura para melhorar a fertilidade do solo e

promover o crescimento saudável das culturas.

2.3.2 Obtenção do Superfosfato Triplo (TSP)

O superfosfato triplo é um fertilizante de fósforo altamente concentrado que é produzido por meio de uma reação química envolvendo rocha fosfática e ácido fosfórico. A reação para a formação de superfosfato triplo está apresentada na Equação 2.5 (SHREVE & BRINK, 1977).



Nesta reação, a rocha fosfática (fosfato de cálcio) reage com o ácido fosfórico para produzir fosfato monocálcico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ e gesso, CaSO_4 . O superfosfato triplo contém uma concentração mais alta de fósforo disponível do que o superfosfato regular devido à maior quantidade de fosfato monocálcico presente no produto final.

Assim como no caso do SSP, o superfosfato triplo (TSS) é de grande valor como fonte de fósforo prontamente disponível para as plantas.

2.3.3 Obtenção do Fosfato de Monoamônio (MAP)

O MAP, que significa fosfato monoamônico, é um fertilizante comum à base de fósforo usado na agricultura. É formado por uma reação química entre o ácido fosfórico, H_3PO_4 , e a amônia, NH_3 . A equação química para a formação de fosfato monoamônio (MAP) está representada na Equação 2.6 (SHREVE & BRINK, 1977).



Nesta reação, uma molécula de ácido fosfórico reage com uma molécula de amônia para produzir fosfato monoamônico, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. O fertilizante resultante contém íons de amônio, NH_4^+ e dihidrogenofosfato, H_2PO_4^- , tornando-o uma fonte valiosa de nitrogênio e fósforo para a nutrição das plantas.

O MAP é conhecido por sua alta solubilidade em água, o que permite que as plantas absorvam rapidamente seus nutrientes.

2.3.4 Obtenção do Fosfato de Diamônio (DAP)

O fosfato de diamônio (DAP) é outro fertilizante popular que contém nitrogênio e fósforo. É produzido através de uma reação química entre o ácido fosfórico, H_3PO_4 , e a amônia NH_3 , na proporção molar de 1:2, respectivamente. A reação para obtenção do fosfato de diamônio (DAP) é a representada pela Equação 2.7 (SHREVE & BRINK, 1977).



Nesta reação, uma molécula de ácido fosfórico reage com duas moléculas de amônia para produzir fosfato de diamônio, $(NH_4)_2HPO_4$. O fertilizante resultante consiste em íons de amônio NH_4^+ e hidrogenofosfato, HPO_4^{2-} .

O DAP é amplamente utilizado na agricultura para fornecer nutrientes essenciais às culturas, promovendo um crescimento vigoroso e aumentando o rendimento geral. Sua proporção equilibrada de nitrogênio-fósforo o torna adequado para vários tipos de plantas e práticas agrícolas.

2.4 Flotação

A flotação é uma operação unitária de separação de materiais hidrofóbicos de materiais hidrofílicos realizada em meio aquoso com adição de gases. No caso da mineração, a mistura de água e minério é chamada de polpa. Dentro do equipamento de flotação, a polpa é submetida à adição de uma fase gasosa, que passa pela polpa até atingir a superfície. Durante esse processo, os minerais hidrofóbicos, ou seja, aqueles que têm maior afinidade com ar, são coletados pelas bolhas de gás e levados até a superfície, onde podem ser removidos, separando-os dos minerais hidrofílicos.

A seletividade do processo de flotação baseia-se no diferente grau de hidrofobicidade das partículas, que está relacionado à sua “molhabilidade” pela água. Partículas hidrofóbicas são apolares e têm afinidade com o ar, enquanto partículas hidrofílicas são polares e têm afinidade com a água. É importante mencionar que a flotação é uma técnica amplamente utilizada em processos de beneficiamento de minérios e em outras indústrias, como a de papel e celulose, para separar materiais indesejáveis. Além disso, a eficácia da flotação pode ser aprimorada pela adição de reagentes químicos que modificam as propriedades de superfície das

partículas, tornando-as mais hidrofóbicas ou hidrofílicas, dependendo da aplicação (PERES & MONTE, 2004).

A flotação é a principal técnica de concentração de minérios utilizada em todo o mundo, sendo considerada de baixo custo, tendo em vista a capacidade de processamento de matéria-prima e o custo dos reagentes empregados neste processo. Segundo Nunes *et al.* (2009), a flotação é utilizada desde o início do século XX para concentração seletiva de minerais e, mais recentemente, no tratamento de efluentes em escala industrial. A flotação consiste na adesão de bolhas de um sistema que normalmente contém água e partículas, sendo o conjunto formado bolha-partícula carregado para a superfície da célula de flotação, onde ocorre a recuperação das partículas. A Figura 2.5 mostra uma célula de flotação utilizada no processo de beneficiamento/concentração de fosfato em Araxá-MG.

Figura 2.5 - Flotação de apatita.



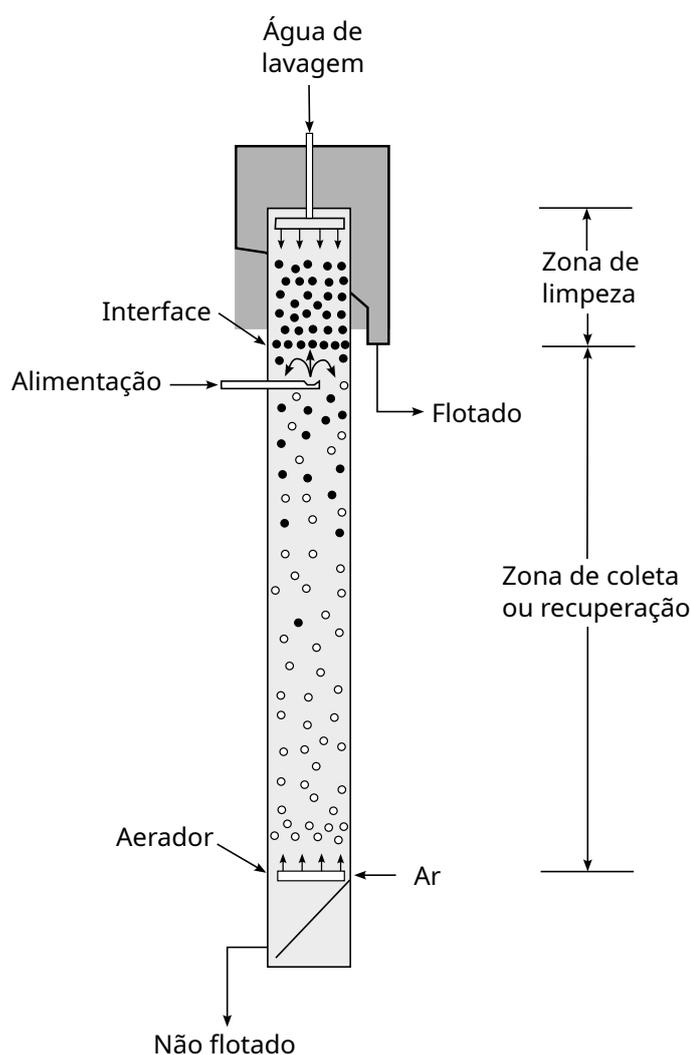
Fonte: SCHNELLRATH *et al.*, 2001.

O processo de flotação pode ser realizado por meio de equipamentos que podem ser células ou colunas de flotação. Os equipamentos de flotação são de suma importância na área de concentração e apresentam as seguintes funções: manter as partículas minerais em suspensão, gerar e dispersar bolhas de ar, coletar seletivamente, transportar o mineral de interesse e evitar excesso de turbulência da polpa próxima à camada de espuma (GUIMARÃES *et al.*, 2004).

Industrialmente, podemos, a grosso modo, dividir os equipamentos de flotação em dois grupos principais: células mecânicas e colunas de flotação. As colunas de flotação são equipamentos de larga utilização na mineração, nas quais é possível separar minerais hidrofóbicos

ou que tiveram suas superfícies hidrofobizadas dos minerais hidrofílicos. Essa separação se dá por meio de introdução de ar na polpa, fazendo os minerais hidrofóbicos aderir às bolhas, e conseqüentemente vindo a flotar na superfície da coluna de flotação, a qual possui calhas para coletar a espuma com esses minerais hidrofobizados. Neste trabalho, será utilizado apenas o segundo tipo de equipamento, qual seja, coluna de flotação. A Figura 2.6 ilustra a dinâmica do processo de flotação em coluna.

Figura 2.6 - Representação esquemática de uma coluna de flotação.



Fonte: Adaptado de CALDARA *et al.*, 2017.

Pela Figura 2.6, é possível explicar o funcionamento de uma coluna de flotação. Neste caso, a polpa já condicionada com os devidos reagentes é introduzida no terço superior da coluna (alimentação), e na parte inferior, é introduzido o ar que passando pelo aerador, leva à formação de bolhas que percorrem a zona de coleta (ou recuperação), possibilitando assim a adesão dos minerais às bolhas de ar. Na parte superior, já na zona de limpeza, predomina a

presença de ar em forma de espuma. Neste ponto, introduz-se a água de lavagem que desfavorece a possibilidade de arraste de partículas finas. A espuma que chega ao topo de uma coluna é descarregada em calhas e, conseqüentemente, pode ir para a próxima etapa na forma de flotado, conforme apresentado na Figura 2.7.

Figura 2.7 – Topo de uma coluna de flotação.



Fonte: <https://www.eriez.com/NA/EN/Flotation/Column-Flotation.htm>

Na Figura 2.7, pode-se observar que no topo da coluna tem-se as calhas que “recolhem” o minério flotado, possibilitando que o mesmo vá às etapas posteriores do processo de beneficiamento.

2.4.1 Reagentes da flotação

Conforme Peres *et al.* (2020), os reagentes utilizados no processo de flotação podem ser categorizados como coletores, espumantes e modificadores ou reguladores. Esses reagentes podem ter origem tanto orgânica quanto inorgânica, e são empregados para ajustar as propriedades das interfaces envolvidas de acordo com a sua função no processo de flotação. Embora

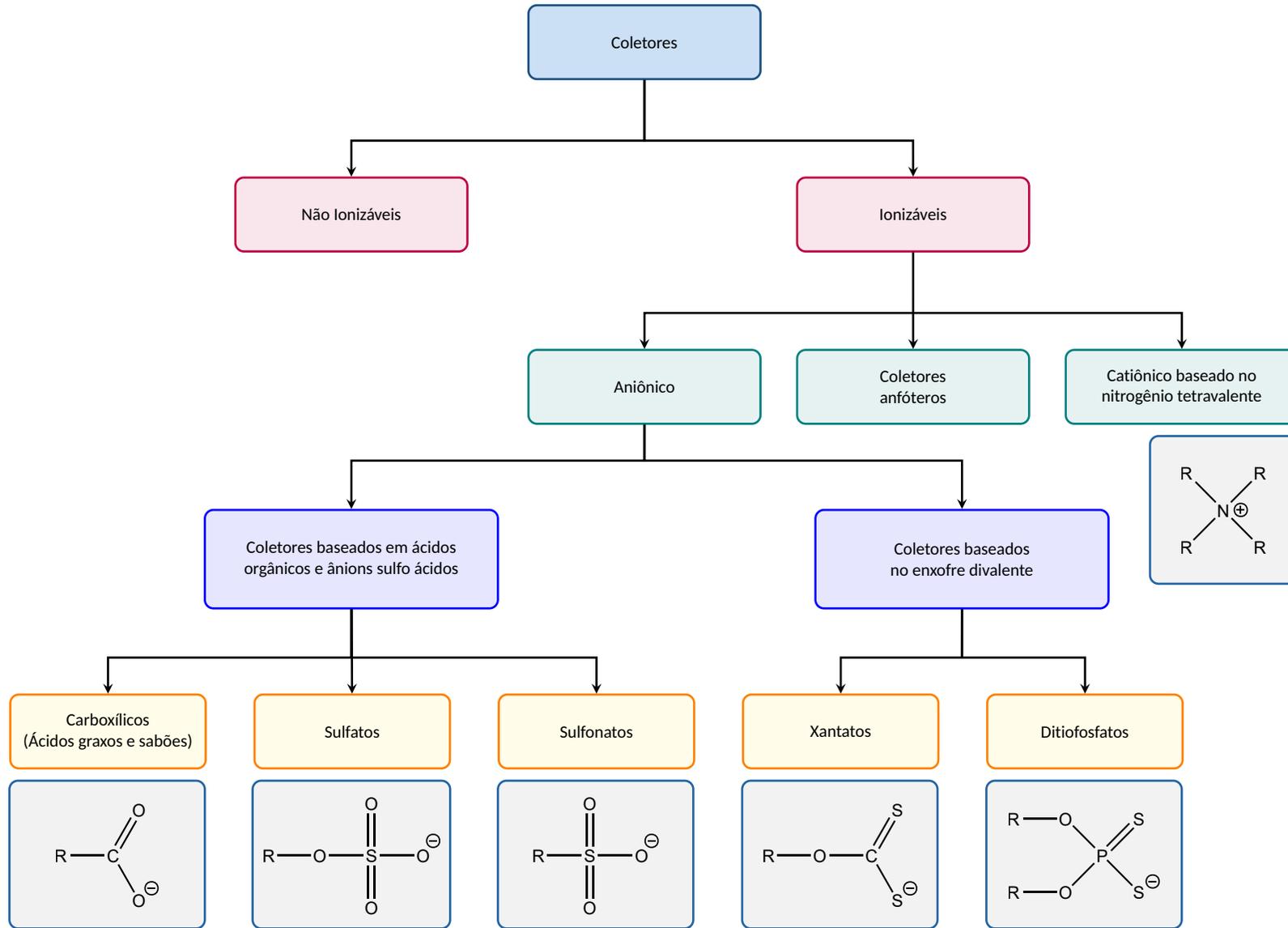
haja uma ampla variedade de reagentes que podem ser empregados na flotação de minerais, eles podem ser subdivididos em três tipos principais: coletores, modificadores e espumantes, dependendo de sua função específica. No caso dos coletores, diversas espécies são aplicadas de acordo com o mineral que se deseja flotar, e várias delas são detalhadas na Figura 2.8. Por outro lado, os modificadores podem ser classificados como depressores e reguladores de pH, dispersantes, ativadores.

O principal papel do coletor é adsorver seletivamente, conferindo hidrofobicidade às partículas do mineral a ser flotado. Se for para ter a capacidade dupla de adsorver e conferir hidrofobicidade, a molécula coletora deve conter pelo menos duas partes funcionais, um grupo apolar de hidrofobicidade suficiente e um grupo polar ou iônico que será eletrostaticamente ou quimicamente reativo em relação às espécies na superfície mineral (PERES, 2004). A parte apolar de um coletor usado para flotação de óxidos é geralmente um hidrocarboneto de cadeia longa (10 a 18 grupos CH, CH₂ e CH₃); hidrocarbonetos de cadeia curta (2 a 5 grupos CH₂ ou CH₃) são usados para flotação de sulfetos. O grupo polar, conforme apresentado na Figura 2.8, é geralmente um carboxilato, ânion sulfúrico, xantato ou ditiofosfato.

A seleção do coletor é um fator crítico para o sucesso do processo de flotação, pois ele precisa ter afinidade seletiva pelos minerais de interesse e minimizar a adesão em outros minerais que não se deseja flotar.

É importante destacar que o tipo de coletor a ser utilizado depende das características da polpa mineral, da composição dos minerais presentes, das condições de pH e outras variáveis específicas do processo de flotação.

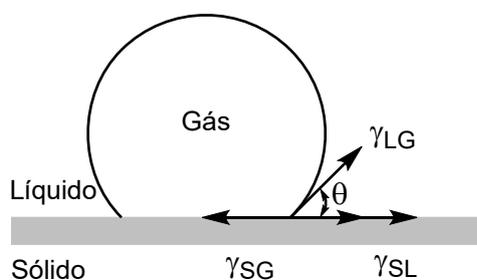
Figura 2.8 – Coletores típicos usados na flotação.



Fonte: Adaptado de NGUYEN, 2013.

A hidrofobicidade de um mineral pode ser medida pelo ângulo θ formado entre as fases líquidas, gasosas e sólidas conforme mostra a Figura 2.9. Esse ângulo pode variar conforme o mineral, condição de pH da polpa e adição de surfactantes à polpa (CHAVES, 2007).

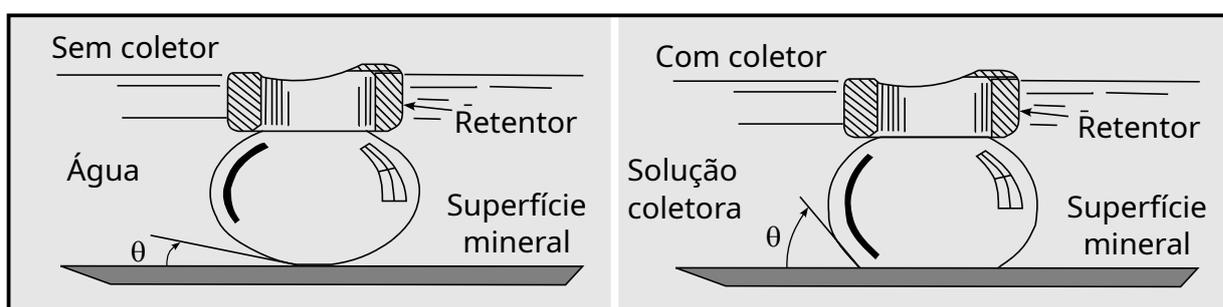
Figura 2.9 - Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquidas.



Fonte: Adaptado de Chaves, 2007.

Os coletores são surfactantes, e conforme mencionado anteriormente sua estrutura molecular pode ser dividida em duas partes: uma de natureza molecular (não iônica) e outra de natureza polar (iônica). A parte iônica pode apresentar vários grupos funcionais diferentes, já a parte molecular é sempre uma cadeia orgânica, com número de átomos de carbono variado, podendo ser linear, ramificada ou cíclica. Em solução, os coletores têm sua parte polar ionizada e a parte molecular permanece sem ionizar, mantendo sua característica de afinidade com a parte gasosa. Assim, em uma polpa de minério, o coletor atuará aumentando a hidrofobicidade do mineral conforme apresentado na Figura 2.10, o que pode ser verificado pelo ângulo de contato (LUZ *et al.*, 2010).

Figura 2.10 - Contato bolha de ar/superfície do mineral em um sistema com e sem coletor.



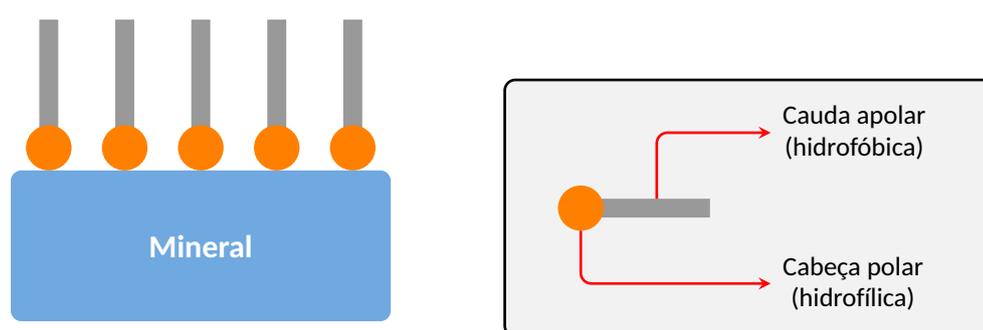
Fonte: Adaptado de Luz *et al.*, 2010.

Na Figura 2.10 pode-se observar que, da condição em que a superfície mineral está sem coletor para aquela em que se tem o coletor, o ângulo de contato (θ) aumentou, mostrando assim o aumento de caráter hidrofóbico da superfície, o que conforme discuto anteriormente, irá viabilizar o processo de flotação do mineral.

2.4.2 Reagente coletor para flotação apatita

A maioria dos minerais não são hidrofóbicos em seu estado natural, e assim, reagentes devem ser adicionados à polpa para que ocorra a desejada flotação. Como discutido anteriormente, os coletores adsorvem em superfícies minerais, tornando-as hidrofóbicas (ou aerofílicas), o que facilita assim a fixação da bolha (WILL'S, 2012 e e FINCH, 2012). Logo, ao aderir seletivamente aos minerais, sua cadeia apolar torna a superfície desses minerais específicos hidrofóbicas (apolares), conforme representado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Representação da adsorção de coletores na superfície mineral.



Fonte: Adaptado de Will's, 2012.

A flotação aniônica de minérios fosfatados geralmente depende do uso de coletores do tipo surfactante a base de ácidos graxos. A seletividade do processo resulta de uma alta afinidade química dos tensoativos aniônicos para com minerais do tipo sal pouco solúveis, como é o caso das apatitas (PECK, 1963; WADSWORTH, 1965). A adsorção de ácidos graxos em minerais de fosfato (apatitas) é, muitas vezes, tratada como a formação do elemento correspondente (cálcio ou magnésio) carboxilato nas superfícies minerais, sendo que a eficiência dessa coleta tem relação direta com as condições da polpa, tais quais pH e concentração de íons, principalmente os de cálcio, magnésio (BALAKRISHNAN *et al.*, 2009).

Diferentes composições de reagentes são utilizadas para o beneficiamento de apatita, a depender da formação geológica, se é ígnea ou sedimentar, bem como sua composição mineralógica. Na flotação direta, os minerais portadores de fosfato são flotados em pH básico com coletores geralmente aniônicos e depressores/modificadores para minerais de ganga. Na flotação catiônica reversa, materiais de ganga portadoras de sílica são flotados a partir de minério de fosfato em pH neutro, usando um coletor tipo amina catiônica (CHAMBER e THORNTON, 2016).

2.4.3 Reagente depressor para flotação de apatita

Uma regra básica para a seleção de depressores é considerar qual seria um bom coletor para o mineral específicos que precisa ser deprimido, e então, selecionar um depressor que inclua a mesma funcionalidade do coletor, porém numa perspectiva em que o hidrófobo seja substituído por hidrófilo. Por exemplo, ácidos graxos, que contêm carboxilato como grupo funcional, são coletores eficazes de carbonatos e apatita. Portanto, um depressor carboxilado, como a carboximetilcelulose aniônica, seria um potencial depressor desses minerais (CHANDER, 2003).

Os reagentes usados como depressores na flotação são capazes de proporcionar um caráter hidrofílico acentuado a determinadas superfícies minerais, e assim inibir a ação de coletores sobre essas superfícies. Os compostos que possuem essas características devem apresentar maior capacidade de interação com os sítios superficiais do que os reagentes coletores (NUNES e PERES, 2011). Dessa forma, a função do depressor é a de proporcionar uma superfície mais hidrofílica, e impedir a adsorção do coletor (ou coletores) que possa hidrofobizar a superfície, evitando assim com que alguns componentes indesejáveis sejam flotados.

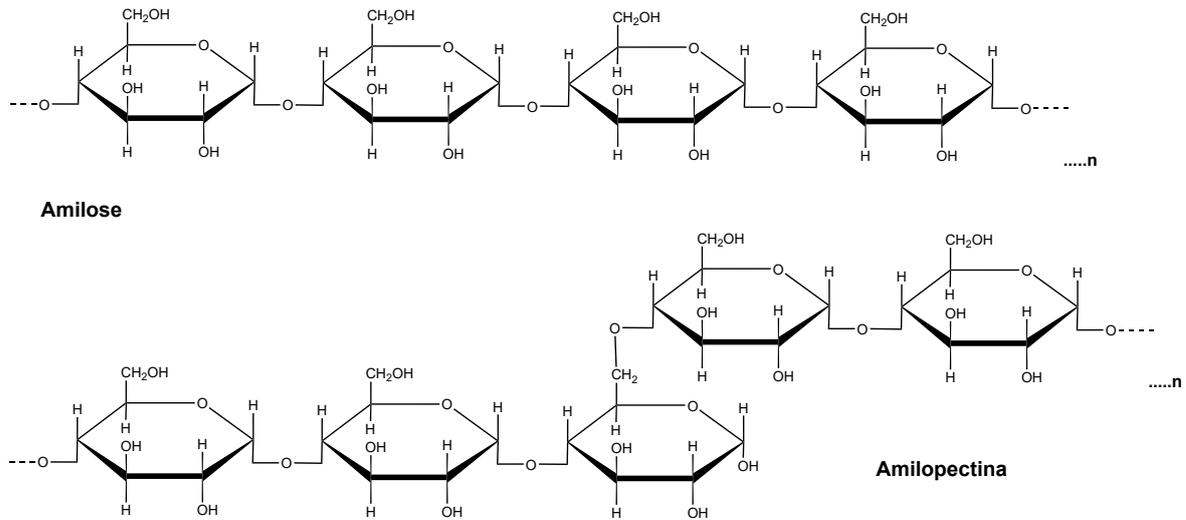
Para a flotação de apatita no Brasil, o agente modificador (depressor) de maior destaque é o amido, o qual é oriundo de fontes diversas, tais como, milho e mandioca. O amido é uma reserva energética vegetal formada, basicamente, pela condensação de moléculas de glicose geradas por meio do processo fotossintético e sua fórmula aproximada é $(C_6H_{10}O_5)_n$. A amilopectina e a amilose, cujas estruturas são representadas na Figura 2.12, estão presentes nos amidos e adsorvem preferencialmente em alguns minerais, formando ligações de hidrogênio com estes, de forma a evitar a hidrofobização desses minerais (PERES, 2004).

Como pode se observar, as estruturas apresentadas na Figura 2.12, possuem uma quantidade relativamente grande de grupos ($-OH$), os quais apresentam a capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com alguns minerais, o que garante que consigam atingir o seu objetivo enquanto depressor.

2.5 Histórico dos raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen e receberam esse nome porque sua natureza era desconhecida na época. Ao contrário da luz comum, esses raios eram invisíveis, mas viajavam em linha reta e afetavam o filme fotográfico da mesma forma que

Figura 2.12 – Estruturas da amilose e da amilopectina.



Fonte: Adaptado de Nunes, 2011.

a luz. Por outro lado, eram muito mais penetrantes do que a luz e podiam facilmente atravessar o corpo humano, madeira, pedaços de metal bastante grossos e outros objetos “opacos”.

Nem sempre é necessário entender algo totalmente para usá-lo. Dessa forma, os raios-X foram quase imediatamente utilizados pelos médicos⁷ e, um pouco mais tarde, pelos engenheiros, que desejavam estudar a estrutura interna dos objetos opacos. Ao colocar uma fonte de raios-X de um lado do objeto e um filme fotográfico do outro, uma imagem da sombra, ou radiografia, pode ser obtida, dado que, as porções menos densas do objeto permitem que uma maior proporção da radiação passe do que aquelas que são mais densas. Sendo assim, o ponto de fratura num osso quebrado ou a posição de uma rachadura numa fundição de metal podem ser facilmente localizados e confirmados (SEGRÈ, 1980).

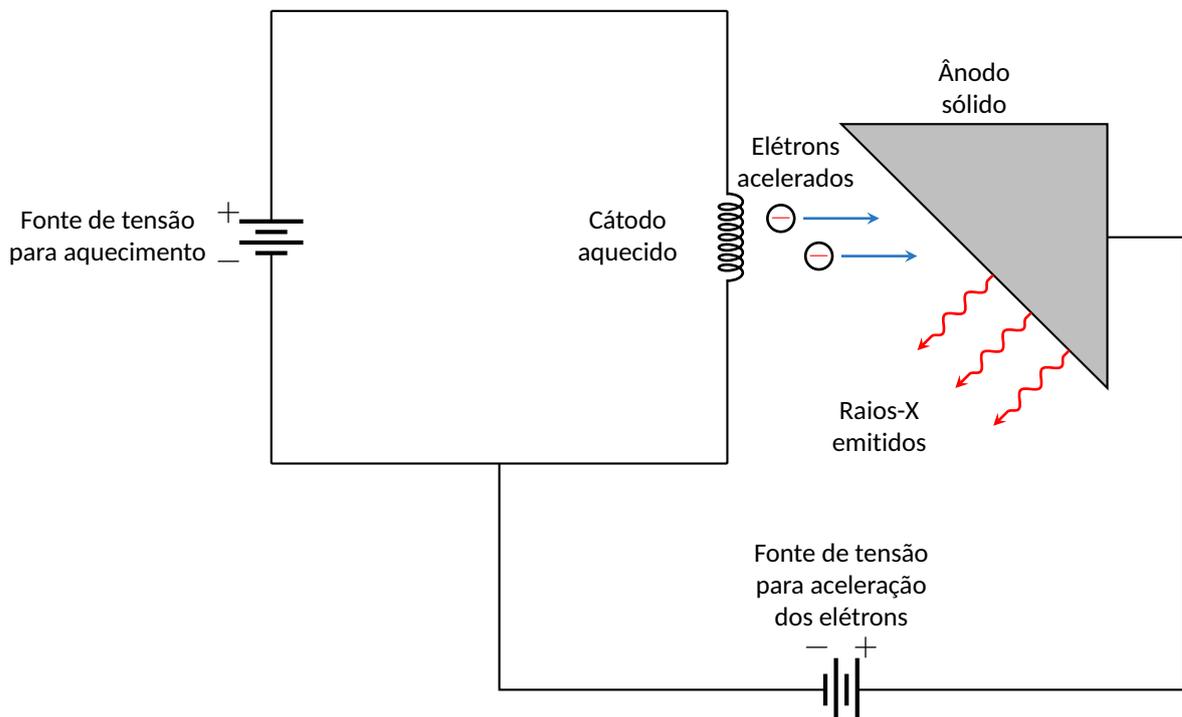
A radiografia foi assim iniciada sem qualquer compreensão precisa da radiação usada, porque somente em 1912 (aproximadamente 17 anos depois) é que a natureza exata dos raios-X foi estabelecida. Naquele ano, o fenômeno da difração de raios-X por cristais foi descoberto, e essa descoberta provou simultaneamente a natureza ondulatória dos raios-X e forneceu um novo método para investigar a estrutura fina da matéria.

⁷ Provavelmente nenhum assunto em toda a ciência ilustra melhor do que os raios-X a importância para todo o mundo da pesquisa em ciência pura. Dentro de 3 meses após a descoberta fortuita de Röntgen, os raios-X estavam sendo colocados em uso prático em um hospital em Viena em conexão com operações cirúrgicas. O uso desse novo auxílio à cirurgia logo se espalhou rapidamente. Desde a época de Röntgen, os raios-X revolucionaram completamente certas fases da prática médica.

2.5.1 Processo de emissão de raios-X

A Figura 2.13 apresenta um esquema simplificado de um aparelho de raios-X. Nele, elétrons são acelerados por meio de uma alta diferença de potencial, a partir de um cátodo constituído de um filamento metálico aquecido por corrente elétrica, em direção ao ânodo, que é constituído de um sólido maciço. Quando os elétrons colidem com o ânodo e sua velocidade se reduz drasticamente, ocorre a produção de raios-X (TIPLER & MOSCA, 2008).

Figura 2.13 – Representação esquemática da produção de raios-X.



Fonte: Adaptado de Tipler & Mosca, 2008.

Um átomo é composto de um núcleo e elétrons. Os elétrons estão dispostos em camadas ao redor do núcleo, e na camada mais externa temos os denominados elétrons de valência. As diferentes camadas correspondem aos diferentes números quânticos principais dos possíveis estados quânticos. O número quântico principal, n , só pode ter valores inteiros, $n = 1, 2, 3, \dots$. As camadas são nomeadas começando pela camada mais próxima do núcleo, que é chamada de camada K. A camada K é a mais baixa em energia e corresponde ao nível quântico com $n = 1$.

As camadas saindo do núcleo são chamadas de camada L, camada M, e assim por diante, em ordem alfabética. As letras usadas para as duas camadas mais baixas são históricas: K vem da palavra alemã "kurz", que significa "curto", e L vem da palavra alemã "lang", que

significa “longo”. Um átomo é mostrado esquematicamente na Figura 2.14a, com Φ_K , Φ_L e Φ_M representando a energia das camadas K, L e M, respectivamente.

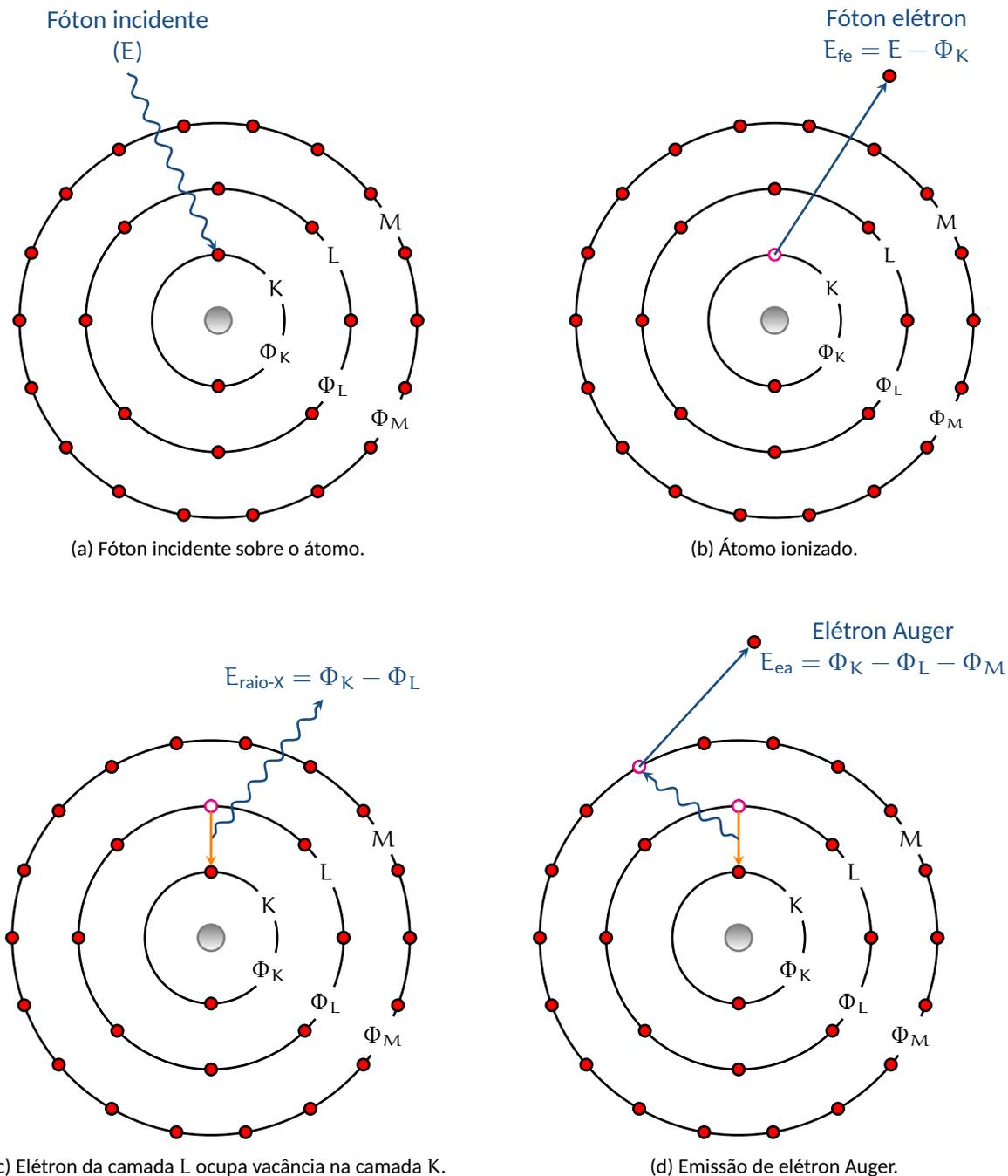
O processo de ejeção de elétrons cria uma configuração eletrônica instável dentro dos átomos da amostra. Para recuperar a estabilidade, os elétrons dos níveis de energia mais altos saltam para ocupar estas lacunas, emitindo o excesso de energia na forma de raios-X característicos. A energia desses raios-X emitidos está diretamente relacionada à diferença de energia entre os estados eletrônicos envolvidos, que é única para cada elemento da tabela periódica, e dessa forma se constitui numa forma valiosa de identificação dos elementos químicos. A Figura 2.14 ilustra este processo.

Quando um fóton de raios-X ou um elétron em movimento rápido colide com um átomo, sua energia, $E = h\nu$, em que “h” é a constante de Planck, pode ser absorvida pelo átomo. Se o fóton ou elétron de raios-X tiver energia suficiente, ele arranca um elétron de uma das camadas internas do átomo (por exemplo, a camada K) e o átomo torna-se ionizado conforme mostrado na Figura 2.14b. Um elétron de uma camada de energia mais alta (por exemplo, a camada L) então cai na posição desocupada pelo elétron interno desalojado, e um fóton de raios X com energia, $E_{\text{raio-X}} = \Phi_K - \Phi_L$, é emitido quando o elétron cai de um nível de energia para o outro, conforme apresentado na Figura 2.14c. O comprimento de onda (energia) deste fóton de raios-X emitido é característico do elemento que está sendo bombardeado.

Um outro processo também pode ocorrer, conforme demonstra a Figura 2.14d. Em vez de emitir um fóton de raios-X, a energia liberada expulsa um elétron da camada M. Este elétron é chamado de elétron Auger, o qual sai do átomo com uma energia, $E_{\text{ea}} = \Phi_K - \Phi_L - \Phi_M$, também característica do elemento químico. Este processo Auger é a base para uma técnica de análise de superfície sensível. Espectroscopia de elétron Auger (AES) e o método relacionado de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, com base na medição do elétron emitido. Ambos os processos (fluorescência e efeito Auger) têm probabilidades dependentes de Z que são complementares: o rendimento Auger é alto para elementos leves e o rendimento de fluorescência é alto para elementos mais pesados, ou seja, com números atômicos maiores (TIPLER & MOSCA, 2008).

Como é sabido, toda radiação eletromagnética emitida, apresenta um comprimento de onda e frequência característicos, o quais se relacionam diretamente com a energia (E),

Figura 2.14 - (a,b) Um átomo esquemático mostrando as etapas que levam à emissão de um fóton de raios-X (c) ou um elétron Auger (d).



Fonte: Adaptado de Jenkins, *et al.*, 1981.

segundo a Equação 2.8.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.8)$$

Essa relação relaciona a energia da emissão com o comprimento de onda e pode ser usada para converter comprimento de onda e energia. A maioria dos sistemas de raios-X ex-

pressa o comprimento de onda em angstroms e a energia em keV. Para converter entre essas unidades, a Equação 2.9 fornece:

$$\text{Energia(keV)} = \frac{12,4}{\lambda} (\text{\AA}) \quad (2.9)$$

Os sinais de raios-X processados são então convertidos em um espectro, conhecido como espectro de energia ou espectro de raios-X. O espectro de raios-X representa um gráfico de intensidade de raios-X versus energia (ou comprimento de onda). Cada pico do espectro corresponde a um elemento específico presente na amostra, e a posição dos picos corresponde aos níveis de energia característicos dos respectivos elementos. Consequentemente, conforme já mencionado anteriormente, isto possibilita identificar facilmente a o(s) elemento(s) químico(s) presente(s) na amostra analisada.

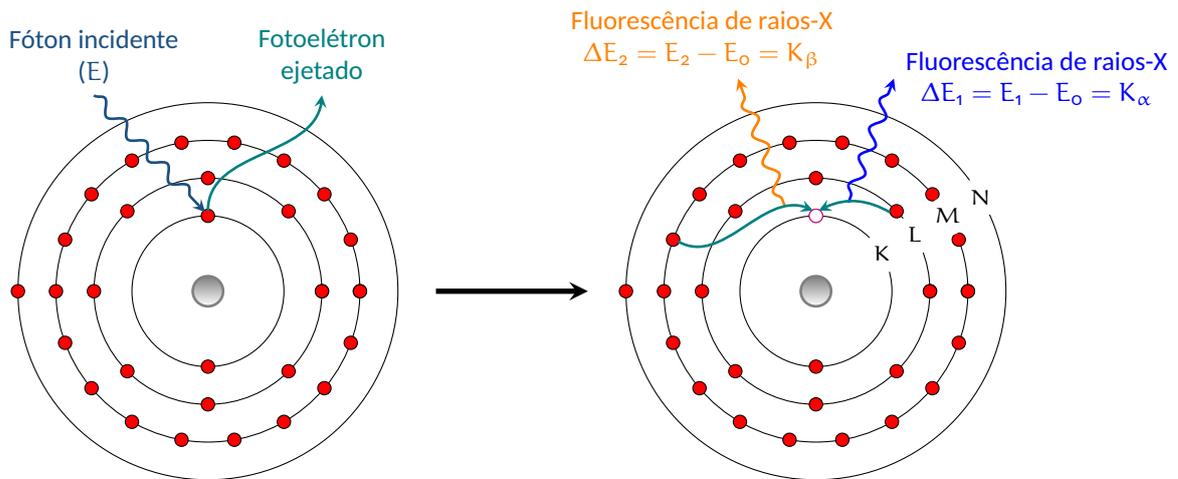
2.5.2 Nomenclatura dos raios-X

Quando se cria uma vacância oriunda da ejeção de um elétron da camada interna de um átomo, a designação do fóton de raios-X resultante depende da camada quântica na qual estava o elétron ejetado. Se a vacância do elétron é gerada na camada quântica $n = 1$, camada K (o orbital 1s), então as transições para essa camada são designadas como transições “K” e a camada da qual o elétron em cascata se originou é indicada com um subscrito α , β , γ , e assim por diante. Por exemplo, uma transição de $n = 2$ para $n = 1$ é designada como K_{α} , onde o K indica a origem do buraco do elétron e o α indica que o elétron caiu de uma camada acima do buraco do elétron. Se o evento em cascata for de $n = 3$ à $n = 1$, é K_{β} , e assim por diante. A Figura 2.15 representa de forma simplificada o processo em questão (KRANE, 1996).

Todas as transições “K” terminam na camada quântica $n = 1$. Se o buraco original do elétron foi gerado na camada quântica $n = 2$, então as transições para essa camada são designadas como transições “L” e $n = 3$ à $n = 2$ é designado como L_{α} e $n = 4$ à $n = 2$ é L_{β} , e assim por diante. A transição “L” não é vista para elementos nos três primeiros períodos da tabela periódica. Em alguns dos elementos muito pesados, também é possível ver transições “M” nas quais o buraco original do elétron foi criado na camada quântica $n = 3$. A Figura 2.16 apresenta de forma esquemática os processos supracitados.

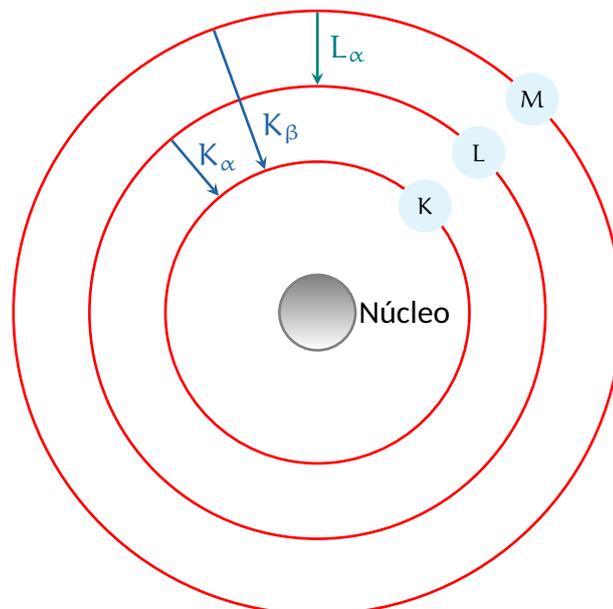
O elétron, a depender do seu nível energético e do número de prótons no núcleo, tem uma energia característica determinada pelos seus números quânticos: se um fóton, raios-X,

Figura 2.15 – Fluorescência de raios-X resultante da ejeção de um elétron de nível interno (camada K).



Fonte: Adaptado de Granger, *et. al.*, 2017.

Figura 2.16 – Esquema das transições eletrônicas num átomo que originam os raios-X.



Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

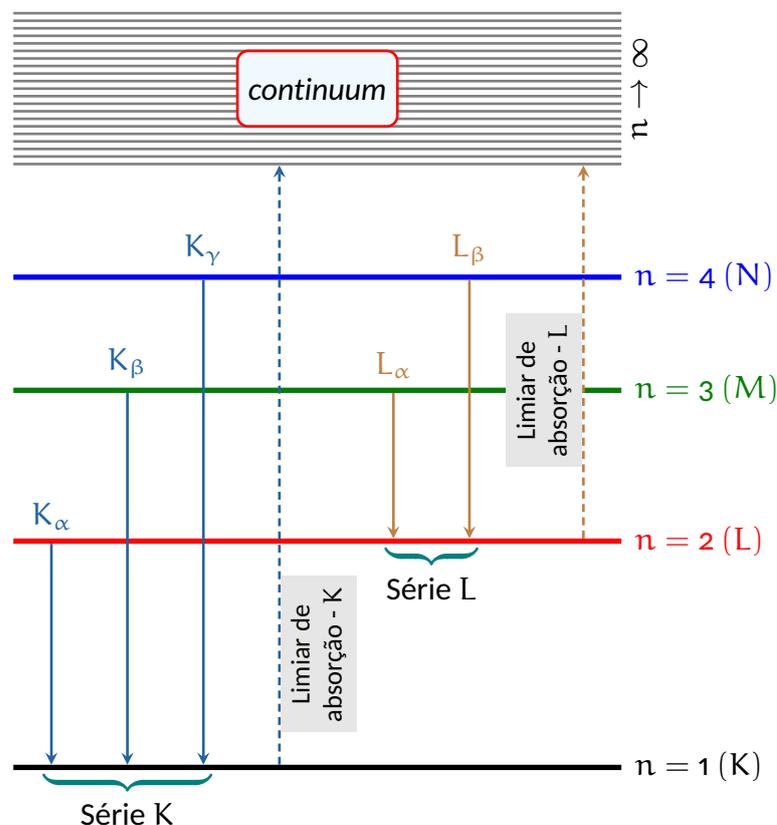
prótons, íons, ou elétrons incidentes, apresentam energia suficiente para expulsar um elétron da camada mais interna—K, o átomo se torna instável e o “buraco” na camada K é preenchido pelo rearranjo interno dos elétrons do mesmo átomo. Conforme esquematizado na Figura 2.16, a vacância da camada K pode ser preenchida por um elétron de qualquer uma das camadas externas, dando origem a uma série de linhas K. As linhas K_α e K_β , por exemplo, resultam do preenchimento de uma vacância da camada K por um elétron das camadas L ou M, respectivamente. É possível preencher uma lacuna na camada K a partir da camada L ou M, de modo que um átomo do alvo emita radiação K_α enquanto seu vizinho emite K_β ; entretanto, é mais provável que uma vacância na camada K seja preenchida por um elétron L do que por

um elétron M, e o resultado é que a linha K_α é mais forte que a linha K_β . Segue-se também que é impossível excitar uma linha K sem excitar todas as outras. As linhas características L se originam de maneira semelhante: um elétron é retirado da camada L e a vaga é preenchida por um elétron de alguma camada externa.

Os raios-X característicos gerados como resultado de uma transição para a camada K são chamados de série K, transições L-K originam linhas K_α , e M-K linhas K_β e assim por diante. A “vacância” formado na camada K gera outra “vacância” na camada L (transição L-K). Elementos de número atômico alto emitem a série L.

Se um fóton incidente tem energia apenas para expulsar um elétron da camada L, então a série L será emitida, e não a série K. Cada elétron tem seu próprio conjunto de números quânticos (energia específica). Elementos no primeiro período da tabela periódica (H e He) possuem apenas a camada K, os quais não têm espectro característico. Os elementos do 2º período da tabela (Li - F) possuem apenas as camadas K e L e emitem linhas K_α , e não K_β , conforme representado esquematicamente na Figura 2.17.

Figura 2.17 – Digrama com as principais emissões/transições eletrônicas em XRF.



Fonte: Adaptado de Krane, 1996.

Nem todas as transições das camadas externas ou subcamadas são permitidas, ou seja,

apenas aquelas que obedecem às regras de seleção⁸. A criação de uma vacância em uma determinada camada resulta em uma cascata de transições de elétrons, todas correlacionadas com a emissão de fótons com uma energia bem definida correspondente à diferença de energia entre as camadas atômicas envolvidas. A família de raios-X característicos de cada elemento, incluindo todas as transições, permite a identificação do elemento (KRANE, 1996).

2.5.3 Métodos analíticos que utilizam raios-X

Existem vários campos distintos de análise de raios-X usados em química analítica e caracterização de materiais, ou seja, absorção de raios-X (XRA), difratometria de raios-X (XRD), fluorescência de raios-X (XRF) e emissão de raios-X. Os princípios básicos de cada um são descritos a seguir. A emissão de raios-X é geralmente usada para microanálise, com uma microsonda eletrônica na análise de superfícies ou um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (SKOOG, *et al.*, 2018).

2.5.4 Fluorescência de raios-X de dispersão de energia

Existem vários métodos de análise química quantitativos para determinação dos percentuais de cada elemento químico de uma amostra. Um deles é o EDXRF, uma sigla em inglês para *Energy dispersive X-ray Fluorescence*. Este será o método de análise de selecionado para as análises de todas as amostras deste trabalho. A escolha desse método baseou-se na disponibilidade do equipamento, praticidade do método, economicidade e precisão do método.

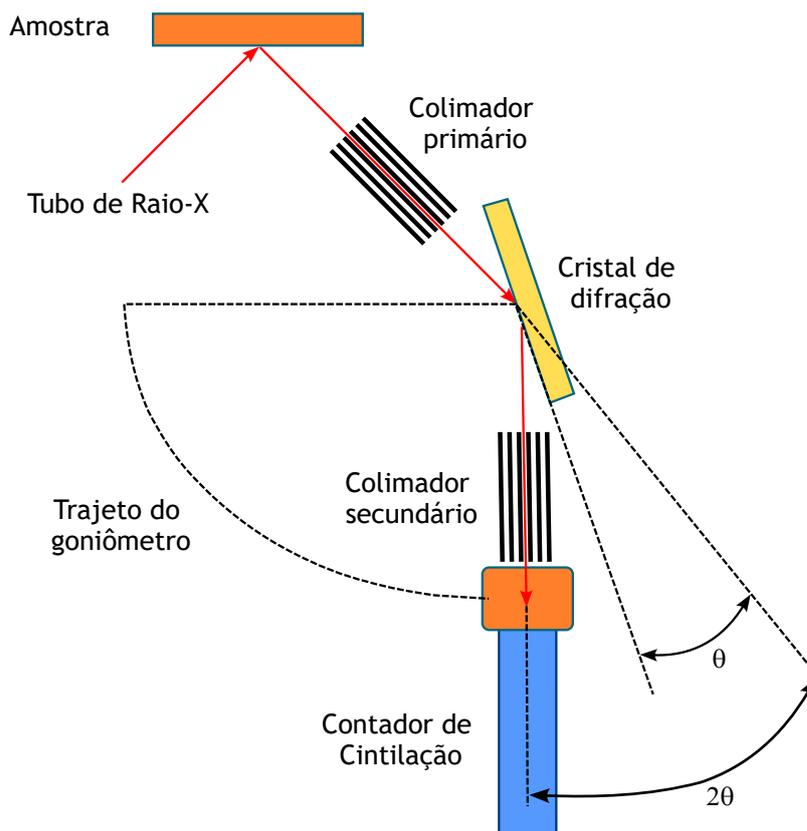
A análise por XRF (fluorescência de raios-X) é uma poderosa ferramenta analítica para a determinação espectroquímica de quase todos os elementos presentes numa amostra. A radiação XRF é induzida quando fótons de energia suficientemente alta, emitidos por uma fonte de raios-X, e que incidem sobre um material. Esses raios-X primários sofrem processos de interação com os átomos do analito. A transição imediata dos elétrons da camada externa para as lacunas nas camadas mais internas dos átomos, em cerca de 100 fs, pode causar a emissão de radiação de fluorescência de raios-X característica do elemento químico (GRANGER, *et al.*, 2017).

⁸ Regras de seleção é qualquer regra que indica se uma transição entre dois estados de um átomo, ou de um núcleo, é ou não possível. Cada tipo de espectroscopia (por exemplo, eletrônica, vibracional, rotacional) tem suas próprias regras de seleção específicas, que ditam as mudanças nos números quânticos que devem ocorrer para que uma transição seja permitida (MACEDO, 1976).

O princípio de funcionamento da análise de XRF é a medição do comprimento de onda ou energia e intensidade dos fótons característicos emitidos pela amostra. Isso permite a identificação dos elementos presentes no analito e a determinação de sua massa ou concentração. Todas as informações para a análise são armazenadas no espectro obtido, que é um espectro de linhas com todas as linhas características sobrepostas.

A medição do espectro da radiação de fluorescência característica emitida é realizada usando espectrômetros dispersivos em comprimento de onda (WD) e dispersivos em energia (ED). Na análise de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), o resultado é um espectro de intensidade das linhas características *versus* o comprimento de onda medido com um único cristal de Bragg como meio de dispersão, enquanto conta os fótons com um Geiger-Müller, um contador proporcional ou de cintilação. A representação esquemática de um equipamento de WDXRF está disposta na Figura 2.18.

Figura 2.18 – Espectrometria dispersiva de comprimento de onda de fluorescência de raios X.

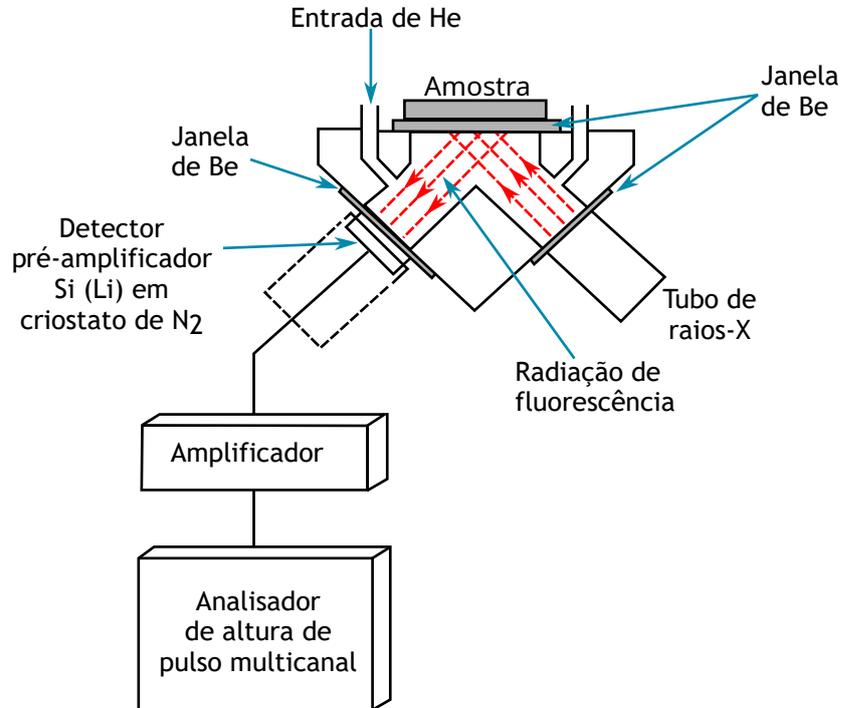


Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

Na análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), um detector de estado sólido é usado para contar os fótons, classificando-os simultaneamente de acordo com a energia e armazenando o resultado em uma memória multicanal. O resultado é um espectro

de energia versus intensidade de raios-X. A Figura 2.19 apresenta de forma esquemática um espectrômetro de fluorescência de raios-X de dispersão de energia (SKOOG, *et al.*, 2018).

Figura 2.19 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X de dispersão de energia.



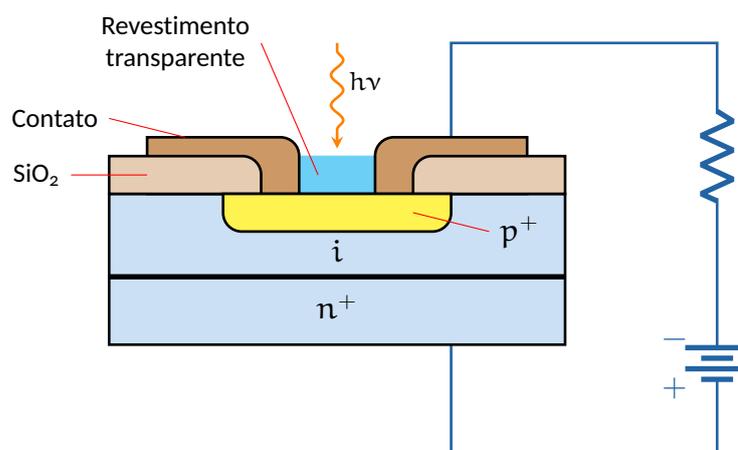
Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

Na Figura 2.19 pode-se observar o caminho dos raios-X dentro do sistema EDS. A radiação parte da janela de um pequeno tubo de janela lateral (9W a 15W) e é filtrada por filtros programáveis. Essa radiação "filtrada" entra em contato com a amostra, produzindo sua radiação específica. Parte da radiação original "filtrada" será dispersa, causando indesejáveis sinais de *background*. Parte da radiação original "filtrada" poderá ser difratada, causando indesejáveis picos de difração. Esses 3 tipos de radiação serão recebidos pelo detector Si (PIN)⁹. Depois, serão processadas pelo pré-amplificador e pelo analisador Multicanal (MCA) e o espectro de energia será produzido e enviado, por fim, para um computador.

O detector EDS, colocado próximo à amostra, consiste em um cristal ou um material semicondutor. Quando os raios-X característicos atingem o detector, eles interagem com os átomos do cristal, causando ionização. Essa ionização produz sinais elétricos que são amplificados e processados pelo sistema EDS, conforme esquema representado na Figura 2.19. A Figura 2.20 ilustra o princípio de detecção mencionado anteriormente.

⁹ PIN refere-se a um (diodo *tipo p*, intrínseco, diodo *tipo n*) que é um diodo com uma ampla região de material semicondutor intrínseco (não dopado) contido entre um semicondutor *tipo p* e um semicondutor *tipo n* (TIPLER & MOSCA, 2008).

Figura 2.20 – Esquema de um detector de raios-X PIN.



Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

A faixa de elementos detectáveis varia de Be ($Z = 4$) para os elementos leves e vai até U ($Z = 92$). As concentrações que podem ser determinadas com espectrômetros padrão do tipo WD ou ED estão situadas em uma ampla faixa: do percentual ao nível de micrograma por grama ($\mu\text{g/g}$). Em termos de massa, a faixa de nanogramas (ng) é alcançada com espectrômetros com geometria de excitação padrão.

A técnica EDXRF é uma técnica analítica nuclear, instrumental, multielementar e simultânea baseada na medição das intensidades de raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra a partir de excitação por meio de um feixe de raios-X. O termo “energia dispersiva” refere-se à técnica de detecção dos raios-X emitidos, realizada por um detector de silício, o qual gera um espectro característico de intensidade em função da energia emitida por cada átomo. A intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra está relacionada à concentração de cada elemento presente na amostra (ALEXANDRE & BUENO, 2006).

Os métodos que aplicam a fluorescência de raios-X são métodos de análise que geram resultados qualitativos e/ou quantitativos, baseando-se na detecção e medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos, que foram previamente excitados, que constituem a amostra. Para emissão dos raios-X, o elemento químico deve necessariamente ser excitado e o método de excitação mais utilizado para isso são os tubos de raios-X, mas também podem ser excitados por partículas, como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas (MELO JÚNIOR, 2007).

A espectroscopia dispersiva de energia é amplamente utilizada em várias aplicações científicas e industriais, tais como, identificação de materiais desconhecidos, exame da distri-

buição de elementos dentro de uma amostra, estudo de defeitos cristalográficos e auxílio na caracterização de nanomateriais e amostras biológicas. Suas capacidades analíticas não destrutivas e rápidas o tornam uma ferramenta indispensável para entender a composição e as propriedades de uma ampla gama de materiais.

2.5.5 Algumas limitações da fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF)

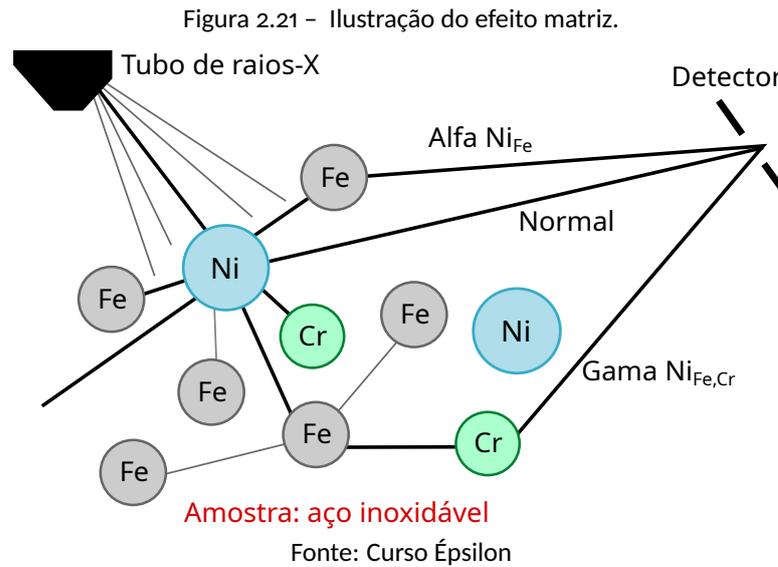
A técnica EDXRF, embora não atinja limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção ou emissão atômica e à análise por WDXRF, possui grandes vantagens, como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, tem baixa emissão de ruídos, ou quase nada, o que a torna ideal para se trabalhar em análises de rotineiras, além de permitir a montagem de um espectrômetro de baixo custo (PATAKA *et al.*, 2005).

A espectrometria de raios-X é uma técnica de comparação, e não uma técnica absoluta como a análise por via úmida. Para essa comparação, necessita-se de amostras padrão, que podem ter padrões internacionais ou padrões secundários. Com essas amostras padrões, é feita uma calibração, para poder ter a curva para se comparar, determinando qualitativa e quantitativamente a amostra a ser analisada. Por isso, o software é de extrema importância e, a partir dos sinais recebidos, são geradas curvas de intensidades, que serão comparadas com as curvas já existentes devido à calibração, podendo, portanto, qualificar e quantificar a amostra a ser analisada.

Segundo Nascimento Filho (1999), o EDXRF, em análises quantitativas à ED-XRF, tem a desvantagem de requerer métodos para corrigir o erro de efeito de matriz, como absorção e reforço dos raios-X característicos, devido às interações interatômicas entre os elementos componentes presentes na amostra.

Efeitos de matriz são aqueles que ocorrem no interior da amostra, tal como a radiação emitida a partir do exemplo do Ni apresentado na Figura 2.21. Neste caso, é possível que a radiação emitida não seja detectada diretamente, como indicado pelo caminho marcado “Normal”, mas, em vez disso, pode ser capturada por um átomo vizinho como do elemento Fe.

No caso em que o fóton emitido é capturado pelo átomo de Fe, tem-se como resultado que, um dos elétrons pode ser expelido a partir do átomo de Fe, possivelmente resultando na emissão de um fóton K_{α} do Fe, representado na Figura 2.21 como o caminho marcado “Alfa”. O



resultado líquido é que, no K_{α} medido do Ni, a taxa de contagem é menor do que o esperado (efeito de absorção), enquanto a medida na de K_{α} do Fe é maior do que o esperado (reforço). Absorção e reforço sempre acontecem ao mesmo tempo. A soma de todos estes efeitos pode ser corrigida com um fator de correção de matriz. Quando um átomo de outro elemento está envolvido, este fator é chamado de fator de correção “Alfa”. Às vezes, quando os efeitos da matriz são muito pronunciados, pode acontecer que 3 átomos estejam envolvidos na detecção final do sinal. Isso é indicado na Figura 2.21 pelo caminho marcado como “Gama”. Esses efeitos são prováveis de ocorrer apenas quando as concentrações dos elementos envolvidos são elevadas e os seus fatores de influência relativos (chamado coeficientes de atenuação de massa) são igualmente elevados.

2.6 Análise mineralógica

A análise mineralógica é um processo científico usado para estudar e identificar minerais presentes em amostras geológicas, como rochas, solos, sedimentos e os próprios minerais. Esta técnica analítica envolve uma variedade de métodos, incluindo microscopia óptica, difração de raios-X, microscopia eletrônica, espectroscopia e análise química, entre outros. Ao examinar as propriedades físicas, químicas e cristalográficas dos minerais, a análise mineralógica permite com que os pesquisadores entendam a composição, estrutura e processos de formação de materiais geológicos. Ela desempenha um papel vital em vários campos, incluindo geologia, mineração, ciência ambiental e ciência de materiais, fornecendo informações valiosas sobre a história da Terra, exploração de recursos e aplicações tecnológicas (NESSE, 2004).

A análise mineralógica vai além de uma análise química, pois identifica os minerais que contêm cada elemento químico, avalia sua granulometria e mede o tamanho médio dos minerais, bem como investiga a liberação para cada mineral. Todos esses aspectos são importantes para o desenvolvimento de uma rota de processamento e para a rotina de operação de uma planta de beneficiamento mineral. Atualmente, existe no mercado de mineração uma técnica muito difundida conhecida pelo nome comercial de MLA (*Mineral Liberation Analyser*), que mescla o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a técnica de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), aliadas a um software capaz de qualificar e quantificar cada mineral presente na amostra de forma automatizada (NESSE, 2018).

2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

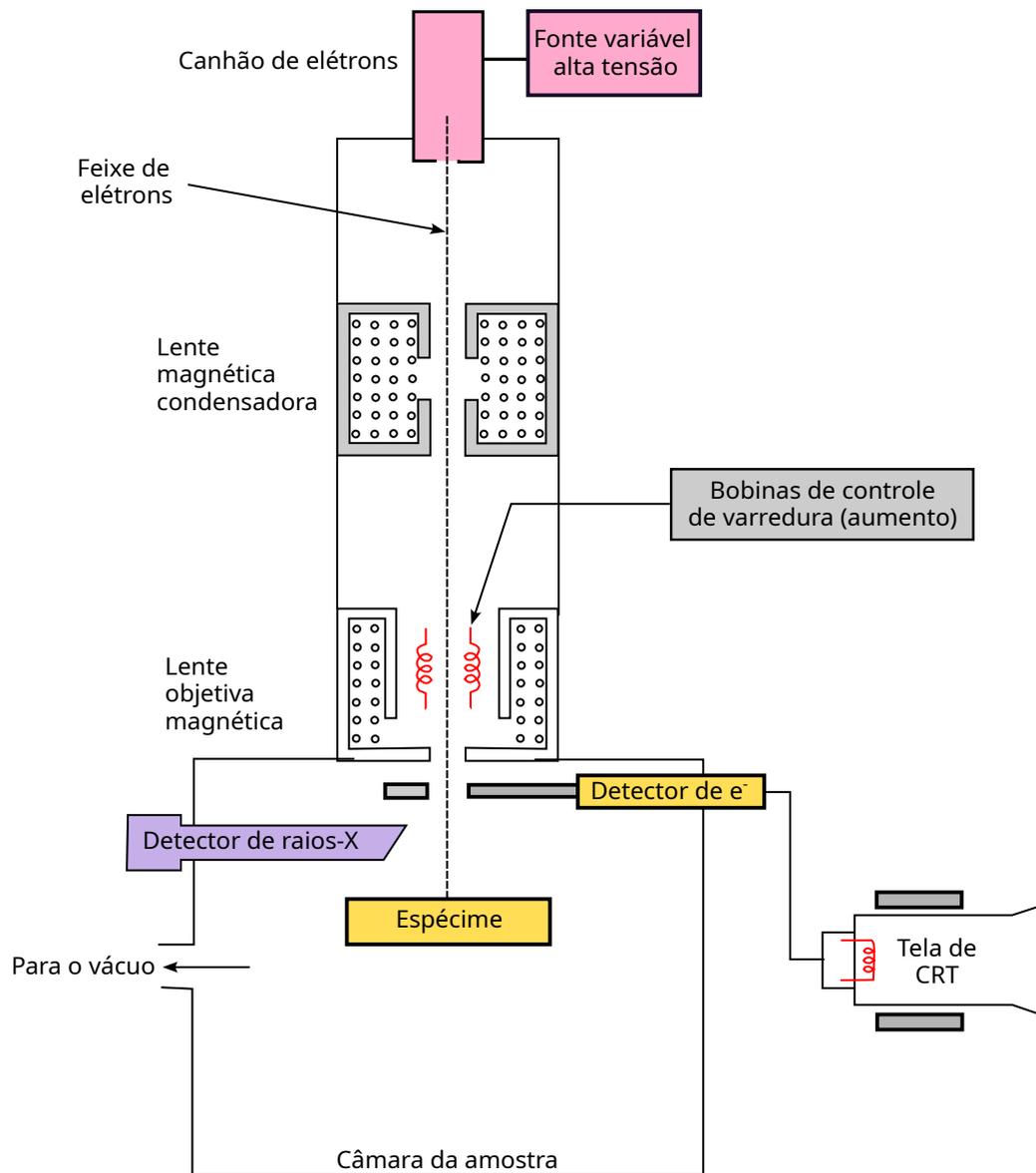
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) — ou SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy* — opera com base no princípio das interações elétron-amostra para gerar imagens de alta resolução da superfície de um espécime. Num aparelho de MEV, um feixe focalizado de elétrons é emitido de uma fonte de elétrons, normalmente um filamento de tungstênio aquecido ou uma pistola de emissão de campo. A Figura 2.22 apresenta esquematicamente um equipamento utilizado neste tipo de análise (SKOOG, *et al.*, 2018).

O feixe de elétrons é então acelerado e focado na amostra usando lentes magnéticas condensadoras. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície do espécime, várias interações ocorrem, incluindo emissão de elétrons secundários, emissão de elétrons retroespalhados e emissão de raios-X característicos. A Figura 2.23 ilustra em maiores detalhes os processos do princípio mencionado anteriormente (GRANGER, *et al.*, 2017).

Elétrons secundários são elétrons de baixa energia que são gerados quando o feixe de elétrons (feixe incidente) interage com a amostra. Esses elétrons secundários fornecem informações topográficas sobre a superfície, dando origem a imagens detalhadas com excelente profundidade de campo.

A Figura 2.24 apresenta esquematicamente o detector de elétrons secundários. Neste, os caminhos percorridos pelos elétrons secundários ($e^-_{\text{secundário}}$) até o cintilador, bem como o percurso dos elétrons retroespalhados ($e^-_{\text{retroespalhado}}$) são mostrados. O cintilador é composto de fósforo que emite luz quando atingido por partículas energéticas, tais como elétrons (e^-), raios gama (γ) ou partículas radioativas (α) ou (β).

Figura 2.22 – Representação esquemática de equipamento utilizado para MEV/EDS.



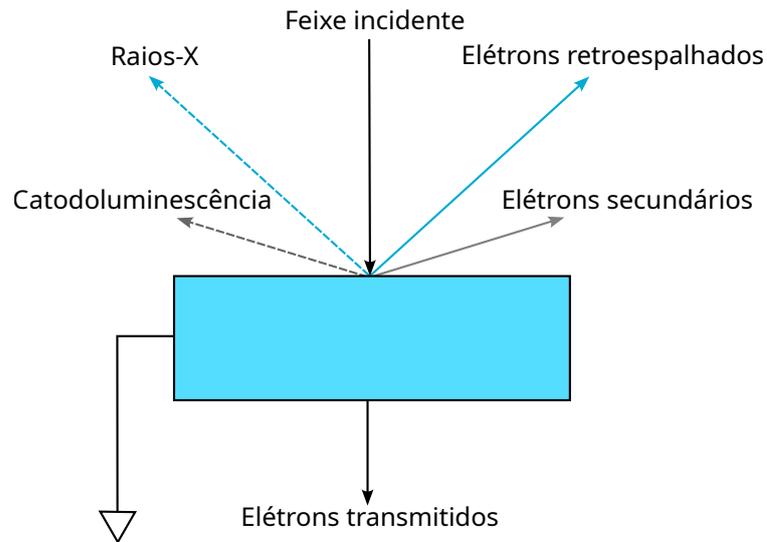
Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

Os elétrons retroespalhados, por outro lado, têm maior energia e são emitidos quando os elétrons primários interagem com os núcleos dos átomos no espécime. A intensidade dos elétrons retroespalhados está relacionada ao número atômico médio dos elementos no espécime, tornando-os úteis para análise composicional.

Dessa forma, a técnica permite obter imagens de altíssima resolução nos mais diferentes campos da ciência. A título de exemplo, a Figura 2.25 traz a imagem obtida através da técnica MEV de uma recém-descoberta aranha sul-americana.

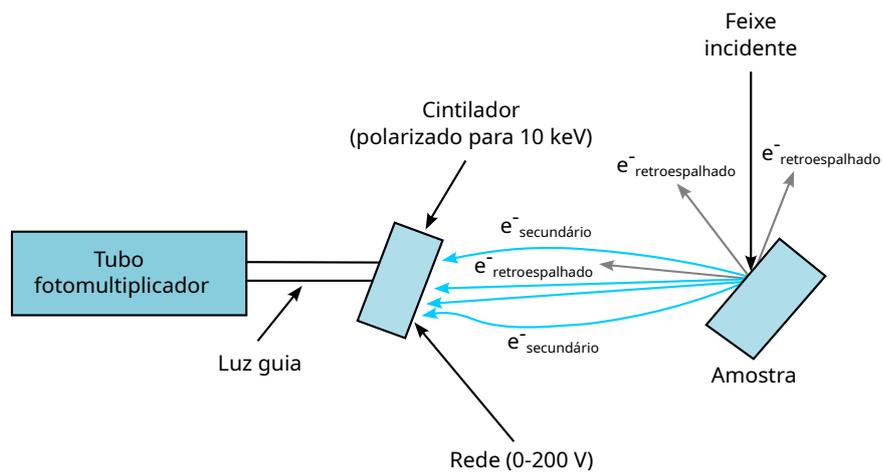
Além da geração de imagens, o SEM também pode realizar análises elementares usando espectroscopia de raios-X (EDS) com energia dispersiva. Quando os elétrons primários de alta energia atingem o espécime, eles causam a emissão de raios-X característicos dos átomos. O

Figura 2.23 - Imagens de alguns dos sinais gerados com MEV.

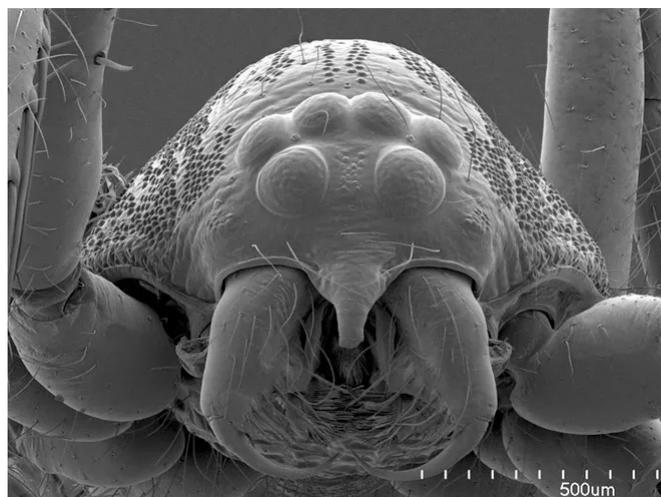


Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

Figura 2.24 - Representação esquemática de um detector empregado em MEV.



Fonte: Adaptado de SKOOG, *et. al.*, 2018.

Figura 2.25 - Imagem de uma nova espécie de aranha sul-americana da família *Oonopidae*.

Fonte: <https://www.wired.com/2011/04/sem-gallery/>.

detector EDS analisa esses raios-X, fornecendo informações sobre a composição elementar da amostra (SKOOG, *et al.*, 2018).

No geral, a combinação dessas interações entre amostras e elétrons permite que o MEV produza imagens altamente detalhadas e informativas da superfície do espécime, bem como dados de composição valiosos, tornando-o uma ferramenta essencial em várias aplicações científicas e industriais, incluindo ciência de materiais, geologia, biologia e nanotecnologia.

Um microscópio convencional utiliza luz visível ou luz ultravioleta para iluminar a amostra que deseja ser estudada, podendo a mesma ser aumentada em até duas mil vezes. O MEV utiliza uma fonte de energia com comprimento de onda menor do que a da luz visível, podendo obter desta forma, aumentos maiores se comparados aos microscópios comuns, representado na Figura 2.23 (DEDAVID *et al.*, 2007). Ainda segundo Dedavid *et al.* (2007):

“O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo” (DEDAVID *et al.*, 2007).

Conforme apontado anteriormente, o EDS é um método que pode ser empregado juntamente ao MEV, bastando instalar um detector de raios-X, permitindo a análise quali e semiquantitativa da amostra, tendo como limite de detecção de 1% (DUARTE *et al.*, 2003).

Dessa forma, estas duas técnicas serão utilizadas neste trabalho como meio de acessar informações de amostras minerais que interessem ao desenvolvimento da pesquisa aqui apresentada.

2.6.2 Mineral Liberation Analyzer (MLA)

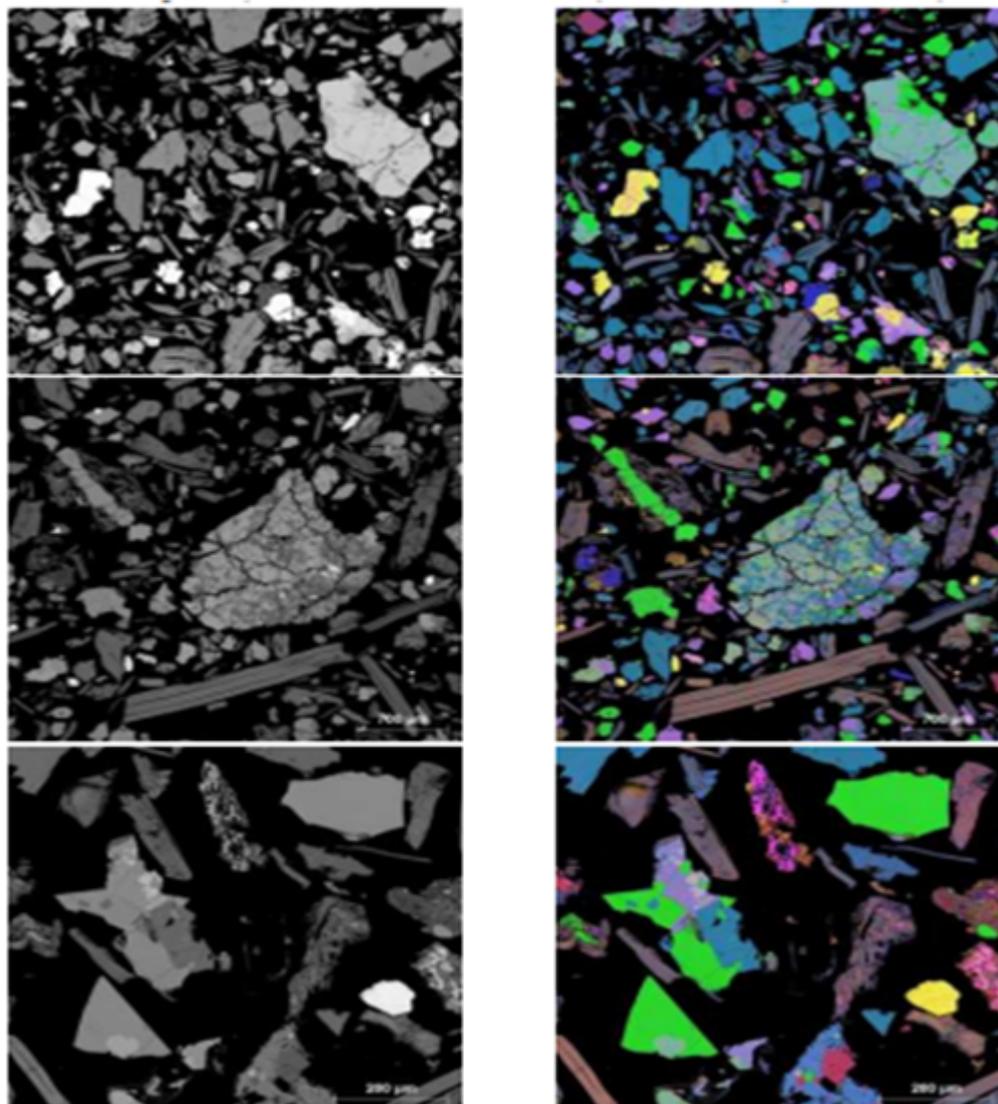
A técnica *Mineral Liberation Analyzer* (MLA) é uma tecnologia avançada em conjunto com um sistema de software usada no campo da mineralogia e processamento mineral. Desenvolvido principalmente para análise mineralógica quantitativa de amostras geológicas, o MLA usa microscopia eletrônica de varredura (SEM) automatizada acoplada à espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) para determinar a composição mineralógica e características de liberação de materiais complexos. Ao identificar e quantificar com precisão fases minerais individuais e suas associações, o MLA permite que pesquisadores e engenheiros entendam a distribuição e acessibilidade de minerais valiosos em minérios, rejeitos e materiais processados. Essas informações são cruciais para otimizar as estratégias de processamento mineral, avaliação de recursos, bem como aumentar a eficiência dos processos de extração mineral nas operações de mineração. As capacidades analíticas e de imagens com alta resolução do MLA, o tornam uma ferramenta indispensável em vários setores onde dados mineralógicos detalhados são essenciais para tomada de decisão e otimização de processos (FANDRICH, *et al.*, 2007).

A técnica conhecida por MLA (*Mineral Liberation Analyzer*) é um nome comercial, por isso seu nome não será traduzido aqui. Tal técnica foi desenvolvida no Centro de Pesquisa Mineral *Julius Kruttschnitt* (JKMRC), da Universidade de Queensland, Austrália, em meados da década de 1990 (GU; NAPIER-MUNN, 1997; GU, 2003), tornando-se disponível comercialmente nos anos 2000. Atualmente é comercializada pela *FEI Company*, a qual foi adquirida pela *Thermo Fisher Scientific* em 2016.

O MLA apresenta como vantagens num estudo mineralógico, primeiro a automatização do processo, que elimina possíveis erros humanos, e em segundo, o maior número de grãos a serem analisados, fornecendo uma análise com bastante relevância estatística. Outro ponto que vale destacar é a sua capacidade de analisar e diferenciar minerais em granulometria extremamente fina, conforme apresentado na Figura 2.26. Por outro lado, esta técnica apresenta também algumas desvantagens, tais como: dificuldade de diferenciar minerais com composição semelhante, impossibilidade de distinguir polimorfos (exemplo: calcita-argonita), e também, a falta de referencial amplamente divulgado para atestar a precisão dos resultados (SYVESTER *et al.*, 2012).

A aplicação do sistema MLA foi direcionada, inicialmente, em torno da mineralogia aplicada e no processamento metalúrgico, em particular na determinação do grau de liberação de

Figura 2.26 – Imagens de MEV/EDS. Mapa composicional em falsa cor.



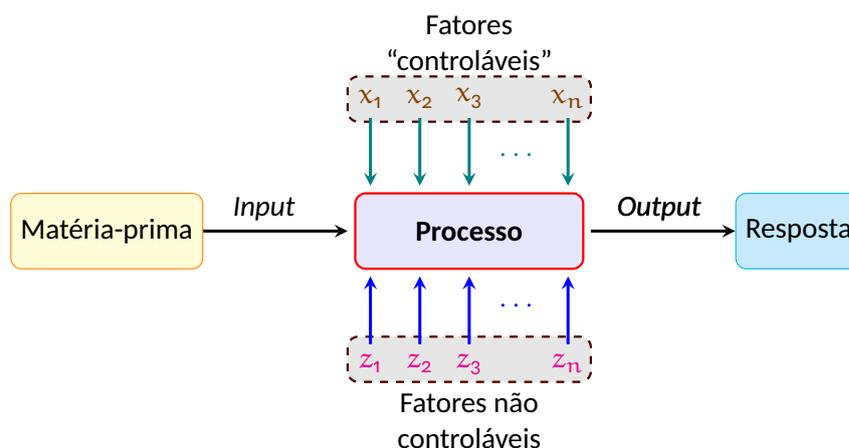
Fonte: Autoria própria.

minerais de minério de ganga, daí a origem do nome “analisador de liberação mineral” dado ao instrumento (FANDRICH *et al.*, 2007; MARIANO *et al.*, 2016). Mais recentemente, o potencial do MLA foi também orientado para outras aplicações, incluindo estudos de sedimentos e rochas sedimentares, como proveniência de minerais pesados, microestruturas de rejeitos e até fluxo de prospecção de sedimentos (SYVESTER *et al.*, 2012; LAAKSO *et al.*, 2018).

2.7 Estatística, planejamento e análise de experimentos

Segundo Montgomery (2021), experimento pode ser definido com um conjunto de testes que buscam explicar como variáveis regressoras ou fatores pode(m) ter influência na resposta de determinado sistema, tal qual aquele que está na Figura 2.27.

Figura 2.27 – Modelo geral de um processo ou sistema.



Fonte: Adaptado de Montgomery, 2021.

Na representação da Figura 2.27, as variáveis ou fatores controladas são os fatores aos quais um determinado sistema está condicionado. Estes fatores podem ser manipulados e alterados pelo experimentador de forma a ver se a mudança de níveis provocaria quaisquer mudanças na resposta do sistema. Por outro lado, o sistema também estará certamente sujeito a fatores não-controlados, relacionados a erros aleatórios intrínsecos a qualquer sistema sobre o qual faça-se medidas. Como é sabido, erros aleatórios são facilmente tratados do ponto de vista estatístico e a magnitude de sua influência sobre a resposta poderá ser acessada mediante um planejamento adequado que garanta graus de liberdade suficiente para uma estimativa do erro experimental. No processo representado anteriormente, o experimentador pode variar todos os fatores ao mesmo tempo e a partir daí tirar as conclusões sobre a significância ou não de cada variável sobre a resposta.

Uma outra estratégia experimental bastante comum é aquela que promove a variação de um fator por vez (OFAT, *one-factor-at-a-time*), durante o processo experimental. Neste caso, após encontrada a melhor condição experimental para um fator, ele é fixado e repete-se o processo com todas as variáveis. No entanto, esta escolha apresenta uma séria desvantagem que é a de não conseguir acessar a interação entre as variáveis, caso haja. Dessa forma, a escolha pelo planejamento fatorial é sempre a escolha mais prudente para que seja realizado um escrutínio completo do sistema em estudo, dado que, além de conseguir obter a significância ou não da influência de cada variável sobre a resposta do sistema, o planejamento fatorial possibilita encontrar possíveis interações entre os fatores, as quais podem, de forma bem frequente ser até mesmo o efeito mais significativo sobre todo o processo (MONTGOMERY, 2021).

O planejamento fatorial é um método indicado para avaliação de efeitos de dois ou mais

fatores, os quais são representados por b^k , onde que k representa o número de fatores e, b é o número de níveis nos quais as variáveis serão experimentadas (NEVES *et al.*, 2002). De acordo com Favero (2017):

“As técnicas exploratórias de análise fatorial são muito úteis quando há a intenção de se trabalhar com variáveis que apresentem, entre si, coeficientes de correlação relativamente elevados e se deseja estabelecer novas variáveis que capturem o comportamento conjunto das variáveis originais (FAVERO, 2017).”

Segundo Montgomery (2021), softwares de computadores são largamente utilizados para auxiliar no planejamento fatorial de um teste. Neste sentido, dentre as várias opções que se tem à disposição, destaca-se o software Minitab®, o qual, além de permitir explorar uma vasta gama de possibilidade e testes em Estatística, ainda possui um módulo todo dedicado ao DoE (*Design of Experiments*) dentro do qual encontra-se as ferramentas necessárias ao planejamento e análise do planejamento fatorial. Os softwares facilitam muito o trabalho, pois em geral a quantidade de dados é grande para ser processada manualmente de forma a realizar a necessária Análise de Variância (ANOVA) nestes testes e assim tomar as melhores decisões.

2.8 Modelo de regressão linear múltipla

A regressão linear múltipla é uma ferramenta estatística poderosa usada para modelar a relação entre uma variável dependente e duas ou mais variáveis independentes. Ela desempenha um papel crucial em vários campos, incluindo economia, ciências sociais e ciências naturais. Ela permite que os pesquisadores entendam as complexas interações e padrões existentes nos dados obtidos experimentalmente. Ao permitir a obtenção de modelos matemáticos que correlacionam as variáveis, a regressão linear múltipla ajuda na previsão, no teste de hipóteses e na tomada de decisões com base em evidências empíricas.

Dessa forma, sua utilidade está em criar uma equação que seja capaz de correlacionar variáveis preditoras com as variáveis respostas de interesse (MONTGOMERY, 2021). Utilizando teoria estatística, a técnica de regressão linear permite mensurar as incertezas, resumir os dados observados de maneira objetiva, de forma que seja útil e eficaz sua utilização, assim aumentando a qualidade das decisões tomadas, bem como o entendimento dos processos nos mais diferentes âmbitos da ciência (WEISBERG, 2014).

Em um modelo de regressão múltipla, a variável de interesse (variável dependente), também chamada de resposta (y), é relacionada a k variáveis preditoras (variáveis indepen-

dentos). A verdadeira relação funcional entre a(s) variável(is) resposta e seus preditores é desconhecida, porém sobre certos intervalos, as variáveis regressoras do modelo de regressão é uma aproximação adequada da função verdadeira e desconhecida. Box (1979) resumiu tal fato de forma muito sagaz dizendo que “todos os modelos estão errados, mas alguns são úteis”. Em geral a variável resposta (y) em um modelo de regressão relacionada a k regressores ou variáveis predictoras pode ser escrita conforme apresentado na Equação 2.10:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.10)$$

Na Equação 2.10, y é a resposta, os parâmetros β_j , com $j = 0, 1, 2, \dots, k$, são os coeficientes da regressão. Aqui β_j é interpretado como a taxa de variação na resposta (y) por unidade de variação da variável regressora x_j , quando todas as outras variáveis regressoras x_i ($i \neq j$) são mantidas constantes. Por esta razão os parâmetros β_j são frequentemente denominados de coeficientes de regressão parcial. O termo ε diz respeito ao erro aleatório intrínseco do modelo obtido.

Os coeficientes β_j são obtidos empregando-se o método dos mínimos quadrados. Sua lógica é expressa como sendo uma técnica que “escolhe” valores de β_j que minimizam a soma dos quadrados (do inglês *Sum of Squares* — SS) dos resíduos deixados pelo modelo em relação a cada ponto experimental. Essa quantidade é expressa de acordo com o somatório apresentado na Equação 2.11:

$$S(\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (2.11)$$

onde ε é uma medida da discrepância entre o valor previsto e o valor medido (experimental) para o i -ésimo ponto medido (BINGHAM & FRY, 2010).

A partir da expressão apresentada na Equação 2.11, aplica-se a derivada parcial sobre cada um dos β_j conforme estabelece as expressões Equação 2.12 e Equação 2.13, apresentadas a seguir, de forma que a função S seja minimizada com relação a $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta_0} \right)_{\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2, \dots, \hat{\beta}_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) = 0 \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \hat{\beta}_j} \right)_{\hat{\beta}_0, \hat{\beta}_1, \dots, \hat{\beta}_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - \hat{\beta}_0 - \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j x_{ij} \right) x_{ij} = 0 \quad (2.13)$$

Um modo mais conveniente e compacto de tratar a obtenção de modelos de regressão linear múltipla é empregar a representação matricial. Isso permite uma exibição relativamente otimizada do modelo, dados e resultados. Em notação matricial, o modelo é expresso segundo a Equação 2.14.

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{10} & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ x_{20} & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n0} & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Segundo Pires (2021), “Matematicamente teremos um sistema linear que não pode ser resolvido exatamente, e assim, torna-se necessário obter alguma solução aproximada. Esse tipo de sistema é muito comum em engenharia e costuma aparecer em aplicações nas quais erros de medição “perturbam” os coeficientes de um sistema consistente a tal ponto que o sistema passa a ser inconsistente. Como não é possível encontrar uma solução exata, procura-se (estimar) um vetor $\hat{\beta}$ que chegue “tão perto quanto possível” de ser uma solução. O ponto de partida será aquele em que o erro nessa aproximação seja o mínimo possível”. Para Montgomery (2021), outro objetivo de uma análise de regressão linear é estimar os valores dos parâmetros desconhecidos do modelo de regressão, isso é chamado de ajuste do modelo ao banco de dados, sendo que uma das técnicas de determinação é de mínimos dos quadrados.

Então, o objetivo de uma regressão linear múltipla é obter uma equação que seja útil para entender um experimento/fenômeno/resposta, analisando quais fatores $\hat{\beta}$'s contribuem significativamente para alterar o valor da resposta (y). Nesse caso, coeficiente positivos e significativos tendem a aumentar a resposta, enquanto que, caso o coeficiente tenha um sinal negativo, ele irá contribuir para reduzir o valor da resposta (y). O valor numérico de cada coeficiente (seu módulo) pode ser entendido como quão forte esse coeficiente pode interferir, seja para elevar, seja para reduzir, no valor da resposta (y).

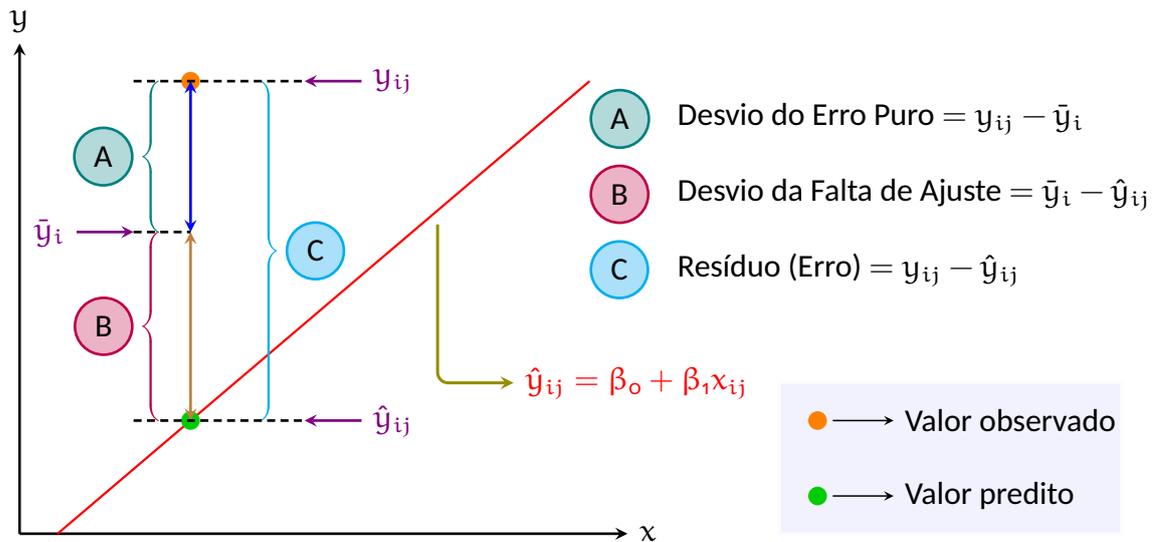
2.8.1 Análise de variância (ANOVA) da regressão linear múltipla

A Análise de Variância (ANOVA) desempenha um papel fundamental na análise e escolha de modelos estatísticos, pois permite comparar diferentes modelos e identificar qual ou quais deles melhor se ajusta aos dados observados. Ao aplicar a ANOVA em modelos alternativos, os pesquisadores podem determinar se existe uma diferença significativa entre as suas previsões e as variações observadas nos dados reais. Essa abordagem é crucial para avaliar a adequação dos modelos propostos, selecionar o mais apropriado e descartar os menos eficazes. Além disso, a ANOVA também auxilia na identificação de interações entre variáveis e no entendimento dos efeitos individuais de cada preditor no modelo, fornecendo uma visão mais profunda das relações não reveladas diretamente pelos dados. Com base nas análises de ANOVA, os pesquisadores podem tomar decisões mais fundamentadas, aprimorar a precisão de seus modelos estatísticos e aprofundar a compreensão dos fenômenos estudados, contribuindo significativamente para o avanço da pesquisa em diversas áreas do conhecimento (HIROTSU, 2017).

Tão importante quanto se obter um modelo de regressão múltipla, é a avaliação desse modelo. Em alguns casos, inclusive neste trabalho, mais de um modelo pode ser obtido para entender como uma resposta (y) pode ser influenciada pelas variáveis regressoras. Segundo Barros Neto *et al.* (2010) a avaliação dos resíduos é fundamental para avaliar a qualidade do modelo, sendo que um modelo com resíduos consideráveis é ruim, enquanto um modelo ideal não haveria resíduo algum, e nestas condições todas as previsões do modelo seriam exatamente iguais às respostas observadas. A Figura 2.28 apresenta geometricamente o que vem a ser um resíduo, um desvio por falta de ajuste e o desvio ocasionado por erro puro.

Como pode ser facilmente observado no gráfico da Figura 2.28, quanto mais distante da reta obtida numa regressão linear simples estiver os pontos, (y_{ij}), maior será o resíduo oriundo da diferença ($y_{ij} - \hat{y}_{ij}$). Da mesma forma, quanto maior for a distância dos valores médios entre as repetições dos pontos, (y_{ij}), maior será a diferença, ($\bar{y}_i - \hat{y}_{ij}$), e conseqüentemente, maior a Falta de Ajuste (*Lack-of-Fit*) do modelo obtido. Em todas as circunstâncias anteriores, o ideal é que essas diferenças tendam, no limite, para o valor zero (NETO *et al.*, 2010).

Além da ANOVA para avaliação da significância do modelo e suas variáveis regressoras, há necessidade de se lançar mão de métricas adequadas para avaliar a qualidade do modelo obtido no processo de regressão linear simples, assim como na regressão linear múltipla. A seguir são apresentadas algumas métricas importantes para a avaliação e diagnóstico de mo-

Figura 2.28 – Representação gráfica do resíduo e desvios de Erro puro e de Falta de ajuste para um ponto y_{ij} .

Fonte: Adaptado de Barros Neto *et al.*, 2010.

delos.

2.8.1.1 Diagnóstico de modelos

Aqui será discutida uma estratégia para determinar um “melhor” modelo (ou mais corretamente, um conjunto de “melhores” modelos) entre uma classe maior de modelos candidatos, usando medidas objetivas projetadas para refletir um ponto de vista preditivo. Como primeiro passo, é bom identificar explicitamente o que não deve ser feito. Nos últimos anos, tornou-se comum que bancos de dados sejam construídos com centenas (ou milhares) de variáveis e centenas de milhares (ou milhões) de observações. É tentador evitar problemas relacionados à escolha do conjunto potencial de modelos candidatos considerando todas as variáveis como preditores potenciais em um modelo de regressão, limitado apenas pelo poder computacional disponível (ZIEGEL, 1997).

Isso seguramente seria um erro. Se um conjunto muito grande de preditores possíveis for considerado, é muito provável que as variáveis sejam identificadas como importantes apenas devido ao acaso. Como eles não refletem as relações reais na população, os modelos baseados neles farão previsões ruins no futuro, e as interpretações dos coeficientes do modelo serão apenas explicações equivocadas do que é realmente um comportamento aleatório. Esse tipo de *overfitting* é conhecido como “mineração de dados” e está entre os perigos mais sérios ao analisar dados (KUTNER, 2005).

O que se quer dizer com o (ou um) “melhor” modelo? Como foi dito anteriormente, não existe um modelo “verdadeiro”, já que qualquer modelo é apenas uma representação da

realidade (ou equivalentemente, o modelo verdadeiro é muito complexo para ser modelado de forma útil). Como o objetivo não é encontrar o modelo “verdadeiro”, mas sim encontrar um modelo ou conjunto de modelos que melhor equilibre ajuste e simplicidade, qualquer estratégia usada para orientar a seleção do modelo deve ser consistente com esse princípio. O objetivo é fornecer um bom modelo preditivo que também forneça descrições úteis do processo que está sendo estudado a partir de parâmetros estimados.

Depois que um conjunto potencial de preditores é escolhido, a maioria dos pacotes estatísticos inclui a capacidade de produzir estatísticas resumidas para todos os modelos de regressão possíveis usando esses preditores. Esses algoritmos (geralmente chamados de algoritmos de melhores subconjuntos) na verdade não examinam todos os modelos possíveis, mas listam estatísticas apenas para os modelos com ajustes mais fortes para cada número de preditores no modelo. Essa listagem pode então ser usada para determinar um conjunto de modelos “melhores” em potencial a serem considerados mais de perto.

Na escolha do melhor modelo, deve-se estar observante quanto ao princípio da parcimônia, deve-se buscar ganhos no ajuste, mas não num nível que comprometa a simplicidade do modelo. Uma estratégia razoável de seleção de modelo não seria baseada em apenas uma medida/métrica possível, mas sim na análise de um conjunto de todas as medidas juntas, usando várias diretrizes para, finalmente, focar em alguns modelos (ou apenas um) que melhor compensam a força de ajuste com a simplicidade. A seguir, apresenta-se algumas dessas métricas que são adequadas à seleção do(s) melhor(es) modelo(s) (ANDERSON & BURNHAM, 2004; CHATTERJEE & HADI, 2015).

- **Critério 1:** Aumente o número de preditores (p) até que o valor R^2 se estabilize. Claramente, o R^2 mais alto para um dado p não pode ser menor do que para um valor menor de p . Se R^2 se nivelar, isso implica que as variáveis adicionais não estão fornecendo muito ajuste adicional. Dispense modelos em que claramente não há um ganho de ajuste, e como é sabido da prática, modelos mais complexos não fornecem muito ajuste adicional. Neste caso, R^2 representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo. Na Equação 2.15, tem-se a expressão que representa R^2 .

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{\text{Erro}}}{SQ_{\text{Total}}} = \frac{SQ_{\text{Modelo}}}{SQ_{\text{Total}}} = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.15)$$

É interessante observar na equação anterior que se SQ_{Erro} tende a zero, R^2 tende a 100%.

- **Critério 2:** Escolha o modelo que maximiza o R^2_{ajustado} . A Equação 2.16 apresenta a expressão para R^2_{ajustado} .

$$R^2_{\text{ajustado}} = 1 - \frac{SQ_{\text{Erro}}/GL_{\text{Erro}}}{SQ_{\text{Total}}/GL_{\text{Total}}} = 1 - \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \right) \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (2.16)$$

É evidente que R^2_{ajustado} negocia explicitamente força de ajuste (R^2) *versus* simplicidade [o multiplicador $(n-1)/(n-p-1)$], e pode diminuir se preditores que não adicionam nenhum poder preditivo forem adicionados a um modelo. Assim, é razoável não complicar um modelo para além do ponto em que seu R^2_{ajustado} aumenta.

- **Critério 3:** Escolha o modelo que minimiza C_p de Mallows. No caso de valores empatados, o modelo mais simples (menor p) deve ser escolhido. A Equação 2.17 apresenta a expressão para C_p .

$$C_p = \frac{SQE_p}{QME_m} - (n - 2p) \quad (2.17)$$

Onde:

n : número de observações

p : número de termos no modelo incluindo a constante

QME_m : erro médio quadrado para o modelo com todos os preditores

SQE_p : soma dos quadrados dos erros para o modelo sob consideração

Sabe-se que $E(\hat{\sigma}^2)$ é um estimador não tendencioso do verdadeiro valor de σ^2 . Nesta situação tem-se que $E[SQE_p] = (n-p)\sigma^2$ e $E[QME_m] = \sigma^2$, a Equação 2.17 se transforma na Equação 2.18, conforme apresentado a seguir:

$$E[C_p] = \frac{(n-p)\sigma^2}{\sigma^2} - n + 2p = p \quad (2.18)$$

Portanto, quanto menor for C_p e mais próximo do número de termos no modelo mais a constante indica um modelo que produz estimativas relativamente precisas e não-viciadas.

- **Critério 4:** Escolha o modelo mais simples tal que $C_p \approx p$ ou menor.
- **Critério 5:** Escolha o modelo que minimiza o Critério de Informação Akaike corrigido

(AIC_c). No caso de valores empatados, o modelo mais simples (menor p) deve ser escolhido. A Equação 2.19 apresenta a expressão envolvida no cálculo de AIC_c .

$$AIC_c = AIC + \frac{2(p+1)(p+2)}{n-p-2} \quad (2.19)$$

Sendo que AIC é dado pela expressão apresentada na Equação 2.20.

$$AIC = n \ln \left(\frac{SQ_{\text{Erro}}}{n} \right) + n + n \ln(2\pi) + 2(p+1) \quad (2.20)$$

A Equação 2.19 mostra que, especialmente para amostras pequenas, modelos com menos parâmetros serão mais fortemente preferidos ao minimizar o AIC_c do que ao minimizar o AIC (Equação 2.20), fornecendo proteção mais forte contra o *overfitting*. Em amostras grandes, os dois critérios são virtualmente idênticos, mas em amostras pequenas, ou ao considerar modelos com um grande número de parâmetros, o AIC_c é a melhor escolha.

- **Critério 6:** Aumento o número de preditores até que S ($\hat{\sigma}$) se estabilize no menor valor. Está é uma estratégia final de comparar modelos de um ponto de vista diretamente preditivo. Como um intervalo aproximado de previsão de 95% é $\pm 2\hat{\sigma}$, um modelo útil do ponto de vista preditivo é aquele com pequeno $\hat{\sigma}$, sugerindo a escolha de um modelo que tenha pequeno $\hat{\sigma}$ enquanto ainda é o mais simples possível. Matematicamente, S pode ser expresso como segue na Equação 2.21.

$$S = \sqrt{QME} \quad (2.21)$$

Em que QME é o Quadrado Médio do Erro.

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

O minério e os furos de sondagem utilizados neste estudo provêm da região de Serra do Salitre, Minas Gerais. As análises de flotação e análise química foram conduzidas nas instalações da mineradora envolvida neste projeto.

Este trabalho está dividido em duas partes distintas: na primeira parte, objetivamos desenvolver um modelo de regressão linear para predição do P-apatita. Para isso, utilizamos um banco de dados composto por informações coletadas em furos de sondagem. Nesse banco de dados, selecionamos segmentos de furos de sondagem que incluem não apenas análises químicas, mas também informações mineralógicas detalhadas bem como o valor real do P-apatítico. A obtenção desses dados será abordada em maior detalhe na seção de métodos.

Na segunda parte do estudo, coletaremos amostras de frentes de lavra previamente conhecidas. O objetivo é obter uma variedade de amostras contendo P-apatítico em diferentes concentrações. O P-apatítico será um dos fatores do experimento fatorial de flotação, juntamente com o pH e a dosagem do coletor. Ao final deste experimento fatorial, avaliaremos o impacto de cada um desses fatores nos resultados obtidos.

3.2 Métodos

3.2.1 Criação do modelo de predição do P-apatítico

Para a criação do modelo de predição de P-apatítico, utilizamos um banco de dados de furos de sonda que abrange informações químicas e mineralógicas detalhadas. As análises específicas estão descritas com maior detalhamento no próximo capítulo deste estudo.

Neste banco de dados temos informações referentes aos óxidos de P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, TiO_2 , SrO, Na_2O , K_2O , MnO, BaO, SO_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , ZrO_2 ,

ThO₂ e U₃O₈, além do valor correspondente P-apatítico. Então utilizando o software Minitab®, desenvolvemos um modelo de predição com base nestes dados onde o P-apatítico é a resposta de interesse.

Note-se que a descrição detalhada das análises químicas e mineralógicas, bem como a metodologia específica para a criação do modelo de predição, serão apresentadas no capítulo subsequente deste trabalho.

3.2.2 Caracterização mineralógica e química

O procedimento experimental adotado para caracterização das amostras compreendeu as seguintes etapas:

- Cominuição em britador de rolos até que todo o material estivesse abaixo de 0,50 mm;
- Homogeneização e amostragem com retirada de alíquotas representativas;
- Identificação mineralógica por difração de raios-X na amostra tal qual;
- Análise granulométrica por peneiramento a úmido na malha 0,020 mm (adequação granulométrica visando o estudo por MEV/EDS-MLA);
- Estudo mineralógico detalhado por MEV/EDS-MLA, efetuado na fração retida em 0,020 mm, para determinação da mineralogia modal e da partição dos principais elementos químicos nos minerais portadores;
- Dosagens químicas quantitativas, tanto na amostra tal qual, assim como nas frações granulométricas geradas.

A análise por difração de raios-X (DRX) foi efetuada pelo método do pó, em difratômetro de raios-X, com detector sensível à posição. As análises químicas foram realizadas através do uso da técnica de Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X com utilização de padrões certificados e rastreáveis, marca PANalytical, modelo Zetium e SN: DY2516 conforme apresentado na Figura 3.1a. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos difratogramas obtidos com o banco de dados do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*. O estudo mineralógico detalhado foi realizado de forma automatizada, em seções polidas, utilizando o software MLA – *Mineral Liberation Analyser* (MLA-FEI), acoplado ao microscópio eletrônico de

Figura 3.1 – Aparelhos de EDXRF e MEV.



(a) EDXRF



(b) MEV

Fonte: Autoria própria.

varredura (MEV) Quanta 650 FEG (FEI-Thermo), apresentado na Figura 3.1b e sistema de micro-análise por EDS Esprit (Bruker).

Análises químicas quantitativas foram efetuadas por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), em pastilhas fundidas usando uma máquina automática, Oregon Labware, modelo: DEXTRA, SN: 1907B (ver Figura 3.2a), para a pesagem de fundente com alta precisão, para determinações de P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, TiO_2 , SrO, Na_2O , K_2O , MnO, BaO, SO_3 , CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 e U_3O_8 , e máquina de fusão Claisse, modelo The OX, SN: SFE17-22054-1, conforme apresentado na Figura 3.2b.

Figura 3.2 – Máquinas de pesagem (esquerda) e de fusão (direita).



(a) Máquina de pesagem DEXTRA.



(b) Máquina de fusão Claisse.

Fonte: Autoria própria.

3.2.3 Obtenção do modelo de regressão linear para prever o P-apatítico

Para obtenção do modelo que quantificou o fósforo proveniente das apatitas, foram utilizadas amostras de furo de sonda, as quais foram planejadas com base em conhecimentos geológicos. Estas foram classificadas pela sua tipologia e analisadas em laboratórios químico e mineralógico. Essas campanhas de amostragem foram realizadas antes mesmo da abertura da mina, o que gerou um considerável banco de dados, o qual foi empregado neste trabalho.

Esse banco de dados contava com 59 amostras que foram submetidas à análise química por espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED-XRF) e análise mineralógica via MLA, as quais determinaram o percentual de fósforo (P) proveniente do mineral de interesse, a apatita. Assim, para cada amostra, obtiveram-se as seguintes informações % dos óxidos de P_2O_5 ; CaO; SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; MgO; TiO_2 , bem como o valor de P-apatítico.

Utilizou-se o software Minitab® com esse banco de dados existente, tendo a variável P-apatítico como resposta, e os percentuais de óxidos como as variáveis regressoras na obtenção do modelo capaz de prever o percentual de P-apatítico a partir somente de análises químicas provenientes da fluorescência de raios-X.

Para escolha do melhor modelo, foram avaliadas quais variáveis exercem influência estatisticamente significativa sobre a resposta, que, nesse caso, é o P-apatítico. Essa avaliação foi realizada através do método dos “melhores subconjuntos” discutida na revisão bibliográfica. Após a determinação dessas variáveis via melhores subgrupos, foi feita uma análise de variância da regressão, para avaliação de qual variável exerce maior influência, o erro estimado do modelo, bem como se cada variável, via $QM_{(ajustado)}$, pode ou não ser retirada do modelo. Após todas as avaliações e ajustes, obteve-se uma equação, que para ser aplicada utilizando apenas os dados de análises químicas.

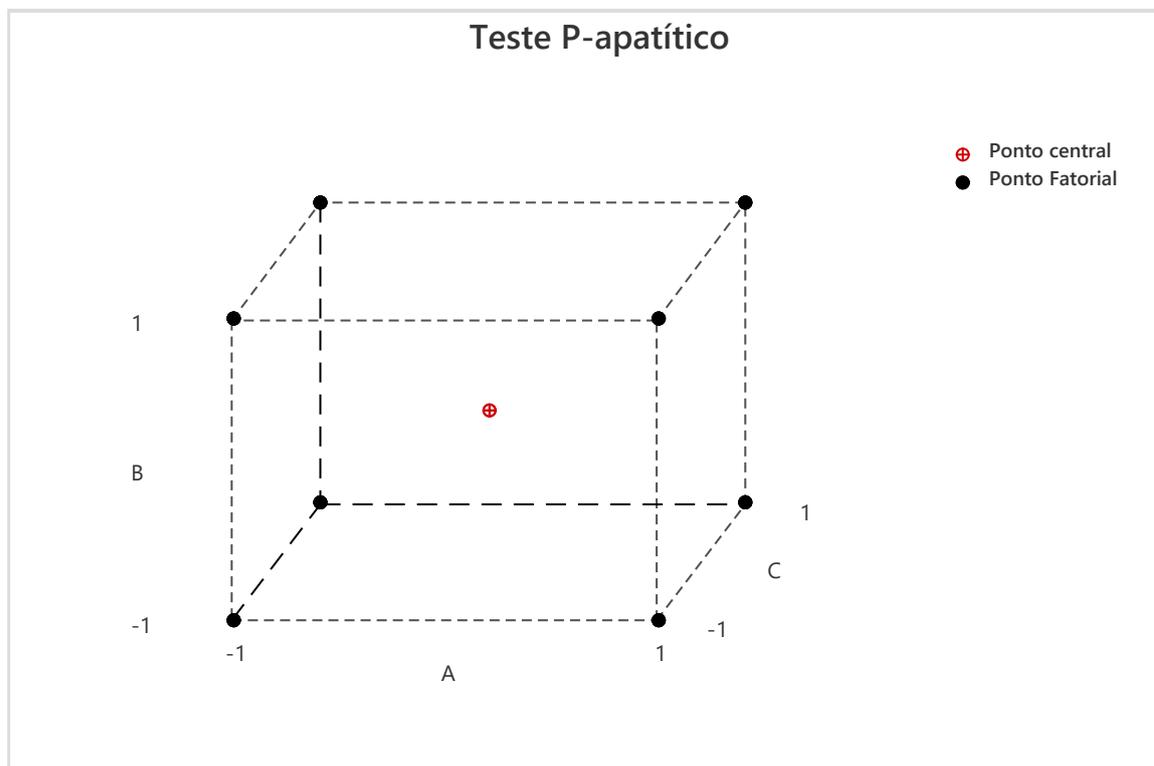
3.2.4 Modelo geometalúrgico

3.2.4.1 Planejamento fatorial dos testes de flotação

Após a criação do modelo, foram selecionadas duas amostras da mesma tipologia, uma com P-apatítico baixo e outra alto, o ponto central para esse fator foi obtido com uma mistura de 50% de cada uma das amostras. Essas amostras foram caracterizadas (química e granulometricamente) e submetidas a testes de flotação. Neste novo estudo, o P-apatítico deixou de ser uma resposta e passou a ser um dos fatores investigados como supostamente influenciador na

flotação, e os outros dois fatores analisados nessa etapa foram o pH e a dosagem de reagente coletor. Tal configuração gerou um experimento do tipo 2^3 , com dois testes no ponto central. Geometricamente este experimento pode ser representado conforme Figura 3.3.

Figura 3.3 - Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 .



Fonte: Autoria própria.

Os testes foram executados em duplicadas, todos os fatores em dois níveis, sendo que, para o P-apatítico conforme Figura 3.3 anterior, selecionaram-se uma amostra com baixo p-apatítico e outra alto e, para o pH, os níveis serão 8 e 10 e dosagem de coletor 250 e 500 g/t, seguindo a tabela de planejamento de teste a seguir. A matriz planejamento do experimento está representada na Tabela 3.1.

Neste caso, vale ressaltar que os ensaios foram aleatorizados, dado que tal procedimento é crucial para garantir resultados válidos e imparciais. Ao atribuir aleatoriamente as combinações de níveis dos fatores aos grupos experimentais, reduz-se o viés experimental, controla-se a variabilidade e evitam-se padrões sistemáticos. Isso permite com que os resultados sejam mais representativos da população de interesse, tornando possível generalizar as conclusões para além da amostra específica utilizada. Além disso, a aleatorização facilita a replicação dos experimentos e sustenta os princípios da inferência estatística, garantindo a confiabilidade dos estudos e a obtenção de decisões mais precisas sobre os efeitos dos fatores

Tabela 3.1 – Matriz planejamento de experimento – Fatorial 2³.

Ensaio	OrdemPad	OrdemEns	PtCt	A	B	C	P-apatítico	Coletor(g/t)	pH
1	5	1	1	-1	-1	1	38	250	10
2	3	2	1	-1	1	-1	38	500	8
3	9	3	1	-1	-1	-1	38	250	8
4	12	4	1	1	1	-1	74	500	8
5	13	5	1	-1	-1	1	38	250	10
6	18	6	0	0	0	0	56	375	9
7	8	7	1	1	1	1	74	500	10
8	6	8	1	1	-1	1	74	250	10
9	16	9	1	1	1	1	74	500	10
10	17	10	0	0	0	0	56	375	9
11	7	11	1	-1	1	1	38	500	10
12	10	12	1	1	-1	-1	74	250	8
13	4	13	1	1	1	-1	74	500	8
14	15	14	1	-1	1	1	38	500	10
15	2	15	1	1	-1	-1	74	250	8
16	1	16	1	-1	-1	-1	38	250	8
17	14	17	1	1	-1	1	74	250	10
18	11	18	1	-1	1	-1	38	500	8

Fonte: Autoria própria.

estudados. Os ensaios do ponto central foram realizados misturando-se as amostras em proporção 50/50, com dosagem de coletor e pH intermediários.

3.2.4.2 Preparação de amostra de minério para teste de flotação

Para minimizar efeitos provenientes da preparação e moagem da amostra, seguiu-se o seguinte fluxograma: duas amostras de 12 kg de minério provenientes de furos de sondas foram selecionadas, duas amostras com a mesma tipologia, mas buscou-se uma com baixo P-apatítico e outra com percentual alto de P-apatítico. Cada uma das duas amostras foi quarteada em 10 alíquotas de 1,2 kg, utilizando o método de pilha alongada, conforme apresentado na Figura 3.4. Após o quarteamento, essas alíquotas foram moídas e, posteriormente, quarteadas em amostras de 500 g, totalizando 24 alíquotas para cada uma das amostras. Em seguida, para cada uma das amostras, tomou-se uma alíquota, sendo esta submetida a análise granulométrica.

Consequentemente, ficaram disponíveis 23 alíquotas de cada amostra para testes de flotação, que é o foco deste trabalho. Para o estudo envolvendo o planejamento fatorial, fo-

Figura 3.4 – Homogeneização e quartejamento de amostra por pilha alongada.



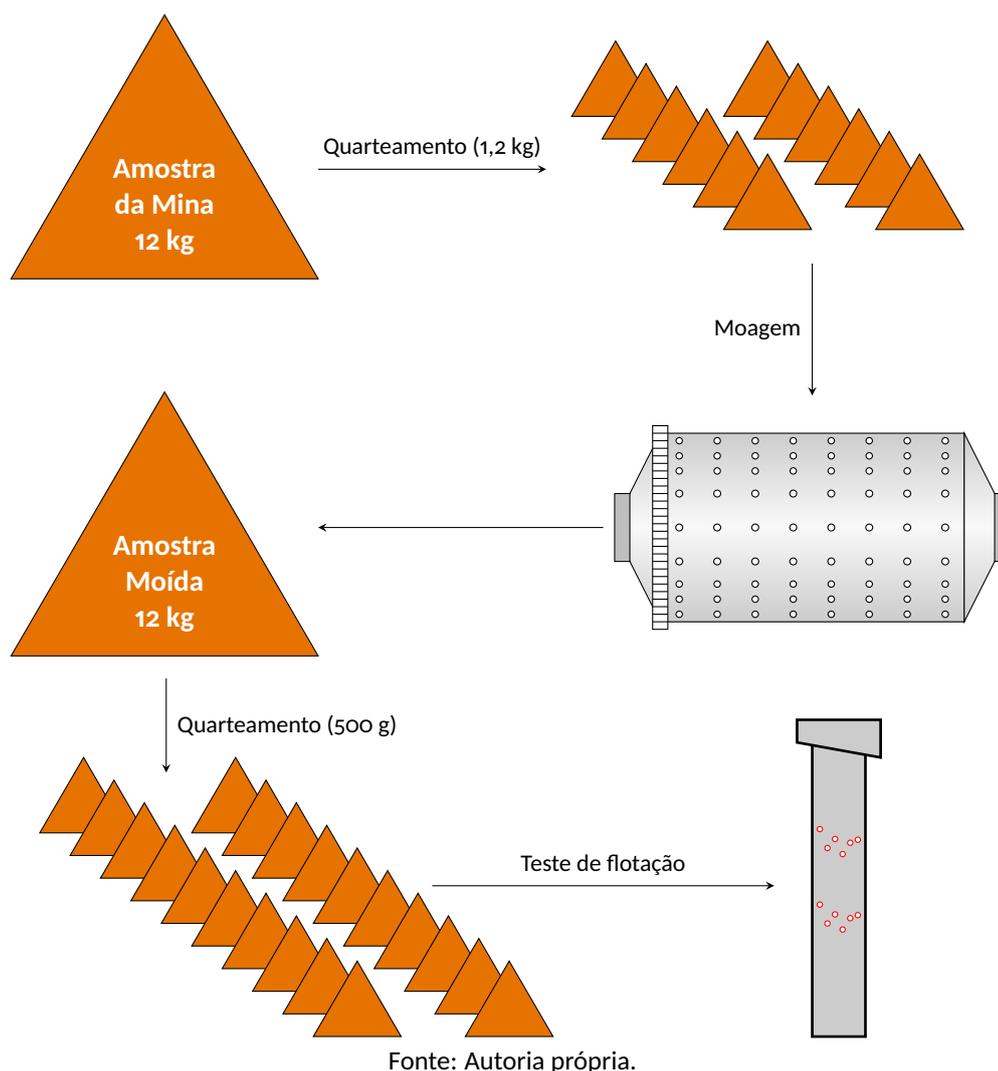
Fonte: Autoria própria.

ram empregadas um total de 9 alíquotas de cada uma das amostras, totalizando assim 18 testes (9 testes em P-apatítico alto e 9 testes em P-apatítico baixo). As amostras foram convenientemente reservadas para serem utilizadas em testes futuros. O fluxograma dos testes realizados está apresentado na Figura 3.5.

Como pode-se observar, tanto para o P-apatítico alto quanto para o P-apatítico baixo, o processo se inicia com o quartejamento de ambas as amostras em alíquotas de 1,2 kg, que é o padrão para a etapa de moagem. A moagem foi executada em um moinho de bolas Brastorno, modelo BT-MJ-12x12, SN:526.005.018 (Figura 3.6), por 15 minutos com adição de 1000 g de água, obtendo-se assim uma polpa com cerca de 50% de sólidos.

Após a moagem a amostra foi secada e quarteeada em amostras de 500 g. Esta foi a massa padrão para os testes de flotação, na qual foram avaliados os fatores, P-apatítico, dosagem de coletor e pH. Após o condicionamento a 50% sólidos, com adição de 500 g de água para cada amostra, cada amostra foi submetida a testes de flotação em bancada na coluna exemplificada na Figura 3.7.

Figura 3.5 – Fluxograma geral de testes.



3.2.5 Procedimento para os testes de bancada de flotação em coluna

O primeiro passo para o teste de flotação é a preparação dos reagentes. Nesses testes, foram utilizados soda cáustica (NaOH) como regulador de pH, amido de mandioca como depressor e ácido graxo proveniente de óleo de soja como coletor.

3.2.6 Preparação do coletor

Para preparação do coletor, o primeiro passo foi separar o ácido graxo (óleo vegetal) previamente aquecido no sol ou em banho-maria, a depender da necessidade. Para aquecimento do banho-maria usou-se uma chapa de aquecimento *Ethik Technology*, modelo 208-1D, SN:53507 (ver Figura 3.8).

Em seguida, foram reservados dois béqueres de 150 mL, um de 300 mL, um de 1000 mL

Figura 3.6 – Moinho de bolas usado na moagem das amostras.



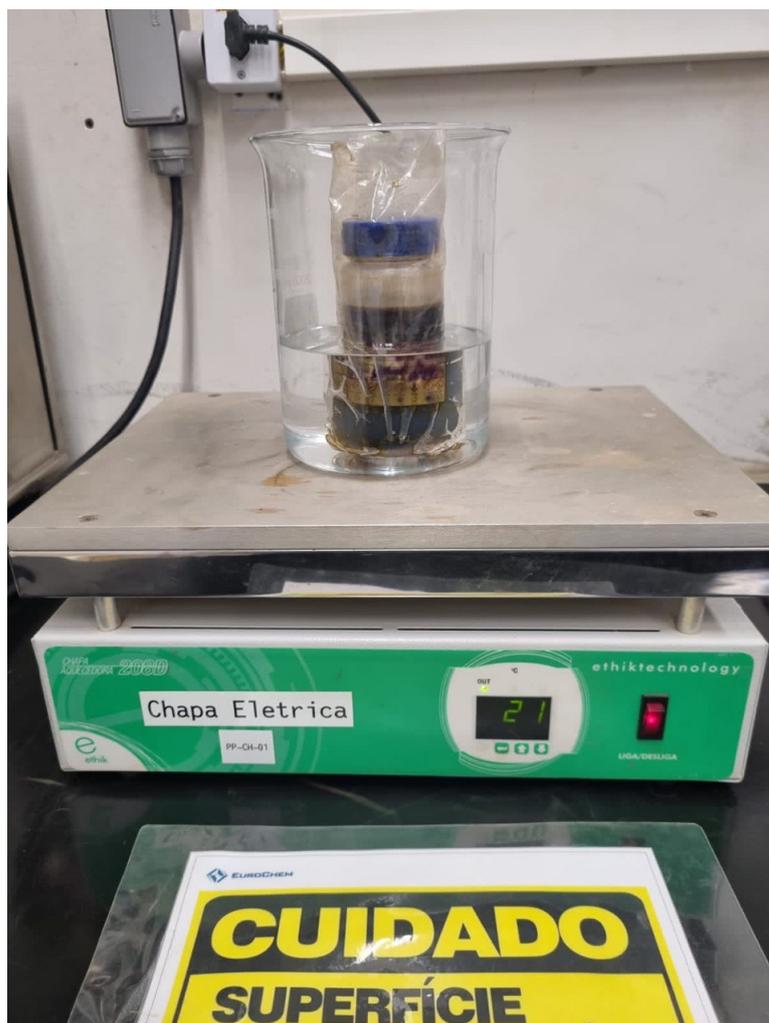
Fonte: Autoria própria.

Figura 3.7 – Coluna de flotação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.8 – Banho-maria em chapa de aquecimento.

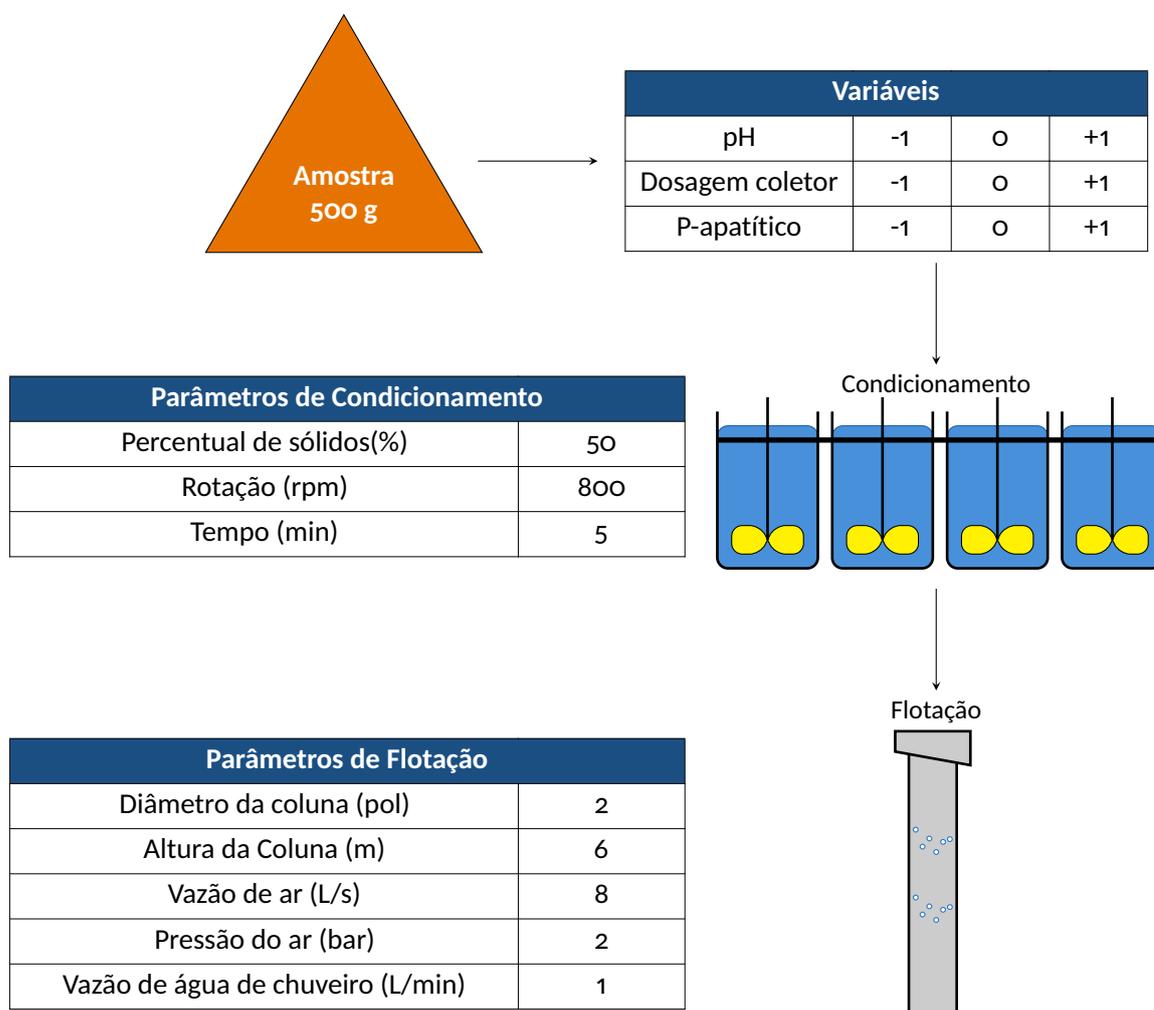


Fonte: Autoria própria.

e um de 2000 mL. Posteriormente, deu-se a pesagem de 28,3 g de água no béquer de 150 mL, 16,7 g de soda a 10% no outro béquer de 150 mL, 15 g de ácido graxo no béquer de 300 mL e 1440 g de água no béquer de 2.000 mL. Logo após, um agitador a 600 rpm foi introduzido no béquer contendo o ácido graxo, seguido da adição de água e soda (NaOH). Após 15 minutos de agitação, iniciou-se a última etapa, na qual promoveu-se a diluição do produto saponificado, adicionado no béquer de 2.000 mL contendo água e, após 3 minutos sob agitação a 800 rpm, deu-se por finalizada a preparação do coletor. A Figura 3.9 traz esquematicamente os parâmetros de condicionamento, flotação e variáveis avaliadas no estudo da amostra em questão.

Neste trabalho foi empregado um agitador *Ethik Technology*, modelo 105, SN:54092 (ver Figura 3.10a), todas as pesagens de massas menores se deu através de uma balança analítica Mettler Toledo, modelo ME204/A, SN: B937275169 (ver Figura 3.10b).

Figura 3.9 – Parametrização dos testes de flotação.

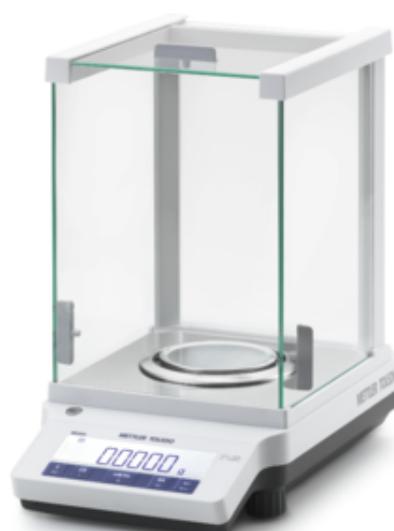


Fonte: Autoria própria.

Figura 3.10 – Equipamento de agitação (esquerda) e balança analítica (direita).



(a) Agitador Ethik Technology.



(b) Balança analítica Mettler Toledo.

Fonte: Autoria própria.

3.2.6.1 Preparação do depressor

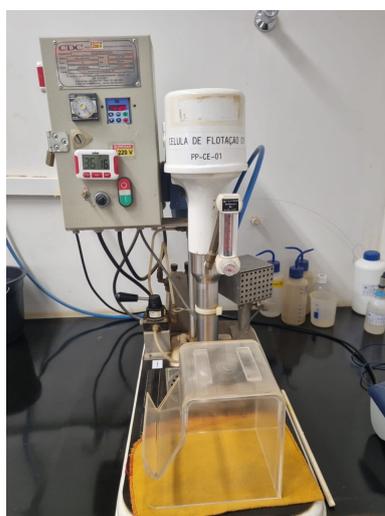
A preparação do depressor foi iniciada com a separação de dois béqueres de 400 mL, um de 150 mL e dois copos descartáveis de plástico. A segunda etapa foi a pesagem de 58,5g de água num dos béqueres de 400 mL, 210 g de água no outro béquer de 400 mL, 9 g de amido no copo descartável e 22,5 g de soda a 10% no béquer de 150 mL. Em seguida vem a etapa de gelatinização de acordo com os seguintes passos:

1. O conteúdo do béquer contendo 58,5 g de água é colocado sob agitação em 400 rpm, e, pouco a pouco adiciona-se o amido até transferir toda a massa (9 g) para o béquer.
2. Após a diluição do amido, eleva-se a rotação do agitador para 600 rpm, e em seguida, adicionam-se 22,5 g de soda (NaOH) mantendo a agitação por 15 minutos.
3. Por fim, o amido gelatinizado foi adicionado no béquer 400 mL contendo 210 g de água a uma agitação em 400 rpm, mantendo a por 20 minutos.

3.2.6.2 Teste de flotação em coluna de bancada

O primeiro passo para o teste de flotação foi o ajuste dos parâmetros da coluna, sendo o primeiro deles, regular o nível da coluna para 2 m em relação ao topo da mesma. Em seguida, regulou-se a vazão de ar para 8 L/min. A célula de flotação, CDC, modelo CFB-1000-EEPN, empregada neste trabalho está apresentada na Figura 3.11.

Figura 3.11 – Célula de flotação empregada no estudo.



Fonte: Autoria própria.

Nesta etapa, a amostra de minério foi adicionada à cuba, seguida pela adição de água até atingir 50% de sólidos. Foram pesados todos os reagentes, conforme a dosagem especificada para o teste em questão. Em seguida, a rotação da célula foi ajustada para 800 rpm e foi adicionada a soda (NaOH) para regular o pH conforme exigido pelo teste. Após assegurar que o pH estava ajustado ao valor necessário, o depressor, que já estava previamente pesado, foi introduzido e o sistema foi condicionado por 5 minutos. Por fim, o coletor, também previamente pesado, foi adicionado, e o sistema foi condicionado por mais 5 minutos.

Com a polpa já preparada para o teste, esta foi adicionada à coluna de flotação (Figura 3.7), seguida da adição água até o nível da coluna alcançar 80 cm, deixando o sistema flotar até exaustão. Ao final do teste, tanto a espuma, que é o concentrado, quanto o afundado foram recolhidos e secados. Posteriormente, as massas obtidas foram pesadas e enviadas ao laboratório para análise química.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do modelo de previsão de P-apatítico

A construção do modelo de previsão do teor de P-apatítico utilizou um banco de dados de amostras coletadas antes da abertura da mina, provenientes exclusivamente de furos de sondagem. Para seleção das amostras, foram aplicados filtros de amostras descritas por geólogos, incluindo análises química e mineralógica para a consequente determinação do teor de P-apatítico.

A partir da análise química por fluorescência de raios-X de energia dispersiva das 59 amostras, foi possível obter os resultados dos óxidos: P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, TiO_2 , RCP (Relação Cálcio/Fósforo) e o valor de P-apatítico em valores percentuais (%). Os resultados obtidos foram registrados e estão representados na Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1: Valores percentuais de óxidos, RCP e P-apatítico nas 59 amostras.

AMOSTRA	P_2O_5	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	RCP	P-apatítico
DH-O-146-05	3,00	4,57	39,50	6,08	22,70	4,59	10,20	1,52	85,0
DH-O-146-10	3,65	12,10	36,30	2,87	19,70	4,55	13,80	3,32	94,0
DH-O-150-04	5,39	5,48	19,40	7,50	29,50	4,71	16,10	1,02	58,0
DH-O-153-10	7,26	16,80	33,70	4,38	14,70	8,38	5,13	2,31	99,0
DH-O-155-10	3,05	19,90	33,90	2,90	16,40	8,01	6,63	6,52	100,0
DH-O-162-03	6,41	15,40	26,70	7,88	22,20	3,65	9,01	2,40	87,0
DH-O-166-01	4,27	2,52	11,80	10,80	38,60	0,26	21,00	0,59	1,0
DH-O-166-05	6,56	14,90	22,20	4,01	25,60	5,92	11,60	2,27	96,0
DH-O-170-01	4,70	4,30	9,42	8,61	42,30	0,38	18,90	0,91	6,0

Continua na próxima página...

4.1. Obtenção do modelo de previsão de P-apatítico

Tabela 4.1: Valores percentuais de óxidos, RCP e P-apatítico nas 59 amostras. (Continuação...)

AMOSTRA	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	RCP	P-apatítico
DH-o-170-08	3,32	16,00	34,80	2,93	16,90	8,61	7,82	4,82	97,0
DH-o-171-02	3,80	8,77	30,30	9,23	13,40	1,56	19,60	2,31	45,0
DH-o-172-02	5,72	8,97	12,70	8,68	32,60	1,19	18,80	1,57	54,0
DH-o-172-12	6,67	21,50	26,80	2,90	15,90	8,94	10,60	3,22	98,0
DH-o-174-05	6,18	16,50	27,30	4,12	22,80	0,92	14,00	2,67	92,0
DH-o-178-02	4,74	4,62	10,10	9,36	39,80	0,47	19,20	0,97	24,0
ARG-01	4,65	8,00	28,80	7,37	25,00	3,56	11,00	1,72	54,0
ARG-02	4,64	8,10	28,80	7,73	24,60	3,55	11,10	1,75	50,0
ARG-03	4,66	7,97	29,60	7,75	24,40	3,64	10,70	1,71	49,0
MIC-01	5,01	13,10	35,90	5,44	17,00	7,79	6,46	2,61	80,0
MIC-02	4,91	13,20	35,80	5,30	17,10	7,88	6,52	2,69	81,0
MIC-03	4,88	13,00	36,60	5,30	17,00	7,86	6,48	2,66	79,0
RA-01	4,45	13,70	35,30	4,52	16,90	8,69	7,22	3,08	81,0
RA-02	4,66	14,20	34,90	4,69	17,20	8,90	7,29	3,05	80,0
MAG-01	5,03	13,50	30,80	4,03	20,90	7,22	9,40	2,68	78,0
FCR-01	4,31	11,30	34,80	4,74	15,20	12,10	4,95	2,62	82,0
DH-3B-32-007	4,38	15,75	31,50	4,69	19,92	9,43	7,35	3,60	89,0
DH-1-82-004	6,03	12,05	25,40	7,88	23,47	4,22	11,70	2,00	82,0
DH-1-26-005	7,74	15,80	34,20	3,80	15,09	10,30	6,09	2,04	80,0
DH-3B-32-003	6,88	12,10	17,25	8,37	33,67	1,04	12,45	1,76	70,4
DH-o-97-008	3,00	3,38	31,30	6,21	31,35	4,40	9,93	1,13	67,1
DH-1-82-001	4,87	7,80	34,90	13,10	18,36	3,02	5,39	1,60	67,1
DH-1-71-001	7,31	9,63	23,40	13,35	25,75	1,60	8,93	1,32	56,0
DH-3B-25-011	3,26	7,46	43,20	11,35	14,22	4,29	4,85	2,29	48,0

Continua na próxima página...

Tabela 4.1: Valores percentuais de óxidos, RCP e P-apatítico nas 59 amostras. (Continuação...)

AMOSTRA	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	RCP	P-apatítico
CP-O-015-01	5,00	6,29	18,60	6,80	34,80	1,87	17,00	1,26	44,6
CP-O-043-02	3,84	5,07	10,40	9,08	38,30	1,10	21,90	1,32	27,0
DH-3B-25-001	2,28	2,23	21,30	11,85	28,13	0,55	22,50	0,98	7,8
C1_F133-001	5,01	4,32	6,39	9,05	42,25	0,41	21,00	0,86	2,6
C1F_81-002	3,82	11,50	10,50	6,15	22,80	1,10	33,00	3,01	1,0
DH-1-83-001	4,44	3,72	13,75	12,20	33,31	1,11	19,45	0,84	0,4
DH-3A-5-009	4,30	0,23	9,21	11,40	45,41	0,23	16,15	0,05	0,0
C1_F109-004	4,70	2,07	10,15	12,15	38,98	0,17	20,70	0,44	0,0
C1_F123-005	4,00	1,36	2,15	9,24	50,35	0,20	21,80	0,34	0,0
DH-3A-19-006	3,23	0,70	20,20	14,40	30,05	0,50	18,95	0,22	0,0
SR48-003	3,76	0,33	7,97	13,10	46,14	0,12	15,55	0,09	0,0
SR48-006	4,05	0,62	7,85	8,14	55,13	1,47	11,00	0,15	3,1

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado pelos dados apresentados na Tabela 4.1, há uma extensa variação dos valores de óxidos, bem como do valor de P-apatítico presente nas 59 amostras analisadas. Com isso, fica claro neste ponto a utilidade primeira do modelo a ser obtido, qual seja, a de se obter uma expressão que consiga expressar o percentual de P-apatítico numa amostra (parte “complicada” de ser obtida por análise – alto custo e tempo elevado), com base apenas nos teores de óxidos (parte fácil de ser obtida – baixo custo e tempo de análise relativamente curto) apresentados na referida amostra. Dessa forma, um modelo significativo economizaria tempo e recurso, e ao mesmo tempo forneceria informações de alta qualidade para a tomada de decisões.

Seguramente, há outros minerais que também têm relevância nos resultados de uma planta e/ou testes do processo, cuja obtenção de um modelo via regressão seria de grande valia ao conseguir fazer previsões significativas com base nos teores de óxidos obtidos nas análises de amostras e assim estimar a quantificação desses minerais. No entanto, isso seria mais uma variável dentre outras tantas, e por motivos de tempo não foram consideradas neste trabalho, ficando restrito o estudo apenas ao mineral de maior interesse.

Sendo assim, a partir dos dados apresentados na Tabela 4.1, os mesmos foram processados no software Minitab® utilizando a técnica de regressão linear múltipla ao melhores subconjuntos, para que, a partir daí, pudesse ser escolhido o melhor modelo. A Equação 4.1 apresenta de forma genérica a perspectiva do modelo que se deseja obter:

$$z = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \rightarrow \text{P-apatítico}(\%) = f(\text{Óxido}_1, \text{Óxido}_2, \dots, \text{Óxido}_n) \quad (4.1)$$

Ou seja, a ideia dentro do que em matemática se conhece como sendo uma função z de várias variáveis, é obter o teor de P-apatítico em função dos teores de um conjunto de óxidos $(1, 2, \dots, n)$.

Na Tabela 4.2, é apresentada a saída de análise no Minitab® a partir do processamento dos dados trazidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 - Regressão dos Melhores Subconjuntos: P-Apatítico

Modelo	Vars	R ²	R ² _(aj)	C _p	S	AIC _c	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇
1	1	71,1	70,6	108,9	19,218	520,626	×						
2	1	63,2	62,5	154,0	21,698	534,951				×			
3	2	83,2	82,6	42,3	14,785	490,940	×	×					
4	2	81,3	80,6	53,2	15,606	497,320				×			×
5	3	87,9	87,3	17,6	12,656	473,927		×	×		×		
6	3	87,2	86,5	21,7	13,028	477,342	×		×	×			
7	4	89,6	88,8	10,0	11,849	467,554	×	×	×		×		
8	4	89,0	88,2	13,4	12,183	470,826	×	×	×	×			
9	5	90,8	90,0	5,0	11,226	462,653	×	×	×	×	×		
10	5	90,4	89,5	7,4	11,485	465,342	×	×	×		×		×
11	6	91,0	90,0	6,0	11,223	464,180	×	×	×	×	×	×	
12	6	91,0	89,9	6,3	11,255	464,519	×	×	×	×	×		×
13	7	91,0	89,8	8,0	11,332	466,972	×	×	×	×	×	×	×

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4.3 apresenta a relação entre as variáveis regressoras e o seu respectivo óxido, os quais foram empregados no processo de regressão linear.

A partir da informações apresentadas na Tabela 4.2 e das discussões realizadas na página 56, pode se realizar a análise no sentido de encontrar o melhor modelo para o caso em

Tabela 4.3 – Correspondência entre as variáveis regressoras e os óxidos analisados.

Fator	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7
Óxido	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂

Fonte: Autoria própria.

estudo.

Pelo critério 1, o valor de R^2 se estabiliza no modelo em que se tem 4 variáveis regressoras, ou seja, quando se atinge o valor de $R^2 \approx 90\%$, para os modelos 7, 8, 9 e 10.

Pelo critério 2, o procedimento é escolher o modelo que maximiza o valor de $R^2_{ajustado}$. Sendo assim, entre os modelos 7, 8, 9 e 10, o modelo 9 é o que apresenta um valor de $R^2_{ajustado}$ ligeiramente maior. Sendo assim, por este critério, o melhor modelo é aquele com 5 variáveis (fatores ou variáveis regressoras), correspondente ao modelo 9.

Pelos critérios 3 e 4, o melhor modelo é o 9, pois é o que minimiza o valor de C_p de Mallows e ao mesmo tempo apresenta o valor de $C_p = p = 5$. Com isso se escolhe também o modelo 9 como sendo o melhor modelo pelos critérios analisados.

Por fim, pelos critérios 5 e 6, o modelo 9 é o mais adequado, pois este modelo minimiza tanto o valor de AIC_c quanto o valor de S .

Avaliando a regressão dos melhores subconjuntos acima, podemos concluir que apenas 5 variáveis atingem o maior $R^2_{ajustado}$ (90,0%) com menor C_p de Mallows (5,0), logo, para nossa regressão, serão utilizados somente os óxidos P₂O₅; SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃ e CaO como variáveis regressoras. A equação de regressão obtida após análise é dada pela Equação 4.2.

$$P - \text{apatítico} = -82,00 + 4,90\chi_1 + 2,54\chi_2 - 2,34\chi_3 + 1,50\chi_4 + 3,21\chi_5 \quad (4.2)$$

Utilizando os cinco óxidos, a equação de regressão ficou conforme Equação 4.2 acima, sendo que P₂O₅; SiO₂; Fe₂O₃ e CaO são variáveis que contribuem positivamente com o P-apatítico, o que faz sentido, pois os dois destes elementos (Ca e P) fazem parte da composição da apatita, conforme se pode denotar na fórmula Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl). Já o Al₂O₃ contribui negativamente, sendo este o único que tem contribuição negativa, o que também faz sentido, pois, no processo de intemperismo, que transforma as apatitas em fosfatos secundários, há uma substituição dos íons Ca²⁺ pelos íons Al³⁺. As métricas do modelo obtido são apresentadas na Tabela 4.4.

Os resultados trazidos na Tabela 4.4, são valores relativamente altos quanto se toma, por exemplo, os valores de $R^2_{ajustado}$ e $R^2_{predição}$, as quais são duas métricas bastante importan-

Tabela 4.4 – Sumário do modelo obtido.

S	R ²	R ² _{ajustado}	PRESS	R ² _{predição}	AIC _c	BIC
11,226	90,8%	90,0%	8919,98	87,76%	462,65	475,00

Fonte: autoria própria.

tes na avaliação da qualidade de um modelo matemático. Tais valores para um modelo que envolve 5 variáveis regressoras, apresenta-se como um modelo bastante promissor em termos de capacidade preditiva.

A análise da tabela de ANOVA obtida para o modelo (Tabela 4.5) traz algumas informações importantes.

Tabela 4.5 – Análise de variância do modelo.

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	5	66210	90,84%	66.209,60	13.241,90	105,08	0,000
P ₂ O ₅	1	4440	6,09%	1.786,70	1.786,70	14,18	0,000
CaO	1	47556	65,24%	2.655,80	2.655,80	21,07	0,000
SiO ₂	1	9660	13,25%	6.337,80	6.337,80	50,29	0,000
Al ₂ O ₃	1	3219	4,42%	903,00	903,00	7,17	0,010
Fe ₂ O ₃	1	1335	1,83%	1.335,40	1.335,40	10,60	0,002
Erro	53	6679	9,16%	6.679,10	126,00		
Total	58	72889	100,00%				

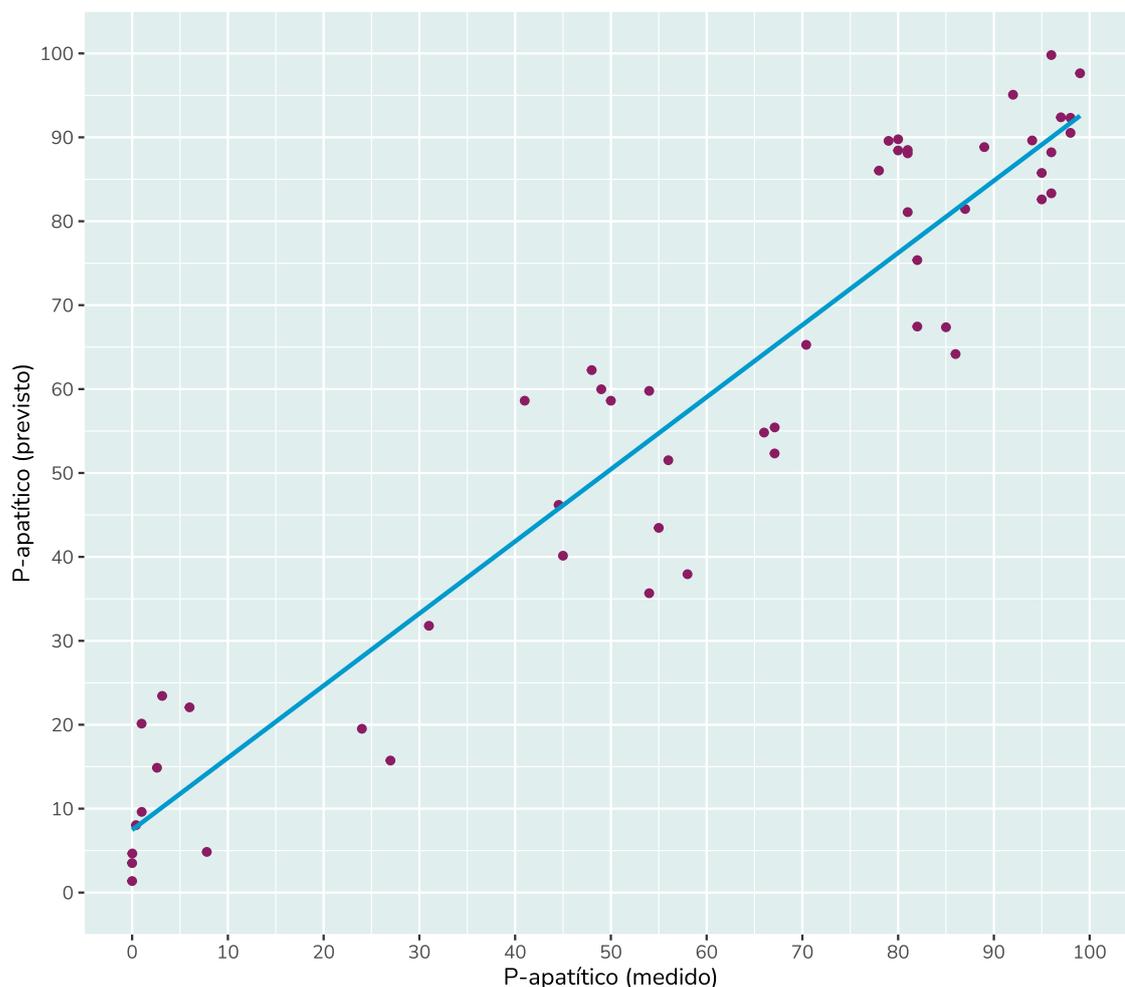
Fonte: Autoria própria.

Como pode-se observar, todos os regressores são fortemente significativos para explicar a resposta P-apatítico em função dos óxidos, pois para todos, tem-se que, Valor-P \ll Valor- α , ao nível de significância, $\alpha = 5\%$. Na coluna “Contribuição” apresentada na Tabela 4.5, pode-se constatar que o óxido mais importante para a regressão, é o óxido CaO, o qual tem no modelo representando, 65,24% de contribuição. Observa-se para o SiO₂ uma contribuição de 13,25%, e valores menores para os demais óxidos, porém, como apontado anteriormente, todos possuem efeito significativo sobre a resposta.

O gráfico da Figura 4.1 apresenta a relação entre o P-apatítico (medido) e o P-apatítico (previsto). Como pode ser observado, há uma nítida correlação entre tais valores, o que demonstra a adequação do modelo. Neste caso, o valor da correlação é dado por um valor de $R^2 = 90,84\%$.

Após estes testes, checkou-se a capacidade preditiva do modelo obtido. Os resultados

Figura 4.1 – Gráfico de valor medido por valor previsto para modelo sem “limpeza”.



Fonte: Autoria própria.

estão dispostos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados de previsão do modelo obtido sobre amostras.

Amostra	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P-apatítico (real)	P-apatítico (previsto)
1	7,74	24,60	6,18	21,40	15,40	83,69	85,48
2	4,15	34,90	3,92	14,70	18,30	99,45	98,60
3	5,41	33,13	3,77	17,16	16,70	99,61	99,16
4	5,18	34,31	5,16	16,18	16,73	99,97	96,42
5	5,64	34,60	5,19	16,60	12,80	90,68	87,36

Fonte: Autoria própria.

Os resultados de P-apatítico reais apresentados na tabela apresentam grande concordância com os valores previstos pelo modelo. Um teste “*t de Student*” pareado confirma que estatisticamente os valores reais e previstos são iguais ao nível de significância de, $\alpha = 5\%$. No

teste “*t de Student*”, obteve-se o p -Valor = 0,267 o qual é maior que o α -Valor = 5% = 0,05, e portanto, com 95% de confiança podemos afirmar que não existe diferença estatisticamente significativa entre o valor real de P-apatítico medido para as amostras e o valor de P-apatítico previsto pelo modelo.

Ao empregar o Minitab® como ferramenta de análise, pode-se utilizar o assistente do software para as análises em questão. Quando se procede assim, o software recomenda o mesmo modelo apresentado na Equação 4.2, porém sugere que seja acrescentado a ele um termo de interação entre o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de ferro (Fe₂O₃), o que levaria há qualidades preditivas superiores em relação ao modelo supracitado. O modelo obtido após esta operação é apresentado na Equação 4.3.

$$P - \text{apatítico} = -81,6 + 3,28x_1 + 2,734x_2 - 1,815x_3 + 1,249x_4 + 1,296x_5 + 0,1108x_4x_5 \quad (4.3)$$

O resumo do modelo anterior está apresentado na Tabela 4.7. Quando se faz a comparação entre as métricas do novo modelo em relação àquele apresentado em Tabela 4.4, percebe-se que há um ganho em termos de qualidade da capacidade preditiva no novo modelo.

Tabela 4.7 - Sumário do modelo obtido.

S	R ²	R ² _{ajustado}	PRESS	R ² _{predição}	AIC _c	BIC
10,0317	92,82%	91,99%	7221,17	90,09%	450,94	464,68

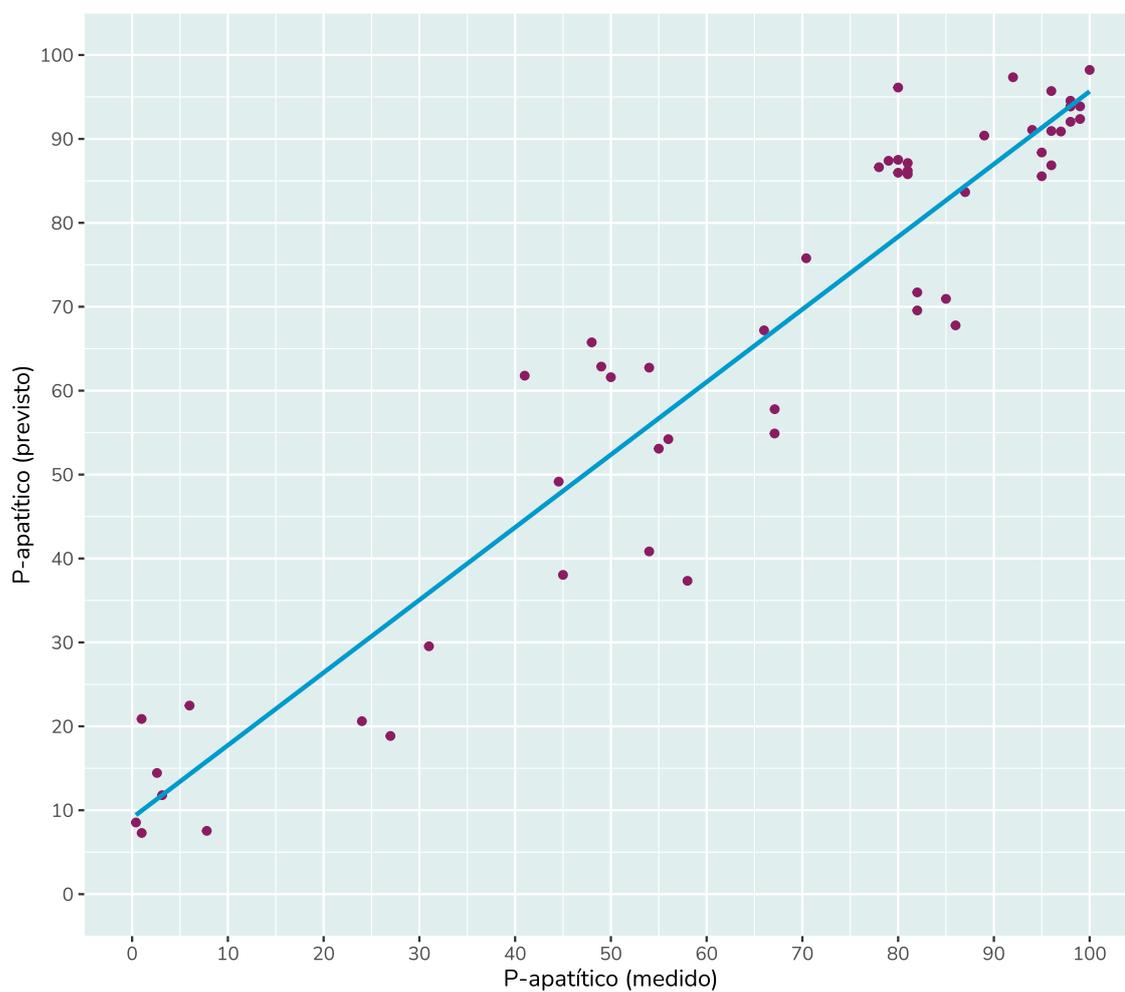
Fonte: Autoria própria.

No gráfico da Figura 4.2, observa-se uma correlação maior entre o valor de P-apatítico (medido) e o P-apatítico (previsto). Outra vez, o valor de R² = 90,84% dá a magnitude da melhora na correlação em relação ao que se tinha anteriormente.

4.2 Caracterização das amostras testadas

As duas amostras que foram testadas, uma com P-apatítico baixo e a outra com P-apatítico alto, foram caracterizadas química e granulometricamente. A Tabela 4.8 e a Tabela 4.9 apresentam os resultados obtidos.

Figura 4.2 - Gráfico de valor medido por valor previsto após “limpeza” do modelo.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.8 – Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual — P-apatítico Baixo

P-apatítico Baixo					Óxidos por faixa											
Amostra tal qual																
Mesh #	μm	RM (g)	% R	% AR	Dist. P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	K ₂ O	RCP	
32	500	55,94	34,3%	34,3%	21,8%	2,67	26,23	2,45	7,27	10,33	24,24	14,54	0,3	2,43	2,72	
65	210	30,90	19,0%	53,3%	17,6%	3,89	23,03	3,77	8,21	11,54	25,5	12,39	0,29	2,37	2,11	
100	147	12,37	7,6%	60,9%	8,5%	4,68	22,05	4,12	8,83	11,53	25,96	11,05	0,28	2,29	1,89	
200	74	24,07	14,8%	75,7%	21,8%	6,19	19,93	4,48	10,85	11,44	27,34	10,11	0,26	2,24	1,75	
325	45	11,96	7,3%	83,0%	10,6%	6,04	18,36	4,41	9,92	12,79	29,56	9,07	0,24	2,3	1,64	
400	37	4,27	2,6%	85,6%	3,5%	5,69	18	4,55	8,55	13,95	30,49	8,12	0,25	2,31	1,50	
500	25	5,08	3,1%	88,8%	4,0%	5,45	18,36	4,02	7,87	14,06	30,63	7,92	0,26	2,36	1,44	
<500	<25	18,31	11,2%	100,0%	12,3%	4,58	21,65	3,34	5,06	15,72	29,13	6,78	0,27	2	1,10	
Total		162,9	100,0%	—	100,0%	4,20	22,82	3,48	8,09	11,81	26,37	11,56	0,28	1,48	1,93	

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.9 – Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual — P-apatítico Alto

P-apatítico Alto					Óxidos por faixa											
Amostra tal qual																
Mesh #	μm	RM (g)	% R	% AR	Dist. P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	K ₂ O	RCP	
32	500	52,72	24,9%	24,9%	16,6%	2,67	16,25	6,09	10,64	8,95	37,6	6,98	0,2	4,65	3,99	
65	210	43,42	20,5%	45,5%	19,2%	3,74	16,38	8,79	15,49	5,98	33,87	7,02	0,21	2,41	4,14	
100	147	18,43	8,7%	54,2%	10,3%	4,74	15,11	9,14	16,48	5,41	33,43	5,98	0,2	1,96	3,48	
200	74	34,16	16,2%	70,4%	22,6%	5,6	14,08	9,11	17,37	5,54	33,94	5,95	0,2	1,9	3,10	
325	45	11,34	5,4%	75,7%	7,2%	5,38	13,43	9,14	15,78	6,23	34,92	5,59	0,21	2,07	2,93	
400	37	10,70	5,1%	80,8%	6,3%	4,96	13	9	14,37	6,51	34,05	5,3	0,21	2,12	2,90	
500	25	7,52	3,6%	84,4%	4,4%	4,98	13,47	8,69	13,97	6,46	35,21	5,32	0,23	2,14	2,81	
<500	<25	33,06	15,6%	100,0%	13,4%	3,42	16,41	8,8	9,73	6,78	36,95	4,31	0,29	2,13	2,85	
Total		211,35	100,0%	—	100,0%	4,00	15,44	8,23	13,67	6,78	35,37	6,10	0,22	2,76	3,41	

Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado na Tabela 4.8 e Tabela 4.9, do ponto de vista da análise química, os teores de P_2O_5 entre os dois grupos destacados são aproximadamente iguais. Na última linha das duas tabelas supracitadas, constata-se que para o caso de P-apatítico baixo esse valor é de 4,32% e para a condição de P-apatítico alto ele é de 4%, ou seja, valores praticamente idênticos, não apresentando assim diferença significativa. O mesmo pode ser observado com relação à granulometria, pois uma tem 11,2% de finos passante em 500# e a outra tem 15,6%, valores outra vez, bem próximos.

Por outro lado, na Tabela 4.10 e na Tabela 4.11, há o acréscimo de uma última coluna, na qual se faz uso do modelo apresentado na Equação 4.2 para estimar o conteúdo de P-apatítico em cada uma das faixas granulométricas presentes na tabela.

Tabela 4.10 – Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual – P-apatítico Baixo

P-apatítico Baixo																
Amostra tal qual					Óxidos por faixa											P-apatítico Predito
Mesh #	μm	RM (g)	% R	% AR	Dist. P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	K ₂ O	RCP	
32	500	55,94	34,3%	34,3%	21,8%	2,67	26,23	2,45	7,27	10,33	24,24	14,54	0,3	2,43	2,72	41,25
65	210	30,90	19,0%	53,3%	17,6%	3,89	23,03	3,77	8,21	11,54	25,5	12,39	0,29	2,37	2,11	39,16
100	147	12,37	7,6%	60,9%	8,5%	4,68	22,05	4,12	8,83	11,53	25,96	11,05	0,28	2,29	1,89	41,87
200	74	24,07	14,8%	75,7%	21,8%	6,19	19,93	4,48	10,85	11,44	27,34	10,11	0,26	2,24	1,75	46,56
325	45	11,96	7,3%	83,0%	10,6%	6,04	18,36	4,41	9,92	12,79	29,56	9,07	0,24	2,3	1,64	39,65
400	37	4,27	2,6%	85,6%	3,5%	5,69	18	4,55	8,55	13,95	30,49	8,12	0,25	2,31	1,50	33,05
500	25	5,08	3,1%	88,8%	4,0%	5,45	18,36	4,02	7,87	14,06	30,63	7,92	0,26	2,36	1,44	31,85
<500	<25	18,31	11,2%	100,0%	12,3%	4,58	21,65	3,34	5,06	15,72	29,13	6,78	0,27	2	1,10	21,09
Total		162,9	100,0%	—	100,0%	4,20	22,82	3,48	8,09	11,81	26,37	11,56	0,28	1,48	1,93	38,79

Fonte: Autoria própria.

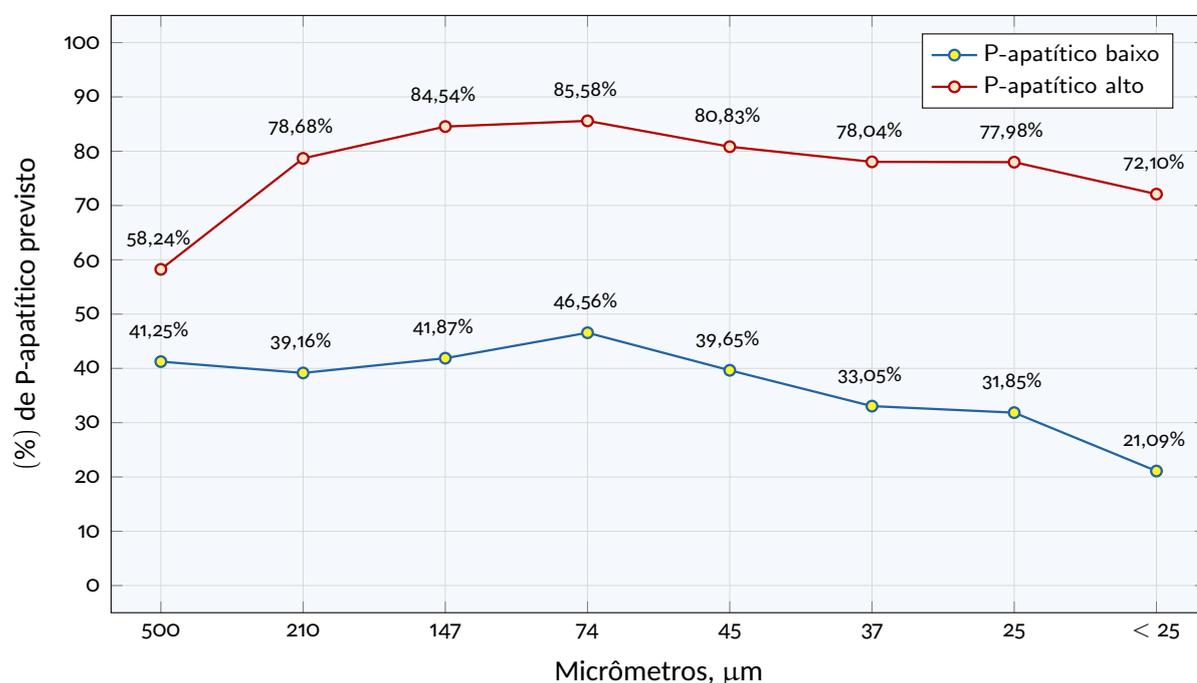
Tabela 4.11 – Granuloquímica das amostras que foram testadas, análise da amostra tal qual – P-apatítico Alto

P-apatítico Alto																P-apatítico Predito
Amostra tal qual					Óxidos por faixa											
Mesh #	µm	RM (g)	% R	% AR	Dist. P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	K ₂ O	RCP	
32	500	52,72	24,9%	24,9%	16,6%	2,67	16,25	6,09	10,64	8,95	37,6	6,98	0,2	4,65	3,99	58,24
65	210	43,42	20,5%	45,5%	19,2%	3,74	16,38	8,79	15,49	5,98	33,87	7,02	0,21	2,41	4,14	78,68
100	147	18,43	8,7%	54,2%	10,3%	4,74	15,11	9,14	16,48	5,41	33,43	5,98	0,2	1,96	3,48	84,54
200	74	34,16	16,2%	70,4%	22,6%	5,6	14,08	9,11	17,37	5,54	33,94	5,95	0,2	1,9	3,10	85,58
325	45	11,34	5,4%	75,7%	7,2%	5,38	13,43	9,14	15,78	6,23	34,92	5,59	0,21	2,07	2,93	80,83
400	37	10,70	5,1%	80,8%	6,3%	4,96	13	9	14,37	6,51	34,05	5,3	0,21	2,12	2,90	78,04
500	25	7,52	3,6%	84,4%	4,4%	4,98	13,47	8,69	13,97	6,46	35,21	5,32	0,23	2,14	2,81	77,98
<500	<25	33,06	15,6%	100,0%	13,4%	3,42	16,41	8,8	9,73	6,78	36,95	4,31	0,29	2,13	2,85	72,10
Total		211,35	100,0%	—	100,0%	4,00	15,44	8,23	13,67	6,78	35,37	6,10	0,22	2,76	3,41	74,24

Fonte: Autoria própria.

As informações de P-apatítico presentes na Tabela 4.10 e na Tabela 4.11 em função da granulometria, está apresentado no gráfico da Figura 4.3. Nele pode-se observar a clara discrepância entre os valores de P-apatítico em cada um dos conjuntos analisados, muito embora o teor de P_2O_5 de ambos sejam praticamente idênticos. Este resultado mostra que um modelo seguro pode revelar informações que aparentemente se encontravam “encobertas” ao analisar outros resultados, ou seja, com o modelo aqui obtido é possível encontrar diferenças entre amostras que a princípio poderia-se considerar como sendo similares.

Figura 4.3 – Comparativo de P-apatítico, alto e baixo, previsto pelo modelo.



Fonte: Autoria própria.

Ainda com relação ao gráfico apresentado na Figura 4.3, o qual ilustra a variação do teor de P-apatítico em relação às diferentes faixas granulométricas das duas amostras, observa-se que os resultados estão alinhados às expectativas decorrentes do processo de intemperismo¹. Notavelmente, identifica-se uma diminuição no teor de P-apatítico na fração mais fina, abaixo de 500 mesh. Este declínio se atribui à influência do intemperismo, o qual ocasiona a substituição dos íons de cálcio (Ca^{2+}) por íons de outros elementos, o que transforma as apatitas em fosfatos secundários.

Por outro lado, a redução inesperada do teor de P-apatítico na fração mais grosseira, re-

¹ Intemperismo é conjunto de processos mecânicos, químicos e biológicos que ocasionam a desintegração e a decomposição das rochas.

tida em 32 mesh, requer uma análise mais detalhada. Uma possível explicação para esse fenômeno está relacionada à presença de aglomerados, que podem afetar as medições. Contudo, a compreensão completa dessa redução no teor de P-apatítico nessa faixa granulométrica exige uma investigação mais aprofundada, visando uma interpretação mais precisa e abrangente.

Por fim, outro ponto que merece comentários é o fato da RCP, que representa a relação entre cálcio e fósforo, apresentar valores atípicos e variações significativas. É importante destacar que esses valores não demonstram correlação com o teor de fósforo apatítico.

4.3 Testes de Flotação

Seguindo o planejamento fatorial descrito na Tabela 3.1, no qual os fatores P-apatítico, dosagem de coletor e pH foram testados em dois níveis, seguindo todos os procedimentos de testes padronizados, obtiveram-se as respostas “Teor de P_2O_5 ” e “Recuperação Metalúrgica”, conforme apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Ensaios e resultados dos testes de flotação.

Ensaio	Ord. Pad.	Ord. Ens.	A	B	C	P-apat.	Col.(g/t)	pH	% P_2O_5	RM
1	5	1	-1	-1	1	38	250	10	19,37	8,19
2	3	2	-1	1	-1	38	500	8	19,65	40,33
3	9	3	-1	-1	-1	38	250	8	19,63	2,40
4	12	4	1	1	-1	74	500	8	32,92	72,36
5	13	5	-1	-1	1	38	250	10	28,4	8,29
6	18	6	0	0	0	56	375	9	35,25	43,00
7	8	7	1	1	1	74	500	10	33,86	73,33
8	6	8	1	-1	1	74	250	10	38,47	29,05
9	16	9	1	1	1	74	500	10	32,06	76,95
10	17	10	0	0	0	56	375	9	34,88	39,32
11	7	11	-1	1	1	38	500	10	23,85	28,64
12	10	12	1	-1	-1	74	250	8	37,91	25,62
13	4	13	1	1	-1	74	500	8	32,38	77,91
14	15	14	-1	1	1	38	500	10	23,35	31,06
15	2	15	1	-1	-1	74	250	8	38,31	13,12
16	1	16	-1	-1	-1	38	250	8	32,41	2,31
17	14	17	1	-1	1	74	250	10	38,57	29,73
18	11	18	-1	1	-1	38	500	8	25,46	35,44

Fonte: Autoria própria.

Os testes foram realizados de forma aleatorizada, assegurando-se assim maior confiabi-

lidade e qualidade nos resultados para posterior análise e conclusões. Todos os testes e análises foram realizados no laboratório da mineradora. O P-apatítico de cada amostra foi determinado pelo modelo de regressão expresso pela Equação 4.2, a partir dos resultados das análises de óxidos obtidas para cada uma delas.

As duas respostas desses ensaios são teor(%) de P_2O_5 no concentrado e recuperação metalúrgica, sendo que o teor(%) de P_2O_5 no concentrado tem como alvo o valor 32,5%. Esse valor atende à especificação do cliente da mineradora. Por outro lado, no que se refere à recuperação metalúrgica, o intuito é a maximização da resposta. Os ensaios do ponto central foram realizados misturando-se as amostras em proporção 50/50, com dosagem de coletor e pH intermediários.

4.3.1 Análise da Recuperação metalúrgica

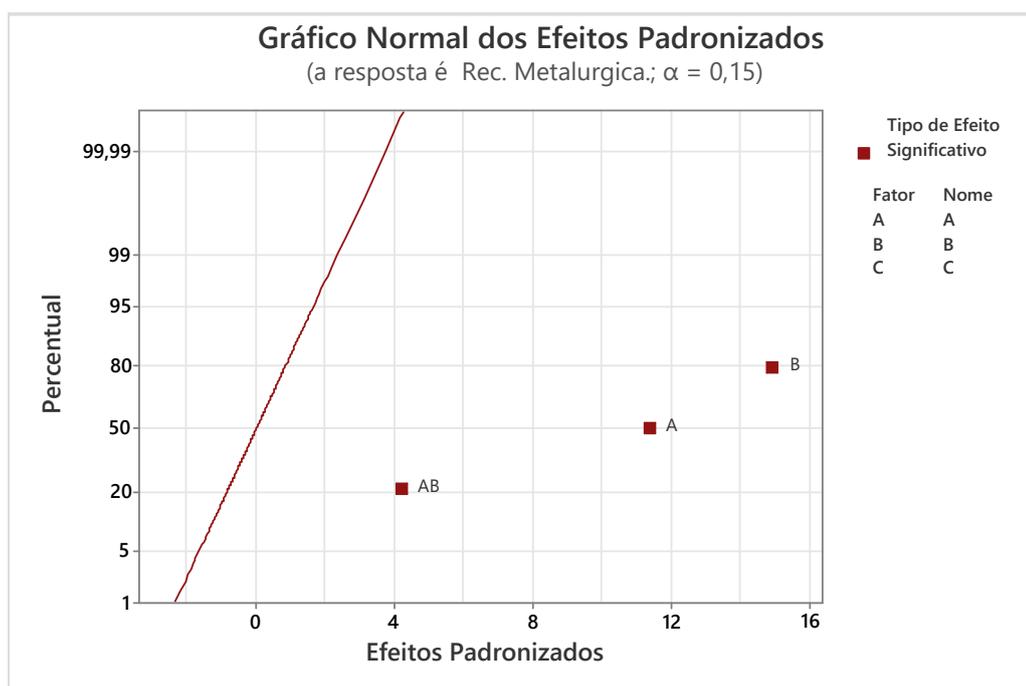
Analisando as respostas obtidas para “Recuperação Metalúrgica”, conforme o disposto na Tabela 4.12, chega-se ao Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados, apresentado na Figura 4.4. Do resultado obtido, conclui-se que os fatores P-apatítico (A), dosagem de coletor (B) e a interação entre esses dois (AB), são os únicos que têm efeitos significativos para o modelo ao nível de significância de $\alpha = 5\%$. Vale ressaltar que todos os efeitos contribuem positivamente para a resposta em análise, pois todos estão do lado direito da reta normal no gráfico exposto anteriormente.

A Tabela 4.13 traz a tabela de ANOVA para o modelo. Destaca-se nesta tabela a contribuição de cada fator/efeito para a Recuperação Metalúrgica. A dosagem de coletor responde pela maior contribuição (importância), sendo responsável por 58,14% da explicação da resposta obtida do sistema. O fator P-apatítico também contribui significativamente, respondendo por 33,65% de explicação da variabilidade na resposta medida.

Na Equação 4.4 tem-se o modelo obtido neste caso. Nele, ao se aplicar um valor de P-apatítico e a dosagem de coletor, a qual é uma variável operacional, é possível estimar a recuperação metalúrgica de determinada amostra, sendo que tanto o coletor quanto P-apatítico contribuem positivamente para o resultado (sinais positivos para os coeficientes), ou seja, conclui-se que quanto maior a dosagem e o P-apatítico, maior será a recuperação metalúrgica.

$$\text{Rec.}_{\text{Metalúrgica}} = 35,39 + 15,09A + 19,83B + 5,55AB \quad (4.4)$$

Figura 4.4 – Gráfico normal dos efeitos padronizados para recuperação metalúrgica.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.13 – Análise de variância do modelo.

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	3	10.427,0	96,34%	10.427,00	3.475,66	122,73	0,000
Linear	2	9.934,6	91,79%	9.934,60	4.967,32	175,40	0,000
A	1	3.642,1	33,65%	3.642,10	3.642,15	128,61	0,000
B	1	6.292,5	58,14%	6.292,50	6.292,50	222,19	0,000
Interações de 2 fatores	1	492,3	4,55%	492,30	492,32	17,38	0,001
A×B	1	492,3	4,55%	492,30	492,32	17,38	0,001
Erro	14	396,5	3,66%	396,50	28,32		
Curvatura	1	74,9	0,69%	74,90	74,91	3,03	0,105
Falta de ajuste	4	199,6	1,84%	199,60	49,90	3,68	0,048
Erro Puro	9	121,9	1,13%	121,90	13,55		
Total	17	10.823,4	100,00%				

Fonte: Autoria própria.

O sumário do modelo, Tabela 4.14, indica um $R^2_{(pred.)}$ de 94,03% para o modelo de regressão da recuperação metalúrgica, o que trata-se de um valor relativamente alto e atesta assim a qualidade do modelo obtido em termos de sua capacidade preditiva.

Tabela 4.14 – Sumário do modelo obtido.

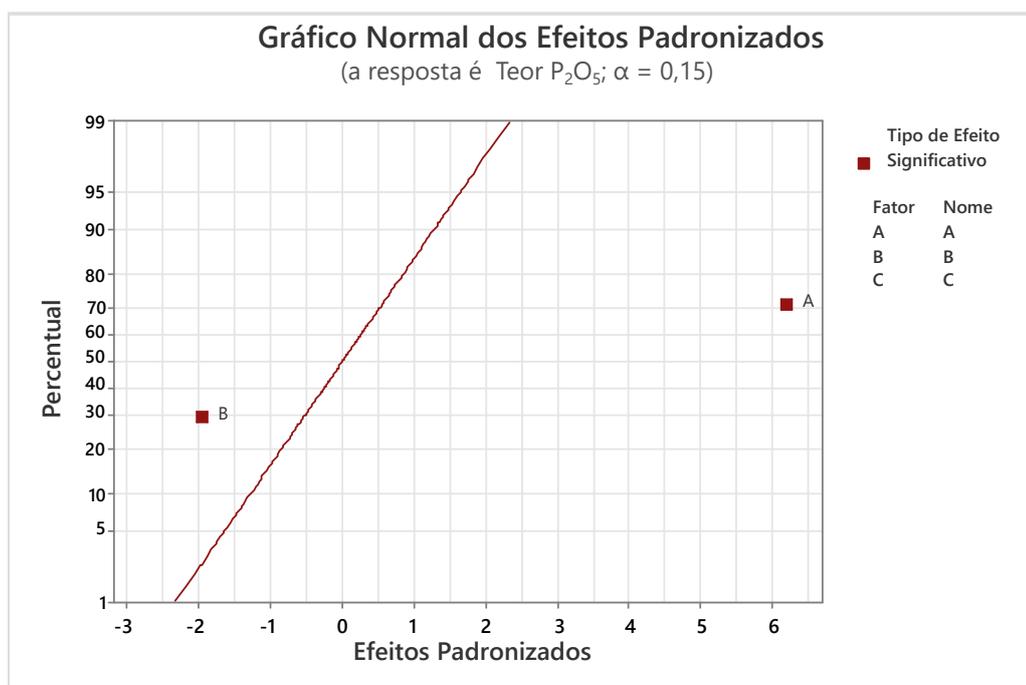
S	R ²	R ² _{ajustado}	PRESS	R ² _{predição}	AIC _c	BIC
5,32163	96,34%	95,55%	646,176	94,03%	121,74	121,19

Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Análise do teor do concentrado

Em relação à resposta, “teor de P₂O₅ do concentrado”, observa-se pelo Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados, que o fator P-apatítico contribui de maneira significativa e positiva para o modelo, e já a dosagem de coletor também tem efeito significativo, porém negativo neste caso, ao nível de significância, $\alpha = 5\%$.

Figura 4.5 – Gráfico normal dos efeitos padronizados para teor de P₂O₅ do concentrado.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 4.15 traz a ANOVA para o teor do concentrado. Na análise variância, observa-se que a contribuição em termos de capacidade explicativa na resposta é de 73,67%, sendo que, desse valor, 66,84% é contribuição do fator P-apatítico e 6,84% é contribuição da dosagem de coletor.

Na Equação 4.5 tem-se o modelo obtido para o estudo, em termos do teor de P₂O₅ no concentrado. Nele o P-apatítico contribui positivamente, diferentemente da dosagem de coletor, a qual tem contribuição negativa para o modelo, ou seja, quanto maior a dosagem de

Tabela 4.15 – Análise de variância do modelo.

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor-F	Valor-P
Modelo	2	587,7	73,67%	587,69	293,84	20,99	0,000
Linear	2	587,7	73,67%	587,69	293,84	20,99	0,000
A	1	533,2	66,84%	533,15	533,15	38,08	0,000
B	1	54,5	6,84%	54,54	54,54	3,90	0,067
Erro	15	210,0	26,33%	210,00	14,00		
Curvatura	1	49,5	6,21%	49,51	49,52	4,32	0,057
Falta de ajuste	5	19,1	2,40%	19,13	3,83	0,24	0,933
Erro Puro	9	141,4	17,72%	141,36	15,71		
Total	17	797,7	100,00%				

Fonte: Autoria própria.

reagente, menor será o teor de P_2O_5 no concentrado.

$$\text{Teor}_{P_2O_5} = 30,374 + 5,773A - 1,846B \quad (4.5)$$

Na Tabela 4.16 tem-se o sumário do modelo para este caso em análise. Nele pode-se constatar um $R^2_{(\text{pred.})}$ de 62,83%. Isso indica que há probabilidade de haver outra variável importante para a resposta e que não foi estudada neste trabalho. Mesmo assim, ainda trata-se de um valor aceitável, dado que os fatores envolvidos são claramente significativos pela análise da tabela de ANOVA (Tabela 4.15).

Tabela 4.16 – Sumário do modelo obtido.

S	R^2	R^2_{ajustado}	PRESS	$R^2_{\text{predição}}$	AIC_c	BIC
3,74165	73,67%	70,16%	296,509	62,83%	106,38	106,86

Fonte: Autoria própria.

Cabe destacar que, embora o pH tenha sido avaliado, ele não foi significativo na faixa estudada, o que não quer dizer que o mesmo não seja algo importante para o sistema, mas tão somente que, nos dois níveis em que ele foi estudado, não há diferença significativa na resposta quando se passa de um nível para outro.

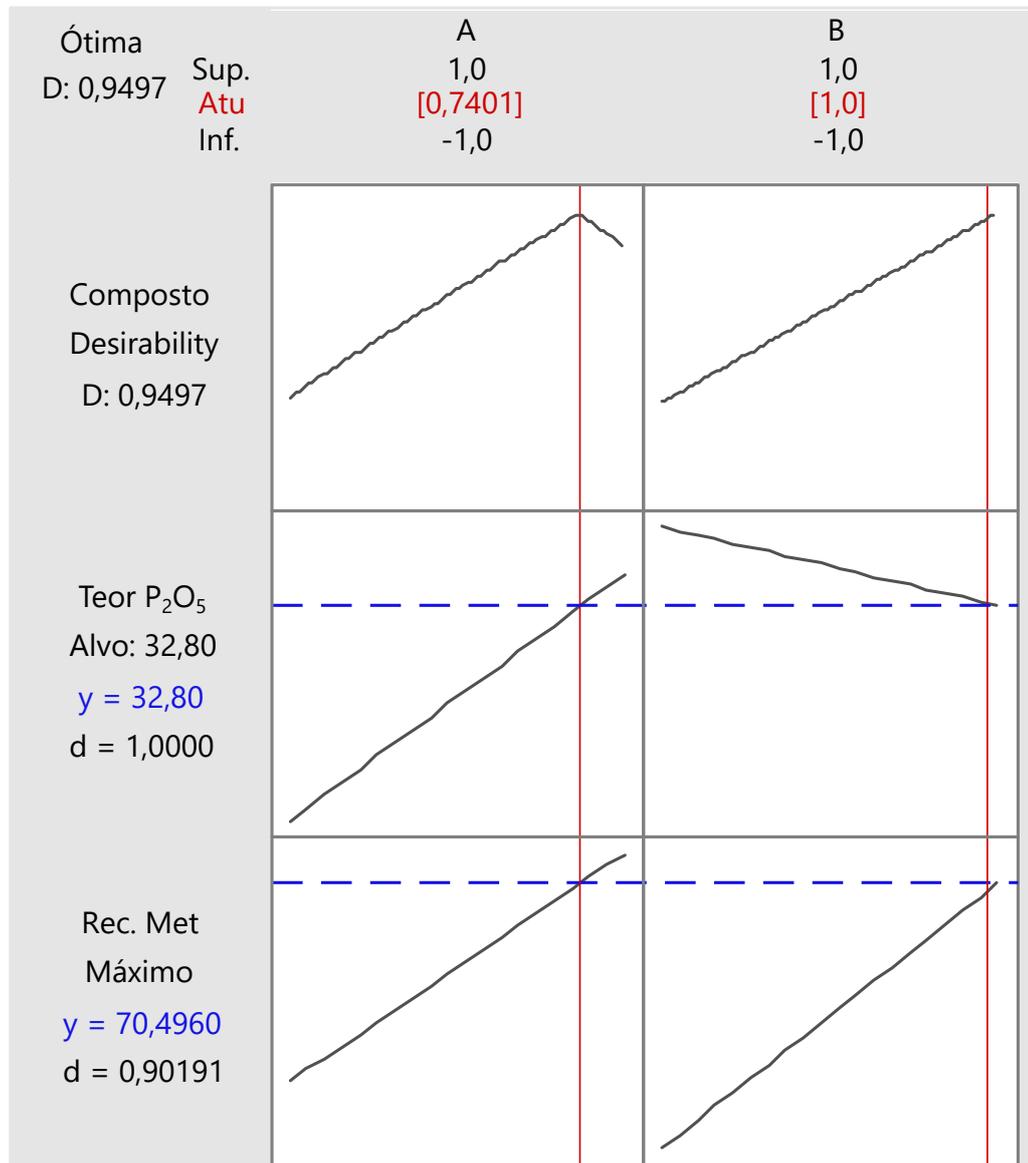
Por fim, utilizando a ferramenta do Minitab®, “Otimizador de Resposta”, coloca-se como objetivo o seguinte:

1. Atingir valor alvo de 32,8% de P_2O_5 no concentrado;

2. Maximizar a Recuperação Metalúrgica.

A Figura 4.6 traz de forma gráfica o resultado da otimização, segundo os pressupostos colocados anteriormente.

Figura 4.6 - Gráfico de otimização de resposta.



Fonte: Autoria própria.

Da Figura 4.6, pode-se observar que para se atingir o valor alvo de 32,8% de P₂O₅ no concentrado e, simultaneamente, maximizar a recuperação metalúrgica, é recomendado que o P-apatítico seja de 0,7441 em unidades codificadas e a dosagem de coletor seja de 1,0.

Para transformar esses valores codificados em valores reais, foram utilizadas as equações de codificação obtidas para cada um dos fatores. A Equação 4.6 representa a equação de

codificação para o fator P-apatítico.

$$X_{\text{codificado P-apatítico}} = \frac{X_{\text{real P-apatítico}} - 36}{18} \quad (4.6)$$

Já a Equação 4.7 traz a relação que representa a codificação para o fator Dosagem de Coletor.

$$X_{\text{codificado Dosagem}} = \frac{X_{\text{real Dosagem}} - 375}{125} \quad (4.7)$$

Aplicando as equações Equação 4.6 e Equação 4.7 aos valores codificados apresentados na Figura 4.6, chega-se aos valores reais (não codificados) de 69,4% para P-apatítico e uma dosagem de 500 g/t de coletor. Como na faixa estudada o pH não provoca alteração significativa nas respostas analisadas, do ponto de vista operacional empregaria-se o valor de pH que for mais conveniente.

CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou a viabilidade de criar um modelo de regressão linear com elevado poder de previsão ($R^2_{\text{predição}}$ de 87,76% e com posterior ajuste alcançando o valor de $R^2_{\text{predição}}$ de 90,09%) para prever o P-apatítico a partir dos percentuais de óxidos analisados por fluorescência de raios-X. Este modelo apresenta uma forte relação estatística com os resultados dos testes em escala laboratorial, que indicam um efeito significativo do P-apatítico tanto na recuperação metalúrgica quanto na qualidade do teor de P_2O_5 do concentrado. O teste de aplicação do modelo apresentou valor — P igual a 0,267 o que indica que não há diferença estatística significativa entre o valor verdadeiro de P-apatítico e o valor previsto pelo modelo nas amostras em que foi aplicado.

No estudo de planejamento fatorial em que se avaliou a recuperação metalúrgica, têm efeitos significativos as variáveis, P-apatítico previsto pelo modelo e dosagem de coletor, bem como interação entre estes dois fatores. O modelo obtido neste caso apresentou um valor de $R^2_{\text{predição}}$ de 94,03%, o que demonstra um grau relativamente alto de capacidade preditiva do modelo obtido. Em suma, conforme se pretendia inicialmente ao estudo, o modelo obtido fornece previsões de qualidade de forma rápida e pouco onerosa onde, até então, só era possível alcançar com análise química de alto custo e resultado “demorado”.

Já com relação à análise do teor de concentrado, apenas os efeitos principais do teor de P-apatítico e a dosagem de coletor se mostraram significativos. Porém, em termos de modelo, o valor de $R^2_{\text{predição}}$ neste caso ficou em apenas 62,83%. Uma conclusão direta nesta circunstância é que podem existir outras variáveis que tenham impacto significativo, tal como, por exemplo, como a dosagem de depressor, o que pode ser objeto de estudos posteriores.

No que diz respeito à otimização do processo, após todas as análises, indica-se que os melhores resultados poderão ser alcançados para um teor de P-apatítico de 69,4% e uma dosagem de 500 g/t de coletor, atingindo-se assim o valor alvo de P_2O_5 igual a 32,8% e maximizando a recuperação metalúrgica.

Por fim, os resultados apontam uma correlação entre o P-apatítico e o consumo de

reagentes, sugerindo que a compreensão mais aprofundada da interação entre esses fatores e outros processos, como moagem e classificação, pode ser benéfica para o desenvolvimento de um modelo geometalúrgico mais completo e preciso. Como cuidado operacional para garantia de desempenho do modelo, recomenda-se a atualização constante do modelo de regressão linear com novas informações disponíveis no banco de dados. Para trabalhos futuros sugere-se a inclusão de novas variáveis que possam ter efeito significativo no modelo geometalúrgico, tais como granulometria, liberação, condicionamento e variáveis da flotação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste estudo, há algumas direções promissoras para trabalhos futuros que podem expandir e aprofundar ainda mais a compreensão das relações entre o teor de P-apatítico, a qualidade do concentrado de P_2O_5 , a recuperação metalúrgica e outros fatores relevantes para a geometalurgia do processo. As principais possibilidades para exploração incluem:

1. Melhoria do Modelo de Regressão Linear:

Embora o modelo de regressão linear desenvolvido neste estudo tenha demonstrado alta capacidade preditiva para o teor de P-apatítico, seria interessante explorar diferentes técnicas de modelagem, como regressão não linear ou métodos de aprendizado de máquina (*Machine Learning*), para aprimorar a precisão das estimativas. A partir disso, poderia-se comparar os resultados dessas diferentes técnicas, e assim, verificar qual delas seria a mais interessante para a finalidade pretendida no estudo.

2. Investigação da Dosagem de Depressor:

A dosagem de depressor deve ter um impacto significativo nos resultados do processo, e portanto, é natural que se recomende realizar uma investigação mais aprofundada sobre como essa variável influencia a recuperação metalúrgica e a qualidade do concentrado, bem como sua interação com o P-apatítico. Isso poderia envolver outro estudo no laboratório em escala de bancada, semelhante ao realizado nesse trabalho, em que se substituiria o “fator pH” pelo “fator depressor” em um estudo fatorial 2^3 , com P-apatítico e dosagem de coletor sendo os outros dois fatores.

3. Exploração da Interdependência de Processos:

A correlação observada entre o teor de P-apatítico e o consumo de reagentes indica a presença de interações complexas entre as diferentes etapas do processo. Investigar a influência de fatores como moagem, classificação, condicionamento e outros processos no teor de P-apatítico e, por consequência, a qualidade do concentrado, pode proporci-

onar “*insights*” valiosos para otimizar todo o fluxo de trabalho. Esse trabalho poderia ser conduzido também em escala laboratorial de bancada, mas utilizando um estudo fatorial 2^8 para poder avaliar a interação entre todas as variáveis a serem estudadas. Dada a projeção de um número relativamente alto de experimentos ($2^8 = 256$ experimentos), seguramente poderia-se começar por um experimento fatorial, 2^{8-4} (16 experimentos), o qual ainda assegura uma resolução IV, garantindo uma estrutura de confundimento que, ainda assim, possibilita obter informações importantes sobre a influência de cada um dos fatores investigados sobre o processo.

4. Desenvolvimento de um Modelo Geometalúrgico Abrangente:

Para uma compreensão mais holística do processo, um modelo geometalúrgico mais abrangente pode ser desenvolvido. Isso envolveria a incorporação de diversas variáveis, incluindo granulometria, liberação e condicionamento, em um único “*framework*” que capture as interações entre esses fatores e suas influências no resultado final do processo.

5. Atualização Contínua do Modelo e Incorporação de Novos Dados:

É fundamental manter o modelo de regressão linear atualizado à medida que novos dados se tornam disponíveis no banco de dados. Isso garantiria que o modelo seja corrigido à luz das condições atuais do processo, fornecendo assim estimativas precisas. Além disso, conforme novas variáveis relevantes sejam identificadas, sua inclusão no modelo pode elevar sua capacidade preditiva.

6. Validação em Escala Industrial:

Uma etapa crucial seria a validação dos modelos e resultados em escala industrial. Isso garantiria com que os resultados obtidos no estudo se traduzam efetivamente para a operação em larga escala, fornecendo um guia confiável para tomada de decisões e otimização do processo.

Ao explorar essas importantes áreas de pesquisa para o processamento mineral, possivelmente poderá-se desenvolver um modelo geometalúrgico mais completo e preciso. Este, não só apenas estimaria o teor de P-apatítico, mas também consideraria as complexas interações entre diferentes variáveis para otimizar a recuperação e a qualidade do concentrado de P_2O_5 . Não há dúvidas de que isto contribuiria significativamente para a eficiência e a qualidade do processo mineral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-ray Spectrometry**, v. 35, n.4, p. 257- 260, 2006.

ANDERSON, D.; BURNHAM, K. **Model selection and multi-model inference**. 2th. New York: Springer-Verlag, 2004.

ARAÚJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals engineering**, v. 18, n. 2, p. 219-224, 2005.

BALAKRISHNAN, B.; GRIMM, D.; PAWLIK, M. Anionic flotation of high-iron phosphate ores – Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, n. 1-2, p. 49-57, 2009.

BARROS, L. A. F. **Flotação da apatita da jazida de Tapira, MG**. 1997. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BINGHAM, N. H.; FRY, J. M. **Regression: Linear models in statistics**. Springer Science & Business Media, 2010.

CALDARA, J. A.; CORREIA, J. C. G. **Abordagem sobre a aplicação da flotação em coluna em beneficiamento mineral**. [s.l.]: [s.n.], 2017.

CHAMBERS, J., THORNTON, J. For mining companies, digitization is the next gold rush. **Globe and Mail**, September 19th, 2016.

CHATTERJEE, S.; HADI, A. S. **Regression analysis by example**. John Wiley & Sons, 2015.

CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios**. 3. ed. São Paulo: Editora Signus, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: Editora PUC-RS, 2007.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética**. BNDS Biblioteca digital, 2006.

DUARTE, L. C., *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, 30(2), p. 3-15, (2003).

ENGHAG, Per. **Encyclopedia of the elements: technical data-history-processing-applications**. New York: John Wiley & Sons, 2008.

FANDRICH, R.; GU, Y.; BURROWS, D.; MOELLER, K. Modern SEM-based mineral liberation analysis, **International Journal of Mineral Processing**, Volume 84, Issues 1-4, p. 310-320, 2007.

GOODFELLOW, R., DIMITRAKOPOULOS, R. Global optimization of open pit mining complexes with uncertainty. **Appl. Soft Comput.** 40, p. 292-304, 2016.

GRANGER, R. M., YOCHUM, H. M., GRANGER, J. N., SIENERTH, K. D. **Instrumental Analysis**. New York: Oxford University Press, 2017.

GREENWOOD, N. N. , EARNSHAW, W. A . **Chemistry of the Elements**. 2nd. Butterworth Heinemann, New York, 1997.

GU, Y. *et al.* Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 33-41, 2003.

GU, Y.; NAPIER-MUNN, T. **JK/Philips mineral liberation analyzer—an introduction**. In: **Minerals Processing 97 Conf. Cape Town, AS**. 1997.

GUIMARÃES, R. C.; ARAÚJO, A. C. de; PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals engineering**, v. 18, n. 2, p. 199-204, 2004.

HIROTSU, C. **Advanced Analysis of Variance**. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., 2017.

JENKINS, R. *et al.* **Quantitative X-Ray Spectrometry**. 2nd. Marcel Dekker, Inc., New York: 1995.

KRANE, K. S. **Modern Physics**. 2nd. New York: Wiley, 1996.

KUTNER, M. H. *et al.* **Applied linear statistical models**. 5th. Boston: McGraw-Hill Irwin, 2005.

LAAKSO, K.; MIDDLETON, M.; HEINIG, T.; BÄRS, R.; LINTINEN, P. Assessing the ability to combine hyperspectral imaging (HSI) data with Mineral Liberation Analyzer (MLA) data to characterize phosphate rocks, **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, Volume 69, p. 1-12, 2018.

LAMGHARI, A., DIMITRAKOPOULOS, R. Network-flow based algorithms for scheduling production in multi-processor open-pit mines accounting for metal uncertainty. **Eur. J. Oper. Res.** 250(1), p. 273-290, 2016.

LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Ed.). **Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/Petrobrás, 2009. p. 81-132.

LUZ, A.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 896 p.

MACEDO, H. **Dicionário de Física Ilustrado**. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira, 1976.

MARIANO, R. A., EVANS, C. L., MANLAPIG, E. Definition of random and non-random breakage in mineral liberation — A review. **Minerals Engineering**, Volume 94, p. 51-60, 2016.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron.** Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 8th. John Wiley & Sons, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. **Introduction to Linear Regression Analysis.** 5th. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2021.

NAGARAJ, R. D. Reagent selection and optimization — the case for a holistic approach. **Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers**, n. 18, p. 151-158, 2005.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)**, 1999. Disponível em: http://www.raiox.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2012/10/EDXRF_TXRF.pdf. Acesso em: 08 abril 2013.

NAVARRA, A., RAFIEI, A., & WATERS, K. A systems approach to mineral processing based on mathematical programming. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 56(1), 35-44, 2017.

NESSE, W. D. **Introduction to Mineralogy.** 3rd. New York: Oxford University Press, 2017.

NESSE, W. D. **Introduction to Optical Mineralogy.** 3rd. New York: Oxford University Press, 2004.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2010.

NGUYEN, A. V. Froth Flotation. Reference Module in Chemistry, **Molecular Sciences and Chemical Engineering**, Elsevier, 2013.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão.** CETEM/MCT, 2011.

NUNES, D. G.; COUTO, H. J. B.; FRANÇA, S. C. A. **Aplicação da flotação em Coluna na concentração de ferro de baixo teor.** CETEM/MCT, 2009.

OKRUSCH, M., FRIMMEL, H. E. **Mineralogy: An Introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits.** Berlin: Springer Berlin Heidelberg; Springer, 2020.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por Energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

PECK, A.S., WADSWORTH, M.E. **Infrared studies of oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite, and calcite.** US Department of the Interior, Bureau of Mines, 1963.

PERES, A. E. C. **Flotação.** Apostila. PPGEM-UFMG, 2020.

PERES, A. E. C., CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Britagem, Peneiramento e Moagem.** 3. ed. São Paulo: Signus, 2010.

PERES, A. E. C.; MONTE, M. B. de M. **Química de superfície na flotação.** CETEM, 2004.

SCHNELLRATH, J. *et al.* **Fosfato Serrana Mina de Araxá.** In: **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, cap. 23, p. 347-363, 2001.

SEGRÈ, E. **From X-rays to quarks: modern physicists and their discoveries.** Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1980.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr. J. A. **Indústrias de Processos Químicos.** 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1977.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 7, p. 577-585, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis.** 7th. Boston: Cengage Learning, 2018.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. **Fosfato**. Brasília: DNPM, 2008.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. **Fosfato**. Brasília: DNPM, 2010.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics**. 6th. New York: W. H. Freeman and Company, 2008.

WEISBERG, S. **Applied Linear Regression**. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2014.

WILLS, B. A.; FINCH, J. **Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. 8th. New York: Butterworth-Heinemann, 2015.

ZIEGEL, E. R. Applied Linear Statistical Models/Applied Linear Regression Models. **Technometrics**, v. 39, n. 3, p. 342, 1997.