DANIEL ARMELIM BORTOLETO

**Otimização de protocolos de amostragem para minério de alumínio – proposta
para norma brasileira**

São Paulo
(2019)

DANIEL ARMELIM BORTOLETO

**Otimização de protocolos de amostragem para minério de alumínio – proposta
para norma brasileira**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Mineral

Orientadora: Profa. Dra. Ana Carolina
Chieregati

São Paulo
(2019)

DANIEL ARMELIM BORTOLETO

**Otimização de protocolos de amostragem para minério de alumínio – proposta
para norma brasileira**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Mineral

Orientador: Profa. Dra. Ana Carolina
Chierigati

São Paulo
(2019)

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

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: Daniel A. Bortoleto

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Bortoleto, Daniel Armelim

Otimização de protocolos de amostragem para minério de alumínio:
proposta para norma brasileira / D. A. Bortoleto – versão corr. – São Paulo,
2019.

161 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1.AMOSTRAGEM DE MINERAIS 2.PROTOCOLOS (OTIMIZAÇÃO)
3.ALUMÍNIO 4.NORMALIZAÇÃO (PROJETO) {BRASIL} I.Universidade de São
Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo
II.t.

À minha família.

AGRADECIMENTOS

À Basf, pelo apoio incondicional.

Ao amigo Antônio Henrique Pereira, pelo apoio desde o início.

Aos colegas da Alcoa, Railson Maciel, Diomedes, André Ricardo, Clodoaldo, Lucivaldo, Diana, Paulão, Robson e Montoro, que tanto contribuíram para o trabalho.

Aos colegas da Basf, Jorge, Felipe, Wilson, Dorival, Gabriela, Frederico, Luís Fernando, Alex, Márcio, Gustavo, André, Carolina e Mayara pelo acolhimento.

À minha orientadora, mentora e amiga, Profa. Dra. Ana Carolina Chieragati, que, mesmo diante de todas as dificuldades, sempre acreditou em mim.

Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, pela atenção e pelos ensinamentos.

À minha amiga Nataly, pela atenção e suporte.

À Dra. Eliana Mano, pela atenção e disponibilidade.

À minha tia Ana Maria, pela presença.

Aos amigos Riolando Tostes, André Fattobene, Vinicius Sellani, Ricardo Andrade, Jean Herbert, Carlos Nelo, Luciano Krol, Fabrizio Vasconcelos, Helbert Taylor, Fabrizio Costa, Luís Felipe Volpini, Júlia Prates, Cristiano Felisberto, André Ricardo, Marcelo Moraes, Danilo Silva, João Duarte, André Cruz, Bruno Gomes, Bernardo Roubach, Sergio Andrade, David Guerra, Eduardo Nascimento, Gustavo Caires e Augusto César.

Aos cunhados Ricardo Mussi e Guilherme Barbosa, pela amizade.

À minha inspiração, Raíza Cavalcante de Oliveira, companheira, amiga e noiva.

Ao meu pai, Antônio Luiz, pelo exemplo; à minha mãe, Gabriela, pelo amor e carinho; e às minhas irmãs, Andréa e Marcela, pela paciência.

“O garimpeiro é como o jogador; sua esperança está sempre no seio da grupiara, como a do jogador nas cartas do baralho, nos dados ou no tabuleiro verde do bilhar.”

Bernardo Guimarães

RESUMO

Uma estratégia eficiente para a obtenção dos dados necessários para a garantia e o controle da qualidade (QAQC) de processos de amostragem, especialmente para o minério de alumínio cujo controle de qualidade do produto embarcado é extremamente rigoroso, deve levar em consideração contribuições multidisciplinares que incluem Estatística, Geoestatística, Geologia e a Teoria da Amostragem (*Theory of Sampling* ou TOS). As ferramentas disponíveis nessas diversas áreas do conhecimento são fundamentais para se estabelecerem metas de precisão e acurácia, considerando-se os principais constituintes do minério de alumínio: alumina disponível e sílica reativa. Selecionar um protocolo de amostragem adequado requer a estimativa experimental das heterogeneidades de constituição e de distribuição visando a um gerenciamento contínuo, além da aplicação constante dos conceitos da TOS para eliminar todas as possíveis fontes de viés. As normas internacionais existentes descrevem procedimentos para a avaliação de sistemas de amostragem, tendo em vista a confiabilidade dos resultados. Contudo, essas normas se baseiam preferencialmente na Estatística clássica. Ao se analisarem quaisquer variáveis provenientes da natureza, que não são estritamente aleatórias, como os teores de minérios, os conceitos de Geoestatística e da TOS são essenciais para a compreensão detalhada de todas as fontes geradoras de erros. O presente trabalho apresenta uma proposta alternativa e complementar para a normatização de procedimentos corretos de amostragem de minério de alumínio, com base na otimização de protocolos de amostragem, segundo a Teoria da Amostragem para materiais particulados de Pierre Gy.

Palavras-chave: Minério de alumínio. Protocolo de amostragem. Heterogeneidade.

ABSTRACT

An efficient strategy for obtaining the necessary data for the Quality Assurance and Quality Control (QAQC) of sampling processes, especially for the aluminum ore in which the quality control of the loaded product is extremely rigorous, one should take into consideration multidisciplinary contributions including Statistics, Geostatistics, Geology and the Theory of Sampling (TOS). The available tools in these different areas of knowledge are fundamental to establish precision and accuracy goals, considering the main elements of aluminum ore: available alumina and reactive silica. Selecting an appropriate sampling protocol requires the experimental estimate of the heterogeneities of constitution and distribution aiming at a continuous management, besides the constant application of TOS concepts to eliminate all possible sources of bias. The existing International Standards describe procedures for evaluating sampling systems, with a view to the results' reliability. However, these standards are based mainly on classical statistics. When analyzing any variables originating from nature, which are not strictly random, such as the ore grades, the concepts of Geostatistics and TOS are essential for the detailed understanding of all sources of errors. This work presents an alternative and a complementary proposal for standardization of correct procedures for sampling aluminum ore, based on the optimization of sampling protocols according to the Theory of Sampling for particulate materials developed by Pierre Gy.

Keywords: Aluminum Ore. Protocol Sampling. Heterogeneity

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	–	Componentes do erro global de estimativa.....	47
Figura 2	–	Amostragem manual em lote unidimensional.....	50
Figura 3	–	Amostragem automática em lote unidimensional.....	51
Figura 4	–	Amostrador rotativo em lote unidimensional.....	52
Figura 5	–	Amostragem em canaleta.....	53
Figura 6	–	Design ideal para o cortador.....	54
Figura 7	–	Erro de materialização do incremento.....	57
Figura 8	–	Comparação entre dois resultados da mesma variável.....	60
Figura 9	–	Representação dos incrementos sobre o lote unidimensional.....	60
Figura 10	–	Representação esquemática do variograma para $j = 1$	61
Figura 11	–	Representação esquemática do variograma para $j = 2$	62
Figura 12	–	Representação esquemática do variograma para $j = 3$	62
Figura 13	–	Variograma típico.....	63
Figura 14	–	Comprometimento com a melhoria contínua para a detecção de problemas.....	66
Figura 15	–	Fluxograma típico de informações, sugerido para o setor mineral.....	67
Figura 16	–	Típico amostrador automático linear.....	69
Figura 17	–	Amostrador de balancim.....	70
Figura 18	–	Amostrador de correia furada.....	71
Figura 19	–	Típico amostrador <i>vezin</i>	72
Figura 20	–	Amostrador rotativo.....	73
Figura 21	–	Amostrador <i>cross belt</i>	74
Figura 22	–	Recomendações para o projeto de amostradores.....	75
Figura 23	–	Método de divisão por pilha cônica.....	77

Figura 24	–	Método de pilha alongada.....	78
Figura 25	–	Método por divisor tipo Jones.....	78
Figura 26	–	Método de divisão por carrossel.....	79
Figura 27	–	Esquema do teste de precisão.....	85
Figura 28	–	Cartas de controle para as médias $\bar{x}$, $\bar{\bar{x}}$ e $\bar{\bar{\bar{x}}}$	87
Figura 29	–	Cartas de controle para <i>ranges</i> R_1 , R_2 e R_3	88
Figura 30	–	Fluxograma experimental do teste de heterogeneidade HT	98
Figura 31	–	Disposição dos fragmentos de bauxita sobre a malha.....	100
Figura 32	–	Fluxograma experimental do teste de segregação	103
Figura 33	–	Fluxograma experimental do ensaio variográfico.....	104
Figura 34	–	Esquema geral dos ensaios de secagem.....	107
Figura 35	–	Esquema do experimento para a avaliação da precisão do método de divisão.....	109
Figura 36	–	Fluxograma experimental do teste de precisão.....	111
Figura 37	–	Esquema de preparação das amostras para a avaliação da precisão.....	112
Figura 38	–	Fluxograma experimental para medição de umidade.....	114
Figura 39	–	Correlação entre IH_L e d_N	117
Figura 40	–	Massa mínima (teor) <i>versus</i> d_{95} do minério de alumínio.....	119
Figura 41	–	Massa mínima (granulometria) <i>versus</i> d_{95} do minério de alumínio.....	121
Figura 42	–	Correlação linear $\ln (s^2 \times M_s)$ <i>versus</i> $\ln (d_{95})$	122
Figura 43	–	Distribuição granulométrica do lote.....	124
Figura 44	–	Variograma experimental.....	125
Figura 45	–	Resultados experimentais dos cortes A e B.....	126
Figura 46	–	Chute do amostrador secundário.....	129

Figura 47	–	Curva termogravimétrica para o minério de alumínio.....	131
Figura 48	–	Perda de umidade <i>versus</i> tempo de secagem para diferentes massas.....	132
Figura 49	–	Divisão de amostras pelo método pilha alongada.....	133
Figura 50	–	Resultados experimentais de massa.....	134
Figura 51	–	Resultados experimentais de alumina disponível.....	134
Figura 52	–	Diferenças relativas de umidade antes e depois da segunda secagem.....	135
Figura 53	–	Diferenças relativas de umidade antes e depois da terceira secagem.....	136
Figura 54	–	Carta de controle dos resultados de padrão certificado.....	137
Figura 55	–	Avaliação de diferentes grupos de trabalho.....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Resultados de um teste de hipóteses.....	31
Tabela 2	–	Principais testes de hipóteses existentes na literatura.....	31
Tabela 3	–	Protocolo típico de amostragem.....	68
Tabela 4	–	Desvios relativos para diferentes métodos de divisão	76
Tabela 5	–	Resultados experimentais, apresentados na ISO 6138:1991.....	82
Tabela 6	–	Fatores de granulometria.....	82
Tabela 7	–	Parâmetros da medição de umidade.....	89
Tabela 8	–	Valor de t a 5% de significância (teste t unilateral).....	94
Tabela 9	–	Número requerido de pares de valores.....	95
Tabela 10	–	Exemplo de grupos de frações para a avaliação do GSE.....	102
Tabela 11	–	Exemplo de divisões sequenciais.....	109
Tabela 12	–	Resultados das quatro faixas granulométricas.....	116
Tabela 13	–	Protocolo de amostragem do teste de precisão da amostragem...	118
Tabela 14	–	Massas mínimas representativas para teor.....	119
Tabela 15	–	Massas mínimas representativas para granulometria.....	120
Tabela 16	–	Parâmetros utilizados para o cálculo das massas mínimas (granulometria).....	120
Tabela 17	–	Estatística dos teores de Al_2O_3 para a estimativa do GSE.....	121
Tabela 18	–	Protocolo de amostragem do teste de precisão da amostragem...	123
Tabela 19	–	Exemplo de obtenção dos resultados dos cortes A e B.....	126
Tabela 20	–	Resultados experimentais de umidade e LOI.....	130
Tabela 21	–	Resultados experimentais do ensaio termogravimétrico.....	131
Tabela 22	–	Resultados experimentais do percentual de perda de umidade....	132
Tabela 23	–	Resultados estatísticos do método de divisão avaliado.....	134

Tabela 24	–	Contribuições da tese às normas de amostragem vigentes.....	146
Tabela 25	–	Minuta proposta com base nos resultados experimentais.....	147

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing Materials
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
QAQC	Quality Assurance and Quality Control
TOS	Theory of Sampling
CDTA	[[2-[bis(carboxymethyl)amino]cyclohexyl]- (carboxymethyl)amino]acetic acid
ICP	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma
AA	Absorção Atômica

LISTA DE PARÂMETROS E VARIÁVEIS

d_{95}	Abertura pela qual passam 95% em massa do material
$a_i; a_n$	Teor, em decimal, de um fragmento i ou de um grupo de fragmentos
a_L	Teor, em decimal, de um lote L
$h_i; h_n$	Heterogeneidade de um fragmento i ou de um grupo de fragmentos n
$M_i; M_n$	Massa de um fragmento i ou de um grupo de fragmentos n
$\overline{M}_i$	Massa média dos fragmentos i no lote L
$N_F; N_G$	Número de fragmentos do lote; número de grupos de fragmentos
CH_L	Heterogeneidade constitucional
$s^2(SE)$	Variância relativa de amostragem
$m(SE)$	momento estatístico da variância relativa de amostragem
s^2	Variância relativa
$s^2(FSE)$	Variância relativa do erro fundamental de amostragem
$s^2(GSE)$	Variância relativa do erro de segregação e agrupamento
IH_L	Fator constante de heterogeneidade constitucional
$EST IH_L$	Estimador do fator constante de heterogeneidade constitucional
Q	Número de fragmentos total do lote
n	Número de fragmentos por fração granulométrica dentro de cada quadrante do teste de heterogeneidade
a_Q	Teor médio, em decimal, das amostras obtidas a partir de cada grupo de fragmentos do teste de heterogeneidade
a_q	Teor, em decimal, de cada grupo de fragmentos obtidos no teste de heterogeneidade
p	Número de grupos de fragmentos, ou de quadrantes do teste de heterogeneidade

M_Q	Massa total de todos os incrementos obtidos no teste de heterogeneidade para cada fração granulométrica
M_q	Massa de cada grupo de fragmentos obtido no teste de heterogeneidade
t_q	Teor de cada incremento do ensaio variográfico
h_q	Heterogeneidade entre cada par de incrementos avaliados no ensaio variográfico
j	Intervalo de espaço ou tempo mínimo entre dois incrementos no ensaio variográfico
N_u	Número de pares de incrementos do ensaio variográfico
$V(j)$	Variância entre dois incrementos no tempo ou espaço j
$s(j)$	Integral simples do variograma
$s'(j)$	Integral dupla do variograma
$w(j)$	Valor médio de $s(j)$
$w'(j)$	Valor médio de $s'(j)$
$s^2(HFE)$	Variância relativa do erro de flutuação do incremento
$s^2_{rel. Pad}$	Variância relativa padronizada
M_s	Massa média das amostras obtidas após o teste de divisão
$m(\Pi_i)$	Distribuição binomial da média
$s^2(\Pi_i)$	Distribuição binomial da variância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	28
1.1	INTRODUÇÃO.....	28
1.2	OBJETIVOS.....	29
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	30
2.1	CONCEITOS DE ESTATÍSTICA.....	30
2.1.1	A ciência Estatística.....	30
2.1.1.1	Estatística descritiva.....	30
2.1.1.2	Estatística indutiva.....	30
2.1.2	Cartas de controle.....	31
2.1.3	Erros aleatórios e sistemáticos.....	32
2.1.3.1	Noção de precisão.....	32
2.1.3.2	Noção de acurácia.....	32
2.1.3.3	Representatividade.....	33
2.1.4	Séries de Taylor.....	33
2.1.5	Momento Estatístico.....	33
2.2	TEORIA DA AMOSTRAGEM.....	33
2.2.1	Classificação dos lotes.....	34
2.2.1.1	Número de dimensões.....	35
2.2.1.2	Continuidade ou descontinuidade do modelo que representa o lote.....	35
2.2.1.3	Ordem e desordem dos constituintes do lote.....	35
2.2.2	Definição de heterogeneidade de constituição.....	36
2.2.2.1	Fator forma (f).....	42
2.2.2.2	Fator granulometria (g).....	42
2.2.2.3	Fator liberação (l).....	42
2.2.2.4	Fator mineralogia (c).....	43
2.2.3	Massa mínima de amostra.....	43
2.2.4	Definição de heterogeneidade de distribuição.....	45
2.2.5	Os erros de amostragem.....	46
2.2.5.1	Erro fundamental de amostragem (FSE).....	47
2.2.5.2	Erro de segregação e agrupamento (GSE).....	48
2.2.5.3	Erro de flutuação de heterogeneidade (HFE).....	49
2.2.5.4	Erro de ponderação do incremento (IWE).....	49

2.2.5.5	Erro de delimitação do incremento (IDE).....	50
2.2.5.5.1	<i>Amostragem por canaletas</i>	52
2.2.5.6	Erro de extração do incremento (IEE).....	53
2.2.5.6.1	<i>Abertura e velocidade crítica do cortador</i>	54
2.2.5.7	Erro de preparação do incremento (IPE).....	55
2.2.5.8	Erro de materialização do incremento (IME).....	56
2.2.5.9	Erro total de amostragem (TSE).....	56
2.2.5.10	Erro analítico (AE) e erro global de estimativa (OEE).....	57
2.2.6	Variabilidade de pequena e larga escala	57
2.2.7	Definição de alumina disponível e sílica reativa	58
2.3	NOÇÕES DE GEOESTATÍSTICA.....	59
2.3.1	Experimentos variográficos	63
2.4	A AMOSTRAGEM NO SETOR MINERAL.....	65
2.4.1	Protocolo de amostragem	68
2.4.2	Equipamentos de amostragem	69
2.4.2.1	Amostradores de movimento linear, perpendicular à direção do fluxo.....	69
2.4.2.2	Amostradores de movimento linear na mesma direção do fluxo.....	70
2.4.2.3	Amostradores de movimento circular tipo <i>vezin</i>	71
2.4.2.4	Amostradores de tubos.....	73
2.4.2.5	Amostradores <i>cross belt</i>	73
2.4.2.6	Torres de amostragem.....	74
2.4.2.7	Recomendações para o projeto correto de amostradores automáticos...	75
2.4.3	Técnicas de redução de amostras	75
2.4.3.1	Pilha cônica.....	76
2.4.3.2	Pilha alongada.....	77
2.4.3.3	Método de divisão por divisor tipo Jones.....	78
2.4.4.4	Método de divisão por divisor tipo carrossel.....	79
2.4.4	Normas internacionais de amostragem para minério de alumínio	80
2.4.4.1	Avaliação da heterogeneidade de constituição.....	80
2.4.4.2	Avaliação da heterogeneidade de distribuição.....	83
2.4.4.3	Método para verificar a precisão da amostragem.....	84
2.4.4.4	Medição de umidade.....	88
2.4.4.5	Preparação de amostras.....	90
2.4.4.6	Teste de viés em amostradores automáticos.....	92

3	METODOLOGIA.....	96
3.1	MATERIAIS	96
3.2	HETEROGENEIDADE DE CONSTITUIÇÃO.....	97
3.2.1	Estimativa do erro fundamental de amostragem (FSE).....	97
3.2.2	Teste de heterogeneidade (HT).....	97
3.3	HETEROGENEIDADE DE DISTRIBUIÇÃO.....	101
3.3.1	Estimativa do erro de segregação e agrupamento (GSE).....	101
3.4	INTERVALO AMOSTRAL.....	104
3.5	PREPARAÇÕES DE AMOSTRAS.....	105
3.5.1	Secagem.....	105
3.5.1.1	Ensaio termográficos.....	106
3.5.1.2	Ensaio de secagem.....	107
3.5.2	Cominuição.....	108
3.5.3	Métodos de divisão.....	109
3.5.3.1	Ensaio de precisão para métodos de divisão.....	109
3.5.4	Métodos analíticos.....	110
3.6	AVALIAÇÃO DA ACURÁCIA DA AMOSTRAGEM PRIMÁRIA.....	110
3.7	AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DA AMOSTRAGEM PRIMÁRIA.....	111
3.8	MEDIÇÃO DE UMIDADE.....	113
3.9	ERRO ANALÍTICO.....	114
4	RESULTADOS.....	115
4.1	HETEROGENEIDADE DE CONSTITUIÇÃO.....	116
4.1.1	Teste de heterogeneidade: HT.....	116
4.1.2	Estimativa do erro fundamental de amostragem (FSE).....	117
4.1.3	Massa mínima de amostra.....	118
4.2	HETEROGENEIDADE DE DISTRIBUIÇÃO.....	121
4.3	INTERVALO AMOSTRAL.....	123
4.3.1	Experimento variográfico.....	124
4.4	AVALIAÇÃO DA PRECISÃO.....	126
4.5	AVALIAÇÃO DA ACURÁCIA.....	127
4.6	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	129
4.6.1	Secagem.....	129
4.6.2	Divisão de amostras.....	132
4.7	MEDIÇÃO DE UMIDADE.....	135

4.8	ERRO ANALÍTICO.....	136
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	138
5.1	AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DE CONSTITUIÇÃO.....	138
5.2	AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DE DISTRIBUIÇÃO.....	139
5.3	AVALIAÇÃO DA PRECISÃO.....	141
5.4	MEDIÇÃO DA UMIDADE.....	141
5.5	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	142
5.6	TESTE DE VIÉS EM AMOSTRADORES AUTOMÁTICOS.....	143
6	CONCLUSÕES.....	144
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
	APÊNDICES.....	151

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Um programa de garantia e controle da qualidade (QAQC – *Quality Assurance and Quality Control*) em um empreendimento mineiro deve ser implantado de forma robusta, com base em princípios não apenas da Estatística básica, mas também da Geoestatística e, principalmente, da Teoria da Amostragem de materiais particulados de Pierre Gy (TOS). Existe uma correlação muito forte entre a Geoestatística e a TOS, de modo que uma não pode ser compreendida em sua totalidade sem a outra (FRANÇOIS-BONGARÇON, 2004).

Aplicam-se atualmente grandes esforços para promover a TOS nos ciclos acadêmicos e nas áreas técnicas da indústria. Entretanto, devido à falta de conhecimento da existência de uma teoria, a amostragem ainda é um assunto negligenciado pelas operações mineiras, principalmente nos altos níveis hierárquicos das empresas, que, frequentemente, não fazem os investimentos necessários em equipamentos e treinamentos.

As normas internacionais de amostragem existentes são deficientes e se baseiam preferencialmente na Estatística básica (ou seja, na Estatística de variáveis aleatórias) para o tratamento de dados oriundos de fenômenos naturais, que não são estritamente aleatórios. Para a amostragem de materiais naturais, como no caso dos minérios, devem-se utilizar técnicas de Geoestatística e da TOS a fim de se estimar corretamente a variância desses processos e desenvolver protocolos adequados. Portanto, o presente trabalho apresenta sugestões de melhoria para as normas técnicas de amostragem de minério de alumínio, respeitando-se uma série de critérios, que incluem: massa mínima representativa de amostras; frequência da obtenção dos incrementos; características do sistema de amostragem para garantir amostras não enviesadas; preparação dos incrementos; gerenciamento de técnicas analíticas. A aplicação prática dos conceitos apresentados neste trabalho visa a um controle efetivo das operações, eliminando-se as causas raízes dos problemas de amostragem de forma correta e definitiva.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral propor melhorias para as normas técnicas de amostragem existentes para minérios de alumínio, apresentando conceitos teóricos e procedimentos experimentais, fundamentados na Estatística clássica, na Geoestatística e na Teoria da Amostragem (TOS) de Pierre Gy. Como objetivo específico, este trabalho visa realizar um estudo de caso com o minério de alumínio da região oeste do Pará, incluindo:

- a) Avaliar a heterogeneidade de constituição do minério de alumínio em estudo;
- b) Propor metodologia inovadora para avaliação da heterogeneidade de distribuição;
- c) Realizar a estimativa do erro de flutuação da heterogeneidade em função da frequência em que os incrementos são obtidos;
- d) Descrever as medidas preventivas necessárias para se garantir a acurácia da amostragem;
- e) Propor método para avaliação da precisão de um equipamento de amostragem com base nos princípios da Teoria da Amostragem para Materiais Particulados de Pierre Gy (TOS);
- f) Propor procedimentos experimentais relacionados às etapas de preparação de amostras, métodos analíticos e medição de umidade;
- g) Apresentar minuta com os limites máximos aceitáveis de cada erro descrito pela TOS, para minério de alumínio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONCEITOS DE ESTATÍSTICA

2.1.1 A ciência estatística

Estatística é a ciência que se ocupa da organização, da análise e da interpretação de dados experimentais, visando à tomada de decisões. Nesse contexto, a Estatística pode ser subdividida em *descritiva* e *indutiva*. A primeira trata da organização, e a segunda, da interpretação dos dados (COSTA NETO, 2002).

2.1.1.1 Estatística descritiva

As ferramentas estatísticas para a organização de dados no dia a dia do gerenciamento dos processos são fundamentais para posteriores interpretações e ações em busca da melhoria contínua. Assim, quanto mais fáceis de visualizar ou compreender, mesmo em níveis operacionais, maior será a eficácia dessas ferramentas, que permitem a detecção e a solução dos problemas em tempo hábil sem comprometer a produção nem a qualidade.

São exemplos de Estatística descritiva as cartas de controle, o *box-plot* e as demais técnicas de descrição gráfica.

2.1.1.2 Estatística indutiva

Também conhecida como inferência estatística, após a organização dos dados experimentais é utilizada para interpretá-los e tomar decisões visando à melhoria contínua do processo. A Estatística indutiva ainda pode ser subdividida em dois grandes grupos: problemas de estimação e testes de hipóteses.

Estimador é a quantidade calculada, utilizada no processo de estimação do parâmetro desejado, sendo, portanto, uma variável aleatória, caracterizada pela distribuição de probabilidades e seus respectivos parâmetros. Assim, à falta de melhor informação, a estimação consistirá simplesmente em adotar a estimativa disponível como valor do parâmetro avaliado. Entre os vários estimadores razoáveis para determinado parâmetro, devemos ter a preocupação de escolher aquele que melhor

satisfaça as propriedades de um bom estimador, como não tendenciosidade, consistência, eficiência e suficiência (COSTA NETO, 2002).

Ao contrário do que ocorre com os problemas de estimação, considerando-se agora a existência de uma hipótese sobre dado parâmetro da população, esta pode ser testada com base em resultados amostrais, sendo aceita ou rejeitada. Sendo H_0 a hipótese existente a ser testada e H_1 a hipótese alternativa, o teste de inferência levará à aceitação ou à rejeição da hipótese H_0 . Uma vez rejeitada H_0 , considera-se automaticamente válida a hipótese H_1 . Na Tabela 1 estão os possíveis resultados do teste de hipóteses, bem como suas probabilidades condicionadas à realidade (COSTA NETO, 2002).

Tabela 1 – Resultados de um teste de hipóteses

Decisão	H_0 Verdadeira	H_0 Falsa
Aceitar H_0	Decisão correta	Erro tipo 2
Rejeitar H_0	Erro tipo 1	Decisão correta

Fonte: Costa Neto (2002).

Na Tabela 2 estão descritos os principais testes de hipóteses existentes na literatura (MONTORO et al., 1993). Entretanto não é o objetivo deste trabalho o detalhamento de cada um deles.

Tabela 2 – Principais testes de hipóteses existentes na literatura

Tipo	Condição	1 População	2 Populações	> 2 Populações
Teste de Média ($\bar{u}$)	s^2 conhecida	Normal (Z)	Normal (Z)	ANOVA
	s^2 desconhecida	t-Student (t)	t-Student (t)	
Teste de Variância (s^2)	-	Qui-Quadrado (X^2)	F- Snedecor (F)	Cochran ou Bartlett

Fonte: Montoro et al. (1993).

2.1.2 Cartas de controle

As cartas de controle são a aplicação prática do gerenciamento da distribuição normal de determinado processo. Problemas que não façam parte da rotina do processo avaliado são detectados visualmente através da distribuição dos resultados da variável investigada. Dessa forma, quaisquer pontos fora da distância $\pm 3 \sigma$ são considerados anômalos (*outliers*) devido às causas não comuns, devendo ser aberta

uma investigação de acordo com os critérios preestabelecidos no programa QAQC. Outra configuração da carta de controle que se caracteriza como causa não comum é a presença de resultados sistematicamente maiores ou menores que o valor central (STUART et al., 1996).

2.1.3 Erros aleatórios e sistemáticos

Existem os erros aleatórios, associados a causas comuns, que fazem parte da variância a ser conhecida e gerenciada e que são inerentes ao processo, e os erros sistemáticos, associados a causas não comuns, quando existe algum problema, como equipamento com projeto inapropriado ou não calibrado, contaminação ou perda de material, entre outros. Todos os erros são caracterizados por dois componentes: (1) componente aleatório, caracterizado pela variância; (2) componente não aleatório, caracterizado unicamente pela média. Podemos considerar a variância e a média fisicamente complementares para o erro, de modo que os diversos erros aleatórios em determinado processo são cumulativos e devem ser conhecidos individualmente (PITARD, 1993).

2.1.3.1 Noção de precisão

A precisão representa o grau de dispersão dos resultados da variável em estudo, em torno de sua média. Considera-se o processo de amostragem preciso quando os resultados analíticos dos incrementos selecionados estão pouco dispersos entre si (PITARD, 1993).

2.1.3.2 Noção de acurácia

Representa o grau de proximidade da média dos resultados da variável em relação à média real da população avaliada. Vale ressaltar que a acurácia é independente da precisão, isto é, o processo pode não ser preciso, mas pode ser acurado ou vice-versa (CHIEREGATI; PITARD, 2012).

2.1.3.3 Representatividade

Considera-se representativo um processo de amostragem quando a soma do quadrado da média do erro com a variância do erro for menor ou igual ao valor dessa soma para um processo de amostragem de referência, considerado confiável e realizado na mesma população (PITARD, 1993).

2.1.4 Séries de Taylor

A Série de Taylor é uma ferramenta matemática que permite representar uma função como uma série de potências, para a estimativa de uma função $f(x)$ para valores arbitrários de x . Para valores de x próximos a zero, denomina-se Série Maclaurin (CHANG, 1975).

2.1.5 Momento estatístico

O momento estatístico é uma ferramenta fundamental para se caracterizarem distribuições de probabilidade onde o primeiro momento caracteriza a medida de tendência central, por exemplo, de uma distribuição normal. Os demais momentos representam o quanto os dados estão dispersos em relação ao valor central e o quanto estão simétricos. Os momentos são muito utilizados para se caracterizarem valores esperados de funções densidade de probabilidade (CHOWDHARY, 2018).

2.2 TEORIA DA AMOSTRAGEM

Desde a revolução industrial, mineradores, geólogos, metalurgistas, químicos, engenheiros e vários outros profissionais expressam preocupação sobre a representatividade dos processos de amostragem, que são essenciais para qualquer avaliação em um programa de garantia e controle da qualidade. Muitos “especialistas” desenvolveram as próprias teorias de acordo com a experiência, o senso comum e a intuição. Parte desses pioneiros propôs alguns modelos estatísticos com base nas leis de probabilidade, que não cobriam um estudo profundo das fontes geradoras dos erros.

Nos dias de hoje e no futuro próximo, a indústria de alta tecnologia requer a implementação rápida de padrões de qualidade e, conseqüentemente, procedimentos corretos de amostragem. Questões ambientais deixam de ser um mero adicional para ser uma obrigação das empresas, especialmente no setor mineral, presente em regiões remotas, exigindo ainda mais o controle criterioso de todos os processos. Muitos questionamentos sobre a existência de uma teoria de amostragem complexa ainda são feitos, como: por que não medir somente a variância total de um processo e seguir em frente a partir deste ponto? Até o momento, existe apenas uma teoria da amostragem publicada, considerada completa com a contribuição de vários autores, sendo o principal deles o doutor Pierre Gy, com as primeiras publicações da teoria entre 1965 e 1973 e, em segundo lugar, o matemático francês G. Matheron, com seus trabalhos sobre variáveis regionalizadas durante o mesmo período. Naquele momento, já era óbvia a necessidade de dois modelos diferentes para fechar o quebra-cabeça: (1) modelo contínuo, que levasse em consideração a variabilidade da natureza em relação ao espaço ou ao tempo, quando os conceitos de variografia tornam-se importantes; (2) modelo discreto, que levasse em consideração o comportamento discreto da população de fragmentos submetidos a operações de amostragem, descrito pelos conceitos de heterogeneidade de constituição e de distribuição (PITARD, 1993). Nesse contexto, o estudo da avaliação do termo que representa a flutuação da heterogeneidade em função do tempo ou espaço, com base na Geoestatística, finalmente conecta os dois modelos, constituindo a Teoria da Amostragem de Materiais Fragmentados (*Theory of Sampling*, ou TOS), hoje aceita mundialmente.

2.2.1 Classificação dos lotes

A investigação sobre a heterogeneidade de determinado lote somente é possível se ele for caracterizado de acordo com alguns critérios descritos a seguir, de acordo com Pitard (2009).

2.2.1.1 Número de dimensões das unidades de amostragem

Na realidade, todos os lotes ou a população são tridimensionais. Na prática da amostragem no setor mineral, muitas vezes uma ou duas dimensões podem ser desconsideradas para o modelo teórico que descreve o lote:

- a) tridimensional: conteúdo de um navio, caminhão ou vagão, desde que esses objetos tridimensionais sejam considerados como o lote total;
- b) bidimensional: quando a espessura do lote tridimensional se torna desprezível na comparação com as demais dimensões;
- c) unidimensional: lote contínuo sobre transportadores de correia ou em tubulações, sequência contínua de vagões ou caminhões;
- d) zero-dimensional: conteúdo de um navio, caminhão ou vagão, desde que o conteúdo desses objetos seja constituído de frações aleatórias, não contínuas, de determinado lote.

2.2.1.2 Continuidade ou descontinuidade do modelo que representa o lote

O modelo que representa determinado lote pode ser contínuo ou descontínuo, dependendo da abrangência necessária do estudo, isto é, da escala da heterogeneidade a ser avaliada:

- a) modelo discreto e descontínuo: quando o interesse for na heterogeneidade introduzida pelos fragmentos do lote;
- b) modelo contínuo: quando se deseja estudar a influência da distância ou do tempo sobre determinado fluxo de material.

2.2.1.3 Ordem e desordem dos constituintes do lote

Todos os constituintes de interesse do lote devem ser observados sob dois diferentes pontos de vista: (1) como população estatística de unidades, em que os resultados da variável em estudo são estatisticamente independentes entre si; (2) como unidades de tempo ou espaço, em que os resultados da variável em estudo são estaticamente correlacionados. Vale ressaltar que, na prática, não existe variável na natureza totalmente aleatória que não possua correlação com sua posição dentro do lote (PITARD, 2009).

2.2.2 Definição de heterogeneidade de constituição

Quando fragmentos de minério são observados um a um, a heterogeneidade entre eles é evidente e está associada às características geológicas e mineralógicas do minério em estudo. Dessa forma, mesmo não podendo ser eliminada, a heterogeneidade de constituição (CH_L) precisa ser estimada para que se possa compreender qual é o erro mínimo de amostragem existente em cada processo de amostragem. Trata-se do erro fundamental de amostragem (FSE) que, mesmo quando todos os conceitos da TOS são perfeitamente respeitados, ainda existirá e precisa ser gerenciado de modo que seja contemplado no programa de garantia e controle de qualidade da empresa.

Segundo Pitard (1993), dado o teor a_i para determinado fragmento i e o teor a_L (alumina disponível) para determinado lote L , considera-se que a heterogeneidade h_i de um fragmento é dada pela diferença $a_i - a_L$. Assim, pode-se dizer que h_i é proporcional a $(a_i - a_L)/a_L$. Na escala do lote L , o erro gerado pela heterogeneidade de um fragmento F_i é proporcional à sua massa M_i . Sendo $\bar{M}_i$ a massa média dos fragmentos que compõem o lote, pode-se afirmar que a heterogeneidade h_i é proporcional a $(a_i - a_L)M_i/(a_L \bar{M}_i)$ e definida como:

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_i}{\bar{M}_i} = N_F \cdot \frac{a_i - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_i}{M_L} \quad (9)$$

onde M_L é a massa total do lote e N_F é o número de fragmentos que compõem o lote. A heterogeneidade constitucional (CH_L) do lote L é um valor relativo e adimensional, definido pela variância das heterogeneidades h_i dos N_F fragmentos F_i que compõem o lote. Na prática da indústria mineral, não é possível contar o número de fragmentos do lote. Dessa forma, é razoável considerar a massa média dos fragmentos (M_L/N_F) em substituição ao termo $\bar{M}_i$.

$$CH_L = s^2(h_i) = \frac{1}{N_F} \sum_i h_i^2 = N_F \sum_i \frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L^2} \quad (10)$$

Essa equação é o pilar da teoria da amostragem de Gy, sem aproximações ou suposições.

A heterogeneidade de constituição CH_n para um grupo de fragmentos G_n consiste nas diferenças de teores entre os fragmentos individuais. Considerando a_{nj} o teor do constituinte de interesse para um fragmento F_{nj} de um grupo de fragmentos; a_n o teor médio do grupo de fragmentos; M_{nj} a massa de um fragmento dentro do grupo; M_G a massa do grupo de fragmentos; N_n o número de fragmentos dentro do grupo de fragmentos; h_{nj} a heterogeneidade de cada fragmento dentro do grupo de fragmentos:

$$h_{nj} = \frac{(a_{nj}-a_L)}{a_L} \frac{M_{nj}}{M_G} = N_n \frac{(a_{nj}-a_L)}{a_L} \cdot \frac{M_{nj}}{M_G} \quad (11)$$

A variância da heterogeneidade relacionada a todos os fragmentos presentes no grupo de fragmentos, definida como heterogeneidade constitucional, é caracterizada pela equação a seguir:

$$CH_n = s^2(h_{nj}) = \frac{1}{N_n} \sum_{nj} h_{nj}^2 = N_n \sum_{nj} \frac{(a_{nj}-a_G)^2}{a_G^2} \cdot \frac{M_{nj}^2}{M_G^2} \quad (12)$$

Para determinando número de experimentos, cada grupo de fragmentos é selecionado com uma probabilidade P_i , ou não selecionado com a probabilidade $(1 - P_i)$, que se trata da distribuição binomial típica para a média (Equação 13) e para a variância (Equação 14).

$$m(\Pi_i) = K \cdot P_i \quad (13)$$

$$s^2(\Pi_i) = K \cdot P_i(1 - P_i) \quad (14)$$

A proposta dessa análise é o estudo da distribuição do constituinte de interesse a_{Sk} em dada amostra S_k obtida após uma etapa de seleção k , com $k=1,2,3,\dots, K$. O quociente entre a massa A_{Sk} , de qualquer constituinte de interesse na amostra, pela massa da amostra M_{Sk} resulta na componente a_{Sk} :

$$a_{Sk} = \frac{A_{Sk}}{M_{Sk}} \quad (15)$$

O erro relativo de amostragem SE é estimado pela Equação 16 substituindo-se a amostra S_k no lote original:

$$SE = \frac{a_{Sk} - a_L}{a_L} \quad (16)$$

Assumindo-se que a_L seja constante, a lei de distribuição do erro relativo de amostragem SE é o mesmo para a componente a_{Sk} . Dessa forma, temos a estimativa dos momentos para SE:

$$m(SE) = \frac{m(a_{Sk}) - a_L}{a_L} \quad (17)$$

$$s^2(SE) = \frac{s^2(a_{Sk})}{a_L^2} \quad (18)$$

Apesar de o parâmetro a_{Sk} ser a razão entre duas variáveis aleatórias, este tende a seguir o modelo de distribuição normal quando o numerador e o denominador seguem este modelo. Os parâmetros da probabilidade P podem ser i , n ou nj , onde $\bar{N}$ é a média da população de fragmentos N_{Sk} e $\bar{M}$ a média da população de massas M_{Sk} na amostra S_k :

$$\bar{N} = m(N_{Sk}) = \sum_i P_i \quad (19)$$

$$\bar{M} = m(M_{Sk}) = \sum_i M_i \cdot P_i \quad (20)$$

Considerando $\bar{A}$ como a média da população de massas A_{Sk} do constituinte de interesse da amostra S_k , temos:

$$\bar{A} = m(A_{Sk}) = \sum_i A_i \cdot M_i \cdot P_i \quad (21)$$

Sendo $\bar{a}$ a seguinte razão:

$$\bar{a} = \frac{\bar{A}}{\bar{M}} = \frac{m(A_{Sk})}{m(M_{Sk})} \quad (22)$$

Definindo as variáveis auxiliares, temos:

$$x = \frac{M_{Sk} - \bar{M}}{\bar{M}} \quad (23)$$

Que pode ser rearranjada na forma:

$$x = (1 + x) \cdot \bar{M} \quad (24)$$

Sendo y o desvio padrão relativo da massa A_{Sk} do constituinte de interesse $\bar{a}$:

:

$$a_{Sk} = \frac{A_{Sk}}{M_{Sk}} = \frac{(1+y) \cdot \bar{A}}{(1+x) \cdot \bar{M}} = \frac{(1+y)}{(1+x)} \cdot \bar{a} = (1+z) \cdot \bar{a} \quad (25)$$

Dividindo ambos os lados por $\bar{a}$, obtemos:

$$1 + z = \frac{1+y}{1+x} \quad (26)$$

A dificuldade neste caso é o fato de $(1+x)$ ser uma variável aleatória, entretanto, assumindo condições de normalidade para a_{Sk} , conclui-se que x é muito pequeno em comparação a 1, e, na prática, isto ocorre na maior parte das vezes. Esse contexto sugere o desenvolvimento da razão como série de Maclaurin:

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + x^4 - \dots + x^n, \text{ para } |x| < 1 \quad (27)$$

$$1 + z = (1+y) \cdot (1 - x + x^2 - x^3 + x^4 - \dots) \quad (28)$$

$$z = (y - x) + (x^2 - xy) - (x^3 - x^2y) + \dots \quad (29)$$

Nesse caso o valor absoluto de z também é menor do que 1. Na última relação, o termo $(x^2 - xy)$ é muito menor que o termo $(y - x)$, da mesma forma que o termo $(x^3 - x^2y)$ é muito menor que o termo $(x^2 - xy)$. Gy (1967) demonstrou que a primeira aproximação $z_1 = (y - x)$ era suficiente para a maioria dos casos, com

exceção dos elementos-traço. Desta forma, por aproximação, podemos reescrever a equação 29 da seguinte forma:

$$[a_{sk}]_1 = (1 + z_1) \cdot \bar{a} = (1 + y - x) \bar{a} \quad (30)$$

Com base na aproximação utilizada por Gy, demonstrada novamente em 1975, obtêm-se as seguintes equações:

$$m[a_{sk}]_1 = \bar{a} = \frac{\sum_i a_i M_i P_i}{\sum_i M_i \cdot P_i} \quad (31)$$

$$m[SE]_1 = \frac{\bar{a} - a_L}{a_L} \quad (32)$$

$$s^2[a_{sk}]_1 = \frac{\sum_i (a_i - \bar{a})^2 \cdot M_i^2 \cdot P_i (1 - P_i)}{[\sum_i M_i \cdot P_i]^2} \quad (33)$$

$$s^2[SE]_1 = \frac{s^2[a_{sk}]_1}{a_L^2} \quad (34)$$

Para a amostragem ser correta, a probabilidade P para todas as unidades, incluindo fragmentos e grupos de fragmentos, deve permanecer constante:

- a) $P_i = P = \text{constante relacionada a } i$
- b) $P_n = P = \text{constante relacionada a } n$
- c) $P_{nj} = P = \text{constante relacionada a } nj$

Importante ressaltar que a equiprobabilidade real na amostragem existe somente quando cada fragmento é selecionado um a um de forma aleatória. Fazendo a transposição destas considerações, temos as seguintes equações:

$$m[a_{sk}]_1 = \frac{\sum_i a_i \cdot M_i}{\sum_i M_i} = a_L \quad (35)$$

$$s^2[a_{sk}]_1 = \frac{1-P}{P} \cdot \frac{\sum_i (a_i - a_L)^2 \cdot M_i^2}{[\sum_i M_i]^2} \quad (36)$$

$$s^2[SE]_1 = \frac{1-P}{P} \sum_i \left[\frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L^2} \right] \quad (37)$$

Desta forma, transpondo estas aproximações para o erro fundamental de amostragem, considerado próximo de zero quando os fragmentos são selecionados um a um:

$$s^2(FSE) = \frac{1-P}{P} \sum_i \left[\frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L^2} \right] = \frac{1-P}{P \cdot N_{Fi}} CH_L \quad (38)$$

Devido à dificuldade de se contar o número de fragmentos do lote, multiplica-se CH_L por $\overline{M}_i = M_L / N_{Fi}$, obtendo-se o fator constante de heterogeneidade constitucional (IH_L):

$$IH_L = \sum_i i \frac{(a_i - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_i^2}{M_L} \quad (39)$$

Assim, a seguinte importante relação é obtida:

$$s^2(FSE) = \frac{1-P}{P \cdot M_L} \cdot IH_L \quad (40)$$

Considerando a aproximação paramétrica, desenvolvida por Gy, que correlaciona o teor dos fragmentos com o tamanho e a densidade, pode-se rearranjar a equação (38) como o produto entre dois fatores X e Y (PITARD, 1993):

$$IH_L = X \cdot Y = \left[\frac{\sum \alpha v_{\alpha} \cdot M_{L\alpha}}{M_L} \right] \left[\sum \beta \rho_{\beta} \frac{(a_{\beta} - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_{L\beta}}{M_L} \right] \quad (41)$$

onde α representa a variação do teor dos fragmentos em função do tamanho, e β é a variação do teor em função da densidade. Conforme mencionado anteriormente, X é relativo à fração de tamanho α , enquanto Y é relativo à fração de densidade β .

Segundo Pitard (1993), o fator X é composto pela multiplicação de três fatores: fator forma (f), fator granulometria (g) e fator diâmetro (d_{95} ou simplesmente d). O fator Y é composto pela multiplicação de outros dois fatores: fator mineralogia (c) e fator liberação (l).

$$IH_L = c.l.f.g.d^3 \quad (42)$$

2.2.2.1 Fator forma (f)

Quando todos os fragmentos são considerados cubos perfeitos, o fator forma é igual a 1 (GY, 1967 apud CHIEREGATI; PITARD, 2012):

- a) $f = 0,1$ para minerais laminares (mica, biotita, sheelita, etc.);
- b) $f = 0,2$ para materiais moles e submetidos a tensões mecânicas, como pepitas de ouro;
- c) $f = 0,5$ para a maior parte dos minerais: carvão = 0,446; minério de ferro = 0,495 a 0,514; pirita = 0,470 e cassiterita = 0,530;
- d) $f = 0,523$ para fragmentos esféricos;
- e) $1 < f < 10$ para minerais aciculares (turmalina, asbestos, serpentina, etc.).

2.2.2.2 Fator granulometria (g)

A distribuição granulométrica de determinado minério não é homogênea. O fator granulometria leva em consideração essa variação dos tamanhos e vale 1 se o material estiver perfeitamente calibrado, isto é, quando não houver variação, fato impossível de ocorrer na prática:

- a) $g = 0,25$, para materiais não calibrados (produto de um britador);
- b) $g = 0,55$, para materiais calibrados (resultado do peneiramento entre duas malhas);
- c) $g = 0,75$, para materiais naturalmente calibrados (cereais e grãos, como feijão, soja, etc.).

2.2.2.3 Fator liberação (l)

O fator liberação está relacionado ao grau de liberação do mineral de interesse em relação ao mineral de ganga e vale 1 quando o mineral de interesse estiver completamente liberado. O fator liberação é calculado através das seguintes equações:

$$l = \frac{a_{max} - a_L}{1 - a_L} \quad (43)$$

$$l = \left(\frac{d_l}{d} \right)^x \quad (44)$$

onde a_L é o teor médio do lote e, por aproximação, admite-se que a_L não varie entre as frações granulométricas; a_{max} é o teor máximo dos fragmentos maiores; d é o diâmetro máximo dos fragmentos; d_l é o diâmetro de liberação; e x está relacionado às seções cristalográficas do material, sendo, normalmente igual a 0,5. Como é difícil estimar o fator liberação, com frequência atribuem-se valores conforme a heterogeneidade do material (GY, 1967 apud CHIEREGATI; PITARD, 2012):

- a) $l = 0,05$, quando o material é muito homogêneo;
- b) $l = 0,1$, quando o material é homogêneo;
- c) $l = 0,2$, quando o material é mediano;
- d) $l = 0,4$, quando o material é heterogêneo;
- e) $l = 0,8$, quando material é muito heterogêneo.

2.2.2.4 Fator mineralogia (c)

O fator mineralogia é definido pela equação:

$$c = \lambda_M \frac{(1-a_L)^2}{a_L} \frac{(1-a_L)^2}{a_L} + \lambda_g (1-a_L) \quad (45)$$

onde a_L é o teor do lote; λ_M , a densidade real do mineral de interesse; e λ_g , a densidade real do mineral de ganga.

2.2.3 Massa mínima de amostra

A massa mínima de amostra para representar os teores do lote pode ser calculada por meio da fórmula de Gy, uma vez calibrada pelo teste de heterogeneidade (*heterogeneity test*, ou HT), ou através dos fatores tabelados para diferentes tipos de minério. Normalmente, a massa do lote avaliado é muito maior que a da amostra, de modo que a equação pode ser simplificada da seguinte forma:

$$M_s = k \cdot \frac{d^\alpha}{s^2(FSE)} \quad (46)$$

Para a variância relativa, associada ao FSE, no caso do minério de alumínio de alto teor, recomenda-se adotar o valor máximo de 5%, enquanto para minerais de baixo teor, como o ouro, considera-se o valor máximo de 16% (PITARD, 1993). Dessa forma, aceitando-se determinada variância para o FSE, a massa mínima estimada será diretamente proporcional ao d_{95} do lote, ou seja, a abertura de malha por onde passam 95% do material.

Quando a amostra é representativa para a determinação de teor, não significa automaticamente que ela também é representativa para a determinação da distribuição granulométrica. Com base na fórmula de Gy (equação 19), foi proposta a seguinte adaptação (PITARD, 1993):

$$s^2(FSE) = \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) IH_L \quad (47)$$

$$IH_{Lx} = f \lambda \left(\frac{1}{a_{Lc}} - 2 \right) \cdot d_{Lc}^3 + g d^3 \quad (48)$$

onde M_L é a massa do lote que será amostrado; M_s , a massa da amostra extraída do lote; L_c , a classe de partículas de interesse; d_{Lc} , o diâmetro da classe de partículas de interesse; d , o tamanho máximo de fragmentos ou d_{95} ; e a_{Lc} , a proporção de partículas com diâmetro de interesse (L_c) em relação ao lote (equação 49).

$$a_{Lc} = \frac{M_{Lc}}{M_L} \quad (49)$$

onde M_{Lc} é a massa das partículas da classe de interesse L_c . A proporção de partículas de interesse pode ser estimada experimentalmente através da distribuição granulométrica do lote. Recomenda-se utilizar a massa mínima de amostra aquela obtida para a classe de partículas referentes ao d_{95} (proporção em torno de 0,05). Dessa forma, também se garante a representatividade das demais classes ou frações granulométricas.

2.2.4 Definição de heterogeneidade de distribuição

A heterogeneidade de distribuição (DH_L) considera as diferenças entre grupos de fragmentos, diferentemente da heterogeneidade de constituição, que considera fragmentos individuais.

Chamamos de h_n a contribuição de determinado grupo de fragmentos para a heterogeneidade de um lote L , onde a_n é o teor do constituinte de interesse no grupo de fragmentos (G_n); a_L é o teor do constituinte de interesse no lote; M_n é a massa do grupo de fragmentos; M_L é a massa total do lote; e N_G é o número total de grupos de fragmentos dentro do lote. Dessa forma, h_n pode ser representada pela Equação (50) (PITARD, 1993).

$$h_n = \frac{a_n - a_L}{a_L} \cdot \frac{M_n}{M_L} = N_G \cdot \left(\frac{a_n - a_L}{a_L} \right) \cdot \frac{M_n}{M_L} \quad (50)$$

A variância associada à heterogeneidade de distribuição (DH_L) será o somatório da variância (s^2) de cada grupo de fragmentos em relação ao teor do lote, conforme a Equação (51):

$$DH_L = s^2(h_n) = \frac{1}{N_G} \sum_n h_n^2 = N_G \sum_n \frac{(a_n - a_L)^2}{a_L^2} \cdot \frac{M_n^2}{M_L^2} \quad (51)$$

O quociente entre o número e os grupos de fragmentos é definido como fator de agrupamento Y :

$$Y = \frac{N_F}{N_G} \quad (52)$$

A heterogeneidade de distribuição natural DH_L é um fator que varia entre 1 e $1+Y$. Como aproximação, Pitard (1993) define Z como fator de segregação:

$$DH_L = \frac{1+Y.Z}{1+Y} \cdot CH_L = (1 + Y.Z) N_G \sum_i \frac{M_i^2 (a_i - a_L)^2}{a_L^2 \cdot M_L^2} \quad (53)$$

Desse modo, o somatório da contribuição da segregação de cada um dos grupos de fragmentos do lote passa a ser multiplicado pelo termo $(1+YZ)$, que expressa a influência dos fatores de segregação (Z) e agrupamento (Y).

Segundo a equação (25), a magnitude da heterogeneidade de distribuição (DH_L) é influenciada por três fatores:

- a) CH_L , heterogeneidade de constituição;
- b) Y , influenciada pelo número de incrementos que constitui a amostra;
- c) Z , influenciada pelos processos de homogeneização.

Apesar de a heterogeneidade de distribuição depender do produto de três fatores, DH_L não pode ser igual a zero pelo fato de que nenhum dos fatores pode ser igual a zero: CH_L é intrínseco ao material; Y será sempre maior ou igual a 1; e o fator de segregação Z será zero apenas se o material estiver perfeitamente homogeneizado, fato que não ocorre na prática.

2.2.5 Os erros de amostragem

De acordo com o matemático e filósofo René Descartes, problemas complexos devem ser divididos em componentes menores para que sejam solucionados de forma definitiva. Durante todo o processo de criação da teoria da amostragem, o doutor Pierre M. Gy nunca se desviou do método cartesiano. Segundo Gy, a heterogeneidade é a única fonte de todos os erros de amostragem. A classificação dos erros de amostragem proposta por Pierre Gy (1992) é apresentada a seguir. Os nomes dos erros foram traduzidos para o português e são apresentados nos itens que se seguem; entretanto, a notação foi mantida no inglês, segundo a revisão de Pitard (2009), apresentada na Conferência Mundial de Amostragem e Blendagem (*World Conference on Sampling and Blending*, WCSB), na Cidade do Cabo (Figura 1).

Figura 1 – Componentes do erro global de estimativa

Fonte: Elaborado pelo autor

2.2.5.1 Erro fundamental de amostragem (FSE)

O erro fundamental de amostragem (FSE) nunca pode ser igual a zero por ser gerado pela heterogeneidade intrínseca do minério. Através de processos de cominuição, que permitem maior liberação do constituinte de interesse, o FSE é minimizado devido à sua relação direta com o diâmetro das partículas, descrita pela fórmula de Gy:

$$s^2(\text{FSE}) = c \cdot f \cdot g \cdot l \cdot d^3 \cdot \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (54)$$

onde c , f , g e l são fatores definidos por Gy (GY, 1992 apud PITARD, 2009); d_{95} , o diâmetro pelo qual passam 95% em massa dos fragmentos; M_s , a massa da amostra; e M_L , a massa do lote.

O FSE atinge o menor valor quando a amostragem é realizada mediante a seleção de cada fragmento individualmente. A fórmula de Gy também permite o cálculo da massa mínima representativa de amostras para determinada variância relativa máxima admitida (PITARD, 2009).

2.2.5.2 Erro de segregação e agrupamento (GSE)

O erro de segregação e agrupamento (GSE) considera os grupos de fragmentos do lote em vez de fragmentos individuais. Dessa forma, como consequência da heterogeneidade de constituição, isto é, das diferenças entre tamanhos e densidades dos fragmentos, também ocorre a influência da força gravitacional.

Neste contexto, considera-se que cada incremento é composto por grupos aleatórios de fragmentos. Segundo Pitard (1993), existem três fatores responsáveis pelo GSE, que serão descritos a seguir, correlacionados pela Equação (55):

$$s_{GSE}^2 = Y \cdot Z \cdot s_{FSE}^2 \quad (55)$$

- a) fator de agrupamento Y , associado ao número de incrementos tomados para a composição da amostra. Esse fator se torna nulo quando todos os fragmentos integrantes da amostra são selecionados um a um. É impossível obter esse procedimento na rotina; entretanto, ele pode ser realizado na forma experimental para quantificar o FSE;
- b) fator de segregação Z , resultado da chamada “segregação transiente”, causada pela imperfeição nos processos de homogeneização das amostras;
- c) variância do FSE, que não pode ser anulada por fazer parte da constituição do material.

O GSE nunca será igual a zero, mas precisa ser estimado e gerenciado.

2.2.5.3 Erro de flutuação de heterogeneidade (HFE)

O erro de flutuação da heterogeneidade (HFE) é gerado pelas operações unitárias dentro do processo produtivo, como transporte, empilhamento e retomadas de minério, considerados lotes unidimensionais, descritos por um modelo contínuo e influenciados pelo espaço ou pelo tempo. O HFE é subdividido em três vetores: HFE₁ (flutuação de curto prazo); HFE₂ (flutuação de longo prazo); HFE₃ (flutuação periódica) e é estimado por estudos variográficos.

2.2.5.4 O erro de ponderação do incremento (IWE)

Cada incremento deve representar certa porção do lote. Assim, os incrementos devem ser proporcionais à massa do lote que representam. Segundo Pitard (2009), a massa do incremento é definida por:

$$M = \frac{W.R}{V} \quad (56)$$

onde W é a espessura constante do corte realizado pelo amostrador; V , a velocidade do cortador; e R , a vazão de fragmentos. Quando a amostragem sistemática tiver como base o fluxo constante de fragmentos sobre o transportador de correia, o IWE será nulo apenas quando a massa de cada incremento também for constante. Se o projeto do amostrador for ideal, podemos considerar W constante. A partir desse pré-requisito, para que a massa de cada incremento seja proporcional à porção que representa, a velocidade V deve ser proporcional ao fluxo R .

Devido ao investimento necessário – em torno de 3% do valor total de partida do projeto – e às dificuldades com a manutenção do sistema de amostragem, com V proporcional a R , Pitard (2015) afirma que se podem adotar intervalos constantes de tempo entre os incrementos caso a variação de massa seja inferior a 10%. Nessas condições, a influência da variância do IWE pode ser considerada desprezível.

2.2.5.5 Erro de delimitação do incremento (IDE)

Segundo a TOS, a amostragem de materiais fragmentados jamais deve ocorrer em lotes tridimensionais, como pilhas ou caçambas de caminhão. Considerado grande gerador de viés na amostragem, o IDE ocorre quando o processo não é probabilístico, isto é, quando os fragmentos não possuem as mesmas chances de fazer parte da amostra. Para efetivo controle de qualidade, a amostragem deve ser realizada somente em lotes zero-dimensionais ou unidimensionais (PITARD, 2015).

Para a amostragem manual, deve-se parar o transportador de correia (lote unidimensional) durante o transporte do material, a fim de obter a amostra. Nesse caso, dentro da área predeterminada sobre a correia (estimada de acordo com a massa mínima necessária para a granulometria), todo o material deve ser retirado, inclusive os finos, que devem ser raspados da correia (Figura 2).

Figura 2 – Amostragem manual em lote unidimensional

Fonte: Pitard (2015).

Normalmente, a amostragem manual em transportador de correia parado é utilizada como referência para a avaliação da existência de viés em amostradores automáticos.

Os amostradores automáticos utilizados na rotina também precisam ser dimensionados para lotes unidimensionais, para que se possam obter amostras representativas. Nesse caso, o corte deve ser realizado no fluxo cadente de fragmentos, de modo que todos tenham a mesma probabilidade de fazer parte da amostra. A fim de garantir a delimitação do incremento, a espessura do fluxo cortado pelo amostrador deve ser constante à medida que ele se movimenta (Figura 3). Para tanto, além de adequada para garantir a massa mínima de amostra, a velocidade do cortador deve ser constante (PITARD, 2015).

Figura 3 – Amostragem automática em lote unidimensional

Fonte: Pitard (2015).

Amostradores rotativos, utilizados para a amostragem de lote unidimensional, também devem possuir projeto apropriado, a fim de garantir a espessura do corte constante. Conforme apresentado na Figura 4 o cortador deve ser confeccionado em formato triangular para que o corte ocorra em todo o fluxo cadente de fragmentos de forma proporcional. Nesse caso, a abertura deve variar entre w e W proporcionalmente às circunferências c e C , referentes ao início e ao final do fluxo amostrado, conforme a Equação (57).

$$\frac{c}{C} = \frac{w}{W} \quad (57)$$

Figura 4 – Amostrador rotativo em lote unidimensional

Fonte: Pitard (2015).

2.2.5.5.1 Amostragem por canaletas

A certificação de recursos e reservas exige amostragem do material *in situ* na mina. Nesse caso, recomenda-se a perfuração com sonda diamantada em pontos predeterminados em malha adequada. A definição da distância entre os pontos de amostragem para minimizar a variância de estimativa é realizada por Geoestatística e não será detalhada neste estudo.

Uma boa prática recomendada é a amostragem de frentes de lavra por canaletas à medida que a lavra avança. O motivo é a atualização do modelo geológico para otimização do planejamento de curto prazo. Uma vez determinado o espaçamento entre as canaletas e seu diâmetro, deve-se garantir a correta delimitação da amostra (Figura 5). Na prática, a delimitação da área amostrada pode ser realizada com barbantes e auxílio de gabarito.

Figura 5 – Amostragem em canaleta

Fonte: Pitard (1993).

2.2.5.6 Erro de extração do incremento (IEE)

Outro grande gerador de viés na amostragem é o IEE. Segundo Pitard (2009), após a delimitação da amostra, a extração dos fragmentos será efetiva quando alguns critérios no projeto do sistema de amostragem forem respeitados:

- as facas do cortador devem ser retilíneas e perpendiculares ao movimento do cortador. A dimensão e o formato de ambas as arestas devem ser exatamente os mesmos;
- as facas devem possuir inclinação maior ou igual a 70° para propiciar o mesmo grau de dificuldade na captura e na perda do fragmento (Figura 6). De forma alguma deve haver acúmulo de fragmentos sobre as facas;
- a abertura X (Figura 6) entre as facas deve ser suficientemente grande para amostrar todo o fluxo cadente de fragmentos;
- a quantidade de material no compartimento de armazenamento do cortador de espessura Y não pode exceder um terço da capacidade do compartimento durante a amostragem, antes do descarregamento da

amostra. O motivo é a provável projeção de fragmentos para fora do cortador, que deveriam fazer parte da amostra.

Na Figura 6 está representado o projeto adequado para o cortador:

Figura 6 – Projeto ideal para o cortador

Fonte: Pitard (2015).

2.2.5.6.1 Abertura e velocidade crítica do cortador

Segundo Pitard (1993), a partir de uma série de experimentos realizados por Pierre Gy, alguns princípios relacionados à abertura do cortador devem ser respeitados a fim de eliminar o IEE. Considerando-se W a abertura do cortador, W_o a abertura crítica e d o diâmetro da maior partícula do lote:

- a) para $d \geq 3 \text{ mm}$: $W \geq W_o = 3d$;
- b) para $d < 3 \text{ mm}$: $W \geq W_o = 10 \text{ mm}$.

Durante a década de 1960, a Minemet, conceituada fabricante francesa de sistemas de amostragem, conduziu elaborados ensaios, que apresentaram a seguinte conclusão: caso a velocidade do cortador V_o não exceda 500 mm/s, não há geração de viés devido ao IEE. Segundo a ASTM (Standard D2234, seção 6.5), V_o deve ser igual a 457 mm/s. Segundo Pitard (1993), considerando-se u_o o fluxo médio de fragmentos do lote unidimensional L e M_i a massa média dos incrementos obtidos pelo amostrador, tem-se a seguinte relação:

$$M_i = u_o \cdot \frac{W}{V_c} \quad (58)$$

onde a abertura W é inversamente proporcional à velocidade do V_c do amostrador. Nesse caso, quando $W = W_o$, $V_c = V_o = 600$ mm/s.

Uma vez realizada a delimitação correta dos incrementos, deve-se garantir que cada fragmento selecionado realmente esteja contido na amostra, ou seja, não devem haver perdas nessa etapa (PITARD, 2015).

2.2.5.7 Erro de preparação do incremento (IPE)

Todas as operações que não envolvam seleção aleatória de fragmentos em um lote, em incrementos ou em uma amostra são denominadas “etapas de preparação” e incluem: cominuição, peneiramento, secagem, filtração de polpas e homogeneização. Nessas etapas, a massa do material não pode alterar-se.

Existem várias origens para o IPE, que incluem desde a falta de conhecimento dos operadores ou dos responsáveis pelo laboratório até mesmo sabotagem. Além do erro gerado devido à perda de material, existe a influência da contaminação do material durante as etapas de preparação. No caso da bauxita, especialmente quando está seca, grande quantidade de finos se acumula nos equipamentos utilizados na preparação. A fim de minimizar o problema, recomendam-se algumas ações que devem ser adotadas na rotina do laboratório físico (PITARD, 2015):

- a) reduzir ao mínimo a quantidade e a altura de descarga da amostra, inclusive nas etapas de divisões com uso de divisor Jones, quando se deve adicionar o material lentamente;
- b) evitar o excesso de ventiladores no laboratório físico;
- c) usar capas de proteção nos equipamentos enquanto não estão sendo utilizados;
- d) adotar rotinas de limpeza entre as operações e verificar se ocorre alteração nas massas;
- e) quando se empregam moinhos pulverizadores com “painéis”, recomenda-se usar vedação com borracha e sistema de travamento pneumático para evitar perda de amostra. Outra prática simples de ser adotada para evitar

perdas é borrifar solução de álcool etílico diluído em água (1:1) na amostra, antes do fechamento do recipiente;

- f) quando se processam materiais com diferentes litologias ou de diferentes frentes de lavra nos mesmos equipamentos, o cuidado com a limpeza entre os processos deve ser redobrado. Uma boa prática a ser adotada nesse caso é o processamento de algum material inerte entre as preparações. Por exemplo, no caso da bauxita, entre as preparações de diferentes litologias (nodular, laterita e variegada), deve-se processar argila ou seixo livre de contaminação;
- g) para minimizar a perda de finos durante a manipulação do material seco, pode-se não secar totalmente a amostra, isto é, trabalhar com o material um pouco mais úmido.

2.2.5.8 Erro de materialização do incremento (IME)

Trata-se da soma de IDE, IEE e IPE (PITARD, 1993).

$$IME = IDE + IEE + IPE \quad (59)$$

2.2.5.9 Erro de total de amostragem (TSE)

Trata-se da soma dos três vetores do HFE com o erro de materialização do incremento (IME) (Figura 7).

$$TSE = HFE + IME \quad (60)$$

Figura 7 – Erro de materialização do incremento

Fonte: Pitard (2015).

2.2.5.10 Erro analítico (AE) e erro global de estimativa (OEE)

O erro global de estimativa (OEE) é calculado através da soma do TSE com o erro analítico (AE).

$$OEE = TSE + AE \quad (61)$$

2.2.6 Variabilidade de pequena e larga escala

A variabilidade de pequena escala limita-se às dimensões da amostra, desde a obtenção do primeiro incremento, incluindo todas as etapas de preparação, até os ensaios analíticos, enquanto a variabilidade de larga escala abrange o processo, o depósito ou o lote como um todo. Um dos pontos fortes da TOS é o uso da lógica

cartesiana de divisão da variabilidade em componentes básicos que podem ser posteriormente analisados um a um (PITARD, 2009).

A variabilidade de pequena escala pode ser reduzida de quatro maneiras:

- a) otimização de protocolos de amostragem: exige o conhecimento sobre a heterogeneidade de pequena escala, como o efeito pepita, o erro fundamental de amostragem (FSE) e o erro de segregação e agrupamento (GSE);
- b) implementação do protocolo de amostragem na prática: nessa etapa, é necessário detectar todas as fontes geradoras dos componentes do erro de materialização do incremento (IME);
- c) preservação da integridade da amostra: devem-se eliminar todas as fontes de perda e contaminação durante as etapas de preparação dos incrementos (IPE);
- d) minimização dos erros analíticos: devem-se seguir boas práticas laboratoriais e técnicas analíticas adequadas.

O objetivo final da amostragem é a compreensão da variabilidade de larga escala para diversas finalidades: mapeamento de recursos naturais; quantificação de recursos naturais; compreensão das diferenças de qualidade planejada e executada; otimização de lavra e beneficiamento; garantia da qualidade do produto final; redução de multas contratuais; garantia de maior rentabilidade do negócio.

2.2.7 Definição de alumina disponível e sílica reativa

Diferentemente da alumina total, que contabiliza o percentual de alumínio-silicatos, a alumina disponível ou aproveitável corresponde apenas ao teor que se consegue recuperar nas refinarias de alumínio. O método analítico utilizado no trabalho foi a titulação com solução de zinco metálico dos íons aluminato, complexados com composto orgânico CDTA.

A sílica reativa é um alumino-silicato, parâmetro importante de controle na indústria do alumínio pelo fato de reagir com a soda cáustica na etapa de digestão alcalina. A consequência do alto teor de sílica reativa na bauxita (> 4%) é o aumento do consumo de soda, insumo responsável pelo segundo maior custo das refinarias de

alumínio. Os métodos analíticos mais utilizados são ICP e AA, a partir da mesma amostra digerida para a análise de alumina disponível.

2.3 NOÇÕES DE GEOESTATÍSTICA

O objetivo principal desta seção é expor as contribuições da Geoestatística às avaliações de lotes unidimensionais. A descrição e a caracterização das várias formas de heterogeneidade, influenciadas pelo espaço e pelo tempo, exigem o uso de funções contínuas. Dessa forma, como não existe maneira prática rotineira de observar a influência da heterogeneidade em relação ao tempo, procedimentos experimentais devem ser realizados utilizando-se números finitos de incrementos representativos do lote para a obtenção de resultados analíticos da variável de interesse.

Restritamente, quando consideramos o lote uma população estatística, na qual as heterogeneidades de constituição e distribuição são as únicas formas de heterogeneidade existentes, ignoramos outras formas de heterogeneidade associadas às flutuações não aleatórias do lote (GY, 1998). Os geoestatísticos desenvolveram ferramentas efetivas para quantificar essas flutuações em lotes tridimensionais. Hoje essa quantificação é possível graças a procedimentos de interpolação polinomial (*kriging*) e aos novos *softwares* existentes no mercado para a avaliação de recursos e reservas (BARBOSA, 2013). O *link* entre a Geoestatística e a TOS se dá durante a avaliação de lotes unidimensionais, particularmente durante o transporte do minério fragmentado (FRANÇOIS-BONGARÇON, 2004). O estudo cronológico e espacial para a quantificação da heterogeneidade de flutuação é denominado “variografia”, ferramenta que revela a variabilidade oculta pela continuidade do espaço e do tempo e que reflete o comportamento do processo (PITARD, 2015).

A forma mais natural de comparar dois resultados da variável – aleatória ou não – de um lote unidimensional (a_1 e a_2), separados pelo espaço ou pelo tempo j , é através da diferença entre eles (Figura 8).

Figura 8 – Comparação entre dois resultados da mesma variável

Fonte: Pitard (2015).

Consideremos agora seis incrementos selecionados sobre o transportador de correia, onde o intervalo de amostragem é igual a 10 minutos, que representa o menor espaço de tempo ($j = 1$).

Figura 9 – Representação dos incrementos sobre o lote unidimensional

Fonte: Pitard (2015).

Quando temos 6 amostras e $j = 1$, o número de pares N_u é dado por:

$$N_u - j = 6 - 1 = 5 \quad (62)$$

Quando temos 6 amostras e $j = 2$ (20 minutos), o número de pares N_u é dado por:

$$N_u - j = 6 - 2 = 4 \quad (63)$$

Dessa forma, com o variograma, o foco passa a ser a diferença média entre os vários pares de incrementos em relação ao espaço ou ao tempo. Entretanto, a diferença tende a zero conforme aumenta o valor de $[N_u - j]$. Por essa razão, define-se a diferença em termos quadráticos:

$$V(j) = \frac{1}{N_u - j} \sum_m [a_{m+j} - a_m]^2 \quad (64)$$

onde $V(j)$ é a medida de variância das diferenças dos valores da variável a entre os pontos separados pela distância j .

Nas Figuras 10, 11 e 12, pode-se observar a lógica de funcionamento do variograma de forma ilustrativa, onde as barras amarelas representam os incrementos, e as azuis, quais deles estão sendo comparados entre si. Por exemplo, para $j = 1$, a diferença de variância é avaliada entre os incrementos 1 e 2; 2 e 3, etc.

Figura 10 – Representação esquemática do variograma para $j = 1$

Fonte: Pitard (2015).

Figura 11 – Representação esquemática do variograma para $j = 2$

Fonte: Pitard (2015).

Figura 12 – Representação esquemática do variograma para $j = 3$

Fonte: Pitard (2015).

O termo $V(0)$ é chamado pelos geoestatísticos de “efeito pepita” ou “variância de flutuação estritamente aleatória”, que corresponde à distância zero entre as amostras. Na Equação (64), o efeito pepita seria o valor da função variograma $V(j)$ para $j = 0$. A ilustração de um variograma típico é apresentada na Figura 13.

Figura 13 – Variograma típico

Fonte: François-Bongarçon (2004).

2.3.1 Experimentos variográficos

Segundo Gy (1998), quando as massas dos incrementos amostrados em um lote unidimensional não apresentam variação entre si maior que 20%, podemos assumir, por aproximação, que o variograma dos teores t_q é o mesmo das heterogeneidades h_q . Uma vez obtidos os teores dos incrementos de forma cronológica, o variograma experimental é determinado através da equação (37):

$$v(j) = \frac{1}{2N} \sum_q (t_{q+j} - t_q)^2 \quad (65)$$

onde j é o intervalo de tempo entre dois incrementos; $v(j)$ é a função variograma para o intervalo de tempo j ; e t_q e t_{q+j} são respectivamente o teor do incremento q e o teor do incremento separado pelo tempo j . O número de pares de valores separados por j é representado por N .

Para simplificar o uso do variograma experimental, a variável j é dada pela razão entre o intervalo entre duas variáveis e o intervalo de tempo mínimo. Portanto, o limite inferior $j = 1$ é o intervalo de tempo básico.

Conforme descrito anteriormente, o ponto de intersecção do variograma com o eixo das ordenadas é chamado de “efeito pepita”, considerado como a soma da variância do erro fundamental (FSE), o erro de segregação e agrupamento (GSE),

erro de delimitação do incremento (IDE), o erro de extração do incremento (IEE), o erro de preparação do incremento (IPE) e o erro analítico (AE). Todos os erros gerados durante o processo de obtenção dos incrementos estão contidos no valor $v(0)$ do variograma (GY, 1998 apud CHIEREGATI, 2009).

A variância do erro de flutuação da heterogeneidade (HFE) pode ser estimada a partir de quatro funções auxiliares do variograma e por uma função de geração de erros, representadas por: $S(j)$, que é a integral simples do variograma; $w(j)$, que é o valor médio de $S(j)$; $S'(j)$, que é a integral dupla do variograma; e $w'(j)$, que é o valor médio de $S'(j)$.

$$S(j) = \int_0^j v(j')dj' \quad (66)$$

$$w(j) = \frac{1}{j}S(j) \quad (67)$$

$$S'(j) = \frac{1}{j} \int_0^j dj' \int_0^{j'} v(j'')dj'' \quad (68)$$

$$w'(j) = \frac{2S'(j)}{j^2} \quad (69)$$

Assim, a função $w(j)$ pode ser representada por:

$$w(j) = 2w\left(\frac{j}{2}\right) - w'(j) \quad (70)$$

O método recomendado por Pierre Gy (1998) para a resolução das funções auxiliares é o cálculo ponto a ponto, que permite solucionar integrais simples e duplas de um modo mais fácil e rápido. Assim, a área entre a curva do variograma e o eixo das abscissas resulta na integral de $v(j)$. Nesse caso, é razoável considerar essa área na forma de retângulos (GY, 1998 apud CHIEREGATI, 2009). Portanto, os valores de $S(j)$ e $S'(j)$ podem ser reescritos como:

$$S(j) = S(j-1) + \frac{1}{2}V(j-1) + \frac{1}{2}V(j) \quad (71)$$

$$S'(j) = S'(j - 1) + \frac{1}{2}S(j - 1) + \frac{1}{2}S(j) \quad (72)$$

Define-se a variância de HFE como:

$$s^2(HFE) = \frac{w(j)}{Q} \quad (73)$$

onde Q é o número total de incrementos amostrados no intervalo de tempo j .

2.4 A AMOSTRAGEM NO SETOR MINERAL

O objetivo desta seção é incentivar profissionais ou estudiosos do setor mineral que entram em contato com a TOS pela primeira vez a seguirem em frente com sua aplicação na prática, pois é muito comum, ao se depararem com a complexidade do assunto, que fiquem desencorajados e deixem a teoria de lado. Ao compreenderem que o programa de garantia e controle de qualidade (QAQC) não pode existir sem a aplicação dos princípios da TOS nem sem disciplina e investimentos em treinamentos para profissionais, como geólogos, técnicos, metalurgistas, engenheiros químicos, de minas, de produção, entre outros, poderão perceber que o assunto é simples e possível de ser aplicado nas rotinas operacionais. Conforme ilustrado na Figura 14, deve haver comprometimento com a melhoria contínua dos processos, com foco nas causas reais dos problemas, e não nos efeitos. Quando o foco ocorre nos efeitos, o mesmo problema pode se repetir continuamente.

Figura 14 – Comprometimento com a melhoria contínua para a detecção de problemas

Fonte: Pitard (2009).

Uma vez criada a cultura de melhoria contínua dos processos, Pitard (2009) recomenda a criação de um fluxograma para delimitar de forma clara como deve ocorrer o fluxo de informações dentro do empreendimento mineiro (Figura 15). O objetivo é medir os ganhos obtidos com as melhorias.

Figura 15 – Fluxograma típico de informações, sugerido para o setor mineral

Fonte: Pitard (2009).

Em resumo, podemos associar a base de sustentação do controle efetivo de qualidade ao seguinte tripé:

- gerenciamento proativo com ênfase nas causas dos problemas em vez de enfatizar os efeitos;
- comprometimento com uma boa amostragem e práticas laboratoriais, incluindo protocolos otimizados, análises de padrões certificados e programas interlaboratoriais;

- c) compreensão de todas as fontes geradoras de erro que contribuem para a variância do erro global de estimativa (OEE), e não apenas do monitoramento da variância total do processo.

O grande problema de todo tripé é que, se apenas um dos apoios falhar, todo o programa de garantia e controle da qualidade estará comprometido e, com ele, os benefícios da empresa.

2.4.1 Protocolo de amostragem

O conhecimento sobre a heterogeneidade de constituição e de distribuição do minério em estudo permite a seleção de protocolos de amostragem adequados para determinado constituinte de interesse. Dessa forma, o mesmo protocolo adequado para alumina disponível pode não ser adequado para sílica reativa, quando se trata do minério de alumínio. O protocolo é uma ferramenta que detalha cada etapa do processo de amostragem, demonstrando a influência do FSE de acordo com as massas e o diâmetro (d_{95}) dos fragmentos (Tabela 3).

Tabela 3 – Protocolo típico de amostragem

Etapas	M_L (g)	M_s (g)	D (cm)	S (FSE) %
1	M ₁	M ₁ /2	d ₁	S(FSE)1
2	M ₁ /2	M ₁ /2	d ₂	0,00
3	M ₁ /2	M ₁ /4	d ₂	S(FSE)3
4	M ₁ /4	M ₁ /4	d ₃	0,00
5	M ₁ /4	M ₁ /6	d ₃	S(FSE)5
Desvio-padrão relativo total				S(FSE)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode observar, a variância do FSE está presente apenas nas etapas onde há redução de massa, seja na amostragem primária do lote, seja nas etapas de divisão. As etapas 2 e 4 correspondem a etapas de cominuição, ou redução de tamanho.

2.4.2 Equipamentos de amostragem

2.4.2.1 Amostradores de movimento linear, perpendicular à direção do fluxo

Esses amostradores possuem acionamento por corrente, pistão pneumático, pistão hidráulico, rosca sem fim ou por correia, de modo que cada opção possui algum inconveniente: acúmulo de poeira sobre os componentes mecânicos (corrente; rosca sem fim); dificuldade para assegurar a velocidade constante do cortador (pistões); necessidade de ar comprimido limpo e seco (pneumático) (CHAVES; LIMA, 2012). Esses amostradores, também conhecidos como “lineares” ou “vai-e-vem”, instalados na descarga de transportadores de correia, realizam a amostragem através de corte transversal na direção perpendicular à do fluxo cadente de fragmentos. Consistem basicamente em uma caixa de acionamento e um cortador.

Na Figura 16 podemos observar um amostrador de movimento linear, perpendicular à direção do fluxo, que pode ser considerado projeto ideal para amostragem probabilística (PITARD, 2015).

Figura 16 – Típico amostrador automático linear

Fonte: Pitard (2015).

2.4.2.2 Amostradores de movimento linear na mesma direção do fluxo

Existem basicamente dois modelos de equipamentos de amostragem com essa característica:

- a) amostrador de balancim: quando acionado, realiza o corte de forma linear na mesma direção do fluxo, recebe o incremento e sobe até alcançar o ponto de descarga onde é virado, descarregando o incremento na caixa de recepção (Figura 17). O cortador retorna à posição original para obter o próximo incremento, mas permanece virado até pouco antes da amostragem, a fim de evitar contaminação com a poeira e a umidade. A capacidade do cortador é uma limitação desse tipo de equipamento, que é utilizado somente na indústria do carvão mineral (CHAVES; LIMA, 2012);

Figura 17 – Amostrador de balancim

Fonte: Chaves; Lima (2012).

- b) amostrador de correia furada: esse tipo de amostrador desvia todo o fluxo que se desloca sobre o transportador de correia, exceto a pequena porção que constitui o incremento e é selecionada através de um buraco na correia.

Figura 18 – Amostrador de correia furada

Fonte: Chaves; Lima (2012).

2.4.2.3 Amostradores de movimento circular tipo *vezin*

Em geral esses amostradores são utilizados como amostradores secundários, compostos de carcaça integrada à câmara de captura dos incrementos, normalmente confeccionada em aço carbono. A Figura 19 apresenta um amostrador tipo *vezin*, com projeto ideal para amostragem probabilística (PITARD, 2015).

Figura 19 – Típico amostrador *vezin*

Fonte: Pitard (2015).

O amostrador rotativo pode ser utilizado para sólidos granulados de até 15 mm; entretanto, é muito mais utilizado para polpas. Existe um tipo de divisor rotativo em que o cilindro é dividido em setores entre os quais o material amostrado se divide ao acaso, de modo que apenas um desses setores tem comunicação com o conduto da amostra (Figura 20). Os demais retornam o material ao fluxo principal (CHAVES; LIMA, 2012). Esses segmentos divisores sofrem desgaste ao longo do tempo; porém, quando o projeto do amostrador está correto, o desgaste ocorre de forma homogênea, não comprometendo o incremento no que diz respeito aos erros de delimitação e de extração do incremento.

Figura 20– Amostrador rotativo

Fonte: Chaves; Lima (2012).

2.4.2.4 Amostradores de tubos

Esses amostradores são de tipo estático para polpa, muitas vezes utilizados devido ao menor investimento inicial, em comparação com os amostradores móveis. De forma geral, não são recomendados pela TOS em razão da influência da variância associada ao IME. Além disso, ficam imersos na polpa e, portanto, estão sujeitos à rápida erosão, o que causa a interrupção da produção para troca ou reparo. Normalmente, a instalação ocorre em tubulação vertical no fluxo ascendente para que o tubo sempre fique cheio e evite segregação (CHAVES; LIMA, 2012).

2.4.2.5 Amostradores *cross belt*

O amostrador *cross belt* é um equipamento utilizado para amostragem sobre transportadores de correia, em geral quando o amostrador não foi contemplado no projeto inicial da usina. Trata-se basicamente de um pêndulo com um cortador na extremidade, que varre a correia quando acionado, despejando o incremento em

recipiente lateral. Na Figura 21, vê-se a analogia com uma vassoura para melhor compreensão do princípio de funcionamento do equipamento. No entanto, os equipamentos disponíveis no mercado têm caçamba metálica.

Figura 21 – Amostrador *cross belt*

Fonte: Chaves; Lima (2012).

O grande problema desse tipo de equipamento é o fato de que a correia apoiada nos roletes não tem perfil de arco de círculo e faz com que fragmentos finos, que deveriam fazer parte do incremento, permaneçam sobre a correia, comprometendo a seleção probabilística. Hoje se usam roletes em catenária no local onde está instalado o amostrador, a fim de minimizar a perda de finos.

2.4.2.6 Torres de amostragem

As torres de amostragem requerem investimentos muito maiores e devem ser contempladas no projeto do empreendimento mineiro antes do início das operações. Se corretamente dimensionadas, obedecem aos princípios da TOS, garantindo a massa mínima representativa da amostra primária de acordo com a heterogeneidade constitucional do material, muitas vezes da ordem de toneladas. Após a seleção da amostra primária, esta é estocada em silo para subsequente etapa de cominuição e divisão. Em geral, nesse processo são utilizados amostradores de movimento linear, perpendiculares ao fluxo cadente dos fragmentos.

2.4.2.7 Recomendações para o projeto correto de amostradores automáticos

A Figura 22 (Chieregati; Pitard, 2018) ilustra algumas recomendações para o projeto de amostradores automáticos.

Figura 22 – Recomendações para o projeto de amostradores

Fonte: Chieregati; Pitard (2018).

2.4.3 Técnicas de divisão de amostras

As etapas de divisão de amostras sofrem influência da variância associada ao FSE e ao GSE, além do erro de preparação do incremento (IPE). Assim, sempre existirá alguma variância nessas etapas, que não poderá ser eliminada. Entretanto, alguns cuidados devem ser levados em consideração para essa variância associada ao FSE e ao GSE:

- a) FSE: garantir a massa mínima representativa das novas subamostras, geradas após cada divisão, além da cominuição suficiente dos fragmentos antes da divisão;
- b) GSE: usar métodos que gerem o maior número possível de incrementos para a formação das subamostras, minimizando o fator de agrupamento Y e, conseqüentemente, a influência do GSE.

O erro fundamental de amostragem (FSE) está associado apenas às etapas de redução de massa. Por esse motivo, alguns critérios devem ser levados em

consideração, como a massa mínima de amostra, que precisa ser respeitada para garantir sua representatividade após as etapas de divisão.

Uma vez definida a massa mínima de amostra adequada para determinado FSE máximo aceitável, deve-se levar em consideração o número de incrementos que constitui cada amostra obtida após a divisão, para que o erro de segregação e agrupamento (GSE) seja minimizado. De acordo com a revisão bibliográfica sobre a *heterogeneidade de distribuição*, quanto maior o número de incrementos formado por uma amostra, menor o GSE.

O método de divisão adotado deve ser apropriado para atender, ao mesmo tempo, os conceitos da TOS descritos e a rotina no laboratório físico. Os métodos mais utilizados são o divisor Jones, divisores rotativos e métodos de divisão por pilhas. Os métodos de divisão por pilhas sofrem maior influência do GSE devido ao menor número de incrementos na constituição das novas subamostras e, conseqüentemente, possuem maior desvio-padrão. Entretanto, existem condições operacionais em que os métodos de divisão por pilhas precisam ser empregados. Por exemplo, quando a massa do lote original excede a capacidade dos recipientes laterais do divisor Jones ou a capacidade das canecas do divisor rotativo. Outro fator limitante pode ser o *top size* do material maior que a abertura das calhas do Jones. Recomendam-se, ainda, ensaios experimentais para avaliar a precisão do método de divisão adotado, conforme o realizado por Allen (1970) e apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Desvios-padrão relativos para diferentes métodos de divisão

Método de Divisão	Desvio padrão (%)
Pilha cônica	6,81
Amostragem com pá	5,14
Divisor Jones	1,01
Pilha Alongada	2,09
Divisor Rotativo	0,125

A seguir serão descritos os principais métodos de redução das amostras empregados no setor mineral.

2.4.3.1 Pilha cônica

A divisão por pilha cônica é um método normatizado pela ASTM e consiste na formação de pilhas normalmente sobre lonas, homogeneizadas por duas pessoas ao

mesmo tempo, que movimentam as extremidades da lona. Após a homogeneização, com o auxílio de um aparato em forma de cruz, centralizado no meio da pilha, subdivide-se o material em quatro partes, operação também conhecida como “quarteamento”. Dessa forma, duas partes opostas constituem a primeira subamostra, e as duas remanescentes, a segunda subamostra (Figura 23).

Figura 23 – Método de divisão por pilha cônica

Esse método de divisão não é indicado devido ao baixo número de incrementos, à facilidade de erro operacional para a formação de cada subamostra e à influência do GSE, que é maior quando comparado a outros métodos de divisão com número maior de incrementos.

2.4.3.2 Pilha alongada

O método de pilha alongada é bastante utilizado no setor mineral quando se trata de um lote inicial grande (normalmente acima de 100 kg) que precisa ser dividido. O motivo é a dificuldade de homogeneização e a inadequação de equipamentos de divisão para essa quantidade de minério. Na prática, o material é disposto sobre mesa ou chão, seguindo um único eixo retilíneo no sentido de ida e volta, semelhante ao método de empilhamento tipo Chevron (Figura 24) (CHAVES; LIMA, 2012).

Figura 24 – Método de pilha alongada

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4.3.3 Método de divisão por divisor tipo Jones

Dentre todos os métodos, o de divisão por Jones é o mais utilizado no setor mineral em escala de laboratório devido à praticidade e à eficiência e emprega equipamento constituído de números pares de calhas, com largura suficiente para passagem dos fragmentos submetidos à divisão. Quanto maior o número de calhas, maior o número de incrementos na formação de cada uma das duas subamostras geradas (Figura 25) (PITARD, 1993).

Figura 25 – Método por divisor tipo Jones

Fonte: Pitard (1993).

2.4.3.4 Método de divisão por divisor tipo carrossel

Segundo Allen (1970), a divisão por carrossel é o melhor método para divisão de amostras, pois, além de estar alinhado com a TOS, permite a obtenção de grande número de incrementos para a formação de cada uma das duas subamostras (Figura 26), minimizando o GSE.

Figura 26 – Método de divisão por carrossel

Fonte: Elaborada pelo autor.

O número de incrementos para cada subamostra no exemplo da Figura 26 é igual a oito para cada volta do carrossel, se considerarmos que a subamostra é formada por oito canecas (duas diametralmente opostas). Isso significa que, dependendo da quantidade de amostra e da velocidade de rotação, o número de incrementos é multiplicado pelo número de voltas do carrossel. A experiência com o uso desse tipo de equipamento para a divisão de minério de alumínio mostra que dois fatores devem ser levados em consideração, caso contrário, a influência do IDE e do IEE acaba prevalecendo sobre o ganho obtido com a minimização do GSE:

- a) umidade do minério: recomenda-se a secagem do minério antes da divisão para minimizar perdas e a contaminação do material;

- b) tipo de alimentação: após secagem do material, deve-se utilizar calha vibratória para garantir o fluxo cadente contínuo e linear sobre os compartimentos do divisor para uma seleção probabilística.

Em alguns casos, a alimentação pode ser feita por transportador de correia, mais apropriado para material úmido. O motivo é o tempo demandado para a secagem do material. Muitas vezes, o laboratório físico faz a opção de não incluir a etapa devido à necessidade de velocidade de liberação de resultados aos clientes internos e externos. Entretanto, vale ressaltar que, nesse caso, a precisão do equipamento pode ser comprometida.

2.4.4 Normas internacionais de amostragem para minério de alumínio

Existem normas internacionais de amostragem para minério de alumínio que descrevem procedimentos experimentais para a certificação de qualidade, desde a obtenção das amostras até as etapas de preparação, a saber:

- a) determinação da precisão do sistema de amostragem: ISO 10277:1995 (2003);
- b) estimativa da heterogeneidade de constituição: ISO 6138:1991 (2004);
- c) estimativa da heterogeneidade de distribuição: ISO 6139:1993 (2004);
- d) medição de umidade: ISO 9033:1989 (1989);
- e) preparação de amostras: ISO 6140:1991 (2001);
- f) determinação da acurácia do sistema de amostragem: ISO 10226:1991 (1991).

Todos os documentos mencionados acima são incompletos, baseados somente na Estatística clássica, e não consideram, ou consideram parcialmente, os conceitos da TOS e da Geoestatística. Nas próximas seções, serão apresentadas com mais detalhes as normas internacionais de amostragem para minério de alumínio.

2.4.4.1 Avaliação da heterogeneidade de constituição

A norma internacional ISO 6138:1991 (2004) especifica um procedimento experimental para a determinação da heterogeneidade de constituição do minério de

alumínio, com o objetivo de estimar a massa mínima de amostra representativa. A heterogeneidade de constituição é estimada através do estudo de cinco grupos de fragmentos com diferentes distribuições granulométricas. O procedimento é descrito a seguir:

- a) peneiramento com conjunto de dez peneiras de aberturas decrescentes, de forma que 95% do material fique nelas retido. O material passante na peneira mais fina (5%) deve ser descartado;
- b) pesagem do material retido em cada uma das dez peneiras, separadamente;
- c) combinação do material retido a cada duas peneiras adjacentes, constituindo os cinco grupos de material avaliados;
- d) a partir de cada um dos cinco grupos de material, seleção de dez alíquotas de massas aproximadamente iguais, constituindo o total de 50 alíquotas;
- e) pulverização de cada uma das 50 alíquotas para ensaios analíticos de alumina disponível (%);
- f) a partir dos resultados analíticos, cálculo do coeficiente de variação de cada grupo de dez alíquotas:

$$C_v = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{n \sum (x_i - \bar{x})^2}{9}} \quad (74)$$

onde x_i é o teor analisado em percentual de uma alíquota do grupo i ; $\bar{x}$ é a média dos dez resultados, razão pela qual o número de graus de liberdade é igual a 9; e n é o número de partículas de cada um dos cinco grupos de amostras avaliados.

A Tabela 5 apresenta um exemplo de resultados, obtidos a partir do procedimento experimental descrito, com base em dados fornecidos pela norma para estimativa da heterogeneidade de constituição.

Tabela 5 – Resultados de alumina disponível (%), apresentados na ISO 6138:1991

Alíquota	+ 9,50 mm	+6,70 mm	+5,60 mm	+4,75 mm	+3,35 mm
1	54,84	55,65	55,43	55,48	54,41
2	57,69	56,16	55,97	55,35	54,30
3	56,17	53,61	55,48	55,42	54,72
4	56,22	54,23	56,59	55,19	54,88
5	53,47	55,54	56,10	55,67	54,45
6	52,04	54,53	55,45	55,32	54,79
7	52,89	55,71	55,76	55,33	54,92
8	56,28	54,06	55,54	55,18	54,75
9	55,22	53,97	55,76	55,13	55,02
10	53,35	54,33	56,34	55,70	54,82
Média	54,82	54,78	55,84	55,38	54,71
Desvio Padrão	1,818	0,895	0,401	0,195	0,239
Massa da amostra (g)	16,00	38,10	43,70	41,10	51,10
Número de partículas	14,00	97,00	190,00	293,00	1038,00
CV (%)	12,41	16,09	9,90	6,03	14,07

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considera-se a variância associada à heterogeneidade de constituição a maior entre os cinco grupos de fragmentos avaliados. No caso do exemplo fornecido pela norma supracitada, o resultado foi o desvio-padrão relativo igual a 16,09%.

A estimativa da massa mínima de amostra (m_G), descrita na norma ISO 6140:1991 (2001), é feita através da equação:

$$m_G = \left(\frac{c_v}{\sigma_s}\right)^2 \delta g D^3 10^{-6} \quad (75)$$

onde σ_s é o desvio-padrão máximo que se deseja aceitar; δ é a densidade aparente do material; e g é um fator relacionado à faixa granulométrica do material, dado pela Tabela 6.

Tabela 6 – Fatores de granulometria

Faixa granulométrica	Valor de g
D/D' > 4	0,25
4 ≥ D/D' ≥ 2	0,50
D/D' < 2	0,75
D/D' = 1	1,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

onde D é o diâmetro *top size* dos fragmentos do lote e D' é a abertura da peneira que retém 95% do material em estudo.

2.4.4.2 Avaliação da heterogeneidade de distribuição

A norma ISO 6139:1993 (2004) descreve um procedimento experimental para a estimativa da heterogeneidade de distribuição:

- a) cálculo da massa mínima de amostra com base na norma ISO 6140:1991 (2001);
- b) amostragem de 60 incrementos a partir de um lote de material, respeitando-se a massa mínima representativa das amostras;
- c) preparação e análise química de cada incremento separadamente.

A variância total σ_s^2 é dada pela equação:

$$\sigma_s^2 = \sigma_{QE1}^2 + \sigma_{QE2}^2 \quad (76)$$

onde σ_{QE1}^2 é a variância de flutuação da qualidade de curto prazo, e σ_{QE2}^2 , a de longo prazo. Em termos de variância de constituição e distribuição, a equação é reescrita na forma:

$$\sigma_s^2 = \frac{V_c}{nm_l} + \frac{V_D}{n} \quad (77)$$

onde V_c é a variância de constituição; V_D , a variância de distribuição; n , o número de incrementos; e m_l , a massa de cada incremento. A variância associada à preparação das amostras (V_e) é dada pela equação:

$$V_e = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (78)$$

onde x_i é o resultado analítico do incremento i ; $\bar{x}$, a média dos resultados analíticos de todos os incrementos; e n , o número de incrementos.

Para obter a variância somente da amostragem (V_l), deve-se subtrair a variância de preparação e do erro analítico (V_{PM}).

$$V_l = V_{PM} - V_e \quad (79)$$

Dessa forma, a variância estimada da amostragem é dada por:

$$\sigma_s^2 = \frac{V_l}{n} \quad (80)$$

Assim, segundo a norma, através da Equação (80) é possível calcular o número de incrementos (n) necessários para uma variância máxima σ_s , aceita conforme o controle de qualidade da operação. Como exemplo, foram fornecidos pela norma dados experimentais para o cálculo do número de incrementos (Apêndice A).

Os resultados de alumina disponível, fornecidos pela norma, foram obtidos a partir de incrementos amostrados de um lote em intervalos de cem toneladas. Consideraram-se os erros analítico e de preparação das amostras (V_{PM}) iguais a 0,2% absoluto de alumina disponível. Inserindo-se os resultados experimentais na equação (78), obtém-se $V_e = 0,388$. Assim, $V_{PM} = (0,2)^2 = 0,04$. Substituindo os valores na equação (79), tem-se:

$$V_l = V_e - V_{PM} = 0,388 - 0,04 = 0,348 \quad (81)$$

Desse modo, para um desvio padrão máximo aceitável na amostragem, por exemplo de 0,1 de alumina disponível, o número de incrementos n necessários é calculado por meio da equação (80). No exemplo fornecido pela norma, são necessários ao menos 35 incrementos.

$$n = \frac{V_l}{\sigma_s^2} = \frac{0,348}{(0,1)^2} = 35 \quad (82)$$

2.4.4.3 Método para verificar a precisão da amostragem

A norma ISO 10277:1995 (2003) especifica procedimentos experimentais para verificar a precisão de amostradores automáticos de minério de alumínio, expressa em desvio-padrão. A determinação da precisão é realizada em duplicatas a partir do lote avaliado, de modo que a preparação das amostras, assim como as análises químicas, também é realizada em duplicatas, para que se possam avaliar esses parâmetros (Figura 27).

Figura 27 – Esquema do teste de precisão

Fonte: ISO 10277:1995.

A primeira divisão avalia a precisão do amostrador automático através de dois cortes consecutivos, constituindo as amostras A e B . O método de preparação das amostras é avaliado na constituição das amostras A_1 ; A_2 e B_1 ; B_2 . Por fim, o método analítico é avaliado através das análises das oito amostras x_{ij1} ; x_{ij2} . Desse modo, o desvio-padrão absoluto é calculado como segue:

a) cálculo da média dos limites para cada par x_{ij1} ; x_{ij2} :

$$\bar{x}_{ij} = \frac{1}{2}(x_{ij1} + x_{ij2}) \quad (83)$$

$$R_1 = |x_{ij1} - x_{ij2}| \quad (84)$$

onde $i = 1$ e 2 , para as amostras A e B , respectivamente, e $j = 1$ e 2 , para as amostras A_1 ; B_1 e A_2 ; B_2 , respectivamente;

b) cálculo da média e do *range* para cada par de amostras A_{ij} e B_{ij} :

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{2}(\bar{x}_{i1} + \bar{x}_{i2}) \quad (85)$$

$$R_2 = |\bar{x}_{i1} - \bar{x}_{i2}| \quad (86)$$

c) cálculo da média e do *range* para cada par de amostras A e B :

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{2}(\bar{x}_1 + \bar{x}_2) \quad (87)$$

$$R_3 = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \quad (88)$$

d) cálculo da média geral e da média dos *limites* ($\bar{R}_1, \bar{R}_2$ e $\bar{R}_3$):

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{k} \sum \bar{\bar{x}} \quad (89)$$

$$\bar{R}_1 = \frac{1}{4k} \sum R_1 \quad (90)$$

$$\bar{R}_2 = \frac{1}{2k} \sum R_2 \quad (91)$$

$$\bar{R}_3 = \frac{1}{k} \sum R_3 \quad (92)$$

onde k é o número de lotes. Em seguida, calculam-se os limites da carta de controle para as médias:

$$\bar{\bar{x}} \pm A_2 \bar{R}_1, \bar{\bar{x}} \pm A_2 \bar{R}_2, \bar{\bar{x}} \pm A_2 \bar{R}_3 \quad (93)$$

O limite superior da carta de controle do *range* é calculado da seguinte forma:

$$D_4 \bar{R}_1, D_4 \bar{R}_2, D_4 \bar{R}_3 \quad (94)$$

onde $A_2 = 1,880$ e $D_4 = 3,267$ para um par de medidas, segundo a ISO 10277:1995 (2003).

Dessa forma, utilizando-se os *limites* é possível calcular a variância do método analítico (σ_M^2), da preparação (σ_P^2) e da amostragem (σ_S^2):

$$\sigma_M^2 = \left(\frac{\bar{R}_1}{d_2} \right)^2 \quad (95)$$

$$\sigma_P^2 = \left(\frac{\bar{R}_2}{d_2} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{R}_1}{d_2} \right)^2 \quad (96)$$

$$\sigma_S^2 = \left(\frac{\bar{R}_3}{d_2} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{R}_2}{d_2} \right)^2 \quad (97)$$

onde $1/d_2 = 0,886$ para um par de medidas.

Considerando-se, como exemplo, os resultados de alumina disponível (%), fornecidos pela norma, os resultados são apresentados nas figuras a seguir:

Figura 28 – Cartas de controle para as médias $\bar{\bar{x}}$, $\bar{\bar{x}}$ e $\bar{\bar{x}}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 – Cartas de controle para *ranges* R_1 , R_2 e R_3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando todos os valores de R_1 , R_2 e R_3 estão dentro do limite de controle, significa que o amostrador automático, a preparação das amostras e o método analítico estão adequados. Caso contrário, como ocorre no exemplo, o processo precisa ser investigado para que se encontrem as causas “não comuns”. Por outro lado, quando grande quantidade de valores de $\bar{x}$ ou $\bar{\bar{x}}$ estão fora dos limites de controle, como ocorre no exemplo, significa que o desvio-padrão associado à preparação de amostras e ao método analítico está sob controle. Quando isso não ocorre, significa que o desvio-padrão do amostrador automático é menor que o desvio-padrão dos ensaios analíticos e da preparação. Assim, o desvio-padrão da variação do lote analisado fica indetectável, impossibilitando o estudo. No caso de $\bar{\bar{x}}$, todos os resultados devem estar dentro dos limites de controle para que a precisão do amostrador seja satisfatória.

2.4.4.4 Medição de umidade

A norma ISO 9033:1989 (1989) especifica um método para medir a umidade do minério de alumínio através de secagem em estufa de circulação forçada a $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, calculando-se a perda de massa em balança analítica, com precisão de 0,01%.

Existem duas possibilidades para a preparação das amostras antes de medir a umidade:

- a) preparação e análise química de cada incremento de forma separada;
- b) combinação de todos os incrementos para a composição de amostra única para a medição de umidade.

Segundo a norma, quando a estufa não possui capacidade suficiente para a secagem de toda a amostra, esta pode ser dividida em várias partes, desde que nenhuma delas tenham menos de 1 kg em cada bandeja. Para evitar grandes porções de amostras, o ideal é a secagem individual de cada incremento amostrado. Quando os incrementos são avaliados individualmente, apenas um ensaio é necessário. Quando há a combinação em uma amostra única, esta deverá ser dividida para que se obtenham duas subamostras para a medida da umidade em duplicata.

A primeira etapa da medição da umidade consiste na pesagem do material úmido e na transferência para bandejas onde deve ser acomodado, respeitando-se a espessura de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros da medição de umidade

Diâmetro Nominal (mm)	Espessura (mm)	Massa mínima (kg)	Diferença máxima entre uma medida de umidade e a medida subsequente (g)	Acurácia da pesagem (g)	Tempo mínimo de secagem (h)
63,0	70	110	110	10	16
45,0	50	40	40	4	12
31,5	35	14	14	1	8
22,4	25	5	5	0,5	6
16,0	20	2	2	0,2	4
11,2	13	1	1	0,1	4

Fonte: ISO 9033:1989.

A distribuição do material nas bandejas dentro da estufa para secagem a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ deve ocorrer durante o tempo mínimo detalhado na tabela 7. A pesagem do material seco deve ser realizada imediatamente após a abertura da estufa. Em seguida, o material seco deve retornar para a estufa para secagem por mais duas horas. Após o tempo de secagem adicional, o material deve ser pesado novamente. A diferença entre as massas da primeira e da segunda pesagem de cada amostra

deve respeitar os critérios da tabela 7, caso contrário, deve ser submetida a uma terceira secagem com duas horas de duração.

O cálculo da umidade é realizado através da seguinte equação:

$$w_i = \frac{(m_1 + m_2 - m_3)}{(m_1 - m_4)} 100 \quad (98)$$

onde w_i é a umidade da amostra em percentual de massa; m_1 é a massa inicial da amostra (kg); m_2 , a massa da bandeja (kg); m_3 , a massa seca da amostra somada à massa da bandeja; e m_4 , a massa seca da bandeja vazia.

Considerando-se a medição de umidade em cada incremento individual, a umidade total do lote é calculada através da seguinte equação:

$$w = \frac{\sum_{i=1}^k u_i w_i}{\sum_{i=1}^k u_i} \quad (99)$$

onde w é a umidade em percentual do lote; k é o número de incrementos; u_i é a massa em toneladas do incremento i ; e w_i , a umidade em percentual do incremento i .

Caso a medição da umidade tenha sido realizada através da composição de uma amostra única, a diferença entre os resultados de umidade da duplicata não pode ser maior que 0,3% absoluto. A umidade do lote é calculada por meio da seguinte equação:

$$w = \frac{w_{i1} + w_{i2}}{2} \quad (100)$$

onde w_{i1} e w_{i2} são as umidades em percentual de massa das porções 1 e 2, respectivamente.

2.4.4.5 Preparação de amostras

A norma ISO 6140:1991 (2001) descreve as etapas de preparação de amostras que incluem cominuição, homogeneização e divisão. Essas etapas podem ou não ser precedidas de secagem. Como regra geral, a cominuição deve preceder a

divisão, exceto em situações em que não isso é possível, quando a massa da amostra é muito grande.

A norma explica que a etapa de secagem é importante para garantir que não ocorram perdas nem contaminação das amostras, e que o material não pode ser submetido a temperatura superior a 105 °C. Quando a finalidade da preparação da amostra é a medição da umidade, materiais com diâmetro nominal acima de 22,4 mm não podem sofrer divisão, ou seja, todo o material deve ser secado na estufa.

A etapa de cominuição não é permitida quando a finalidade da preparação é a análise granulométrica ou a avaliação da densidade aparente. Os equipamentos utilizados para minério de alumínio, descritos na ISO 6140:1991 (2001), são o britador de mandíbulas, o britador de rolos, o moinho de discos e o moinho do tipo martelo. Devem ser fabricados com material resistente, principalmente onde existe o contato com o minério, a fim de evitar contaminação. Por fim, os equipamentos devem ser limpos entre uma preparação e outra.

Segundo a norma, deve-se realizar a homogeneização do material antes da etapa de divisão, principalmente quando ele provier de diferentes origens. Entretanto, caso o método de homogeneização escolhido não seja apropriado, o efeito dessa etapa pode ser negativo devido ao aumento da segregação do material. O material deve ser seco antes da etapa de homogeneização, não excedendo a temperatura de 105 °C. Três métodos de homogeneização são descritos no documento:

- a) submeter o material a um método de divisão, utilizando o divisor Jones ou o divisor rotativo ao menos três vezes e recombinação do material após cada divisão;
- b) formação de pilha alongada sobre linha longitudinal, com auxílio de pá. Nesse caso, a relação comprimento/largura da pilha deve manter-se em 10:1. Uma vez formada, a pilha é cortada longitudinalmente, de forma aleatória, para que os cortes sejam novamente misturados;
- c) uso de misturadores mecânicos, como misturador de cone duplo, ou misturadores do tipo “V”.

A etapa de divisão, segundo a norma ISO 6140:1991 (2001), pode ser realizada com equipamentos mecânicos ou métodos manuais. Os equipamentos podem ser, por exemplo, o cone rotativo ou o divisor rotativo. Entre os métodos de divisão manual, incluem-se a pilha cônica, o divisor Jones e a pilha alongada.

A norma menciona a importância de verificar a precisão e a acurácia da preparação de amostras de forma periódica e sempre que houver modificações no processo.

Para a preparação de amostras destinadas a análises químicas, é permitida a utilização da própria amostra usada para a medição da umidade. Ela deve ser seca, cominuída, homogeneizada e, por fim, dividida. Uma vez dividida, a amostra deve ser pulverizada até atingir o diâmetro nominal de 150 μm e, em seguida, dividida em alíquotas de aproximadamente 50 g, a serem enviadas ao laboratório químico.

Na preparação de amostras para a análise granulométrica e a determinação da densidade aparente, também é permitida a utilização da própria amostra usada para a medição da umidade. Nesses casos, não é permitida a cominuição do material entre as etapas de preparação. O peneiramento para a avaliação da granulometria deve ser realizado a úmido quando o material contiver fração de finos argilosa. A razão para tanto é a aglomeração dos fragmentos durante a etapa de secagem, que interfere nos resultados da granulometria.

2.4.4.6 Teste de viés em amostradores automáticos

Existem testes estatísticos para a verificação de viés de amostradores automáticos, cujos fundamentos teóricos e procedimentos experimentais são descritos na norma técnica ISO 10226:1991 (1991), que descreve o método para o minério de alumínio.

Nos métodos experimentais da norma, os resultados obtidos a partir do método a ser verificado ("Método B") são comparados com os resultados de um método de referência ("Método A"), que produz resultados praticamente não enviesados dos pontos de vista técnico e empírico. Não havendo uma diferença estatisticamente significativa entre os resultados obtidos pelo Método B e os obtidos pelo Método A, o Método B pode ser adotado como método de rotina.

Com base na norma, o viés é estimado a partir da aplicação do teste t unilateral, em um nível de significância de 5%, determinando se a diferença entre os resultados dos dois métodos é devida a variações aleatórias ou se os resultados são estatisticamente diferentes. O número mínimo de pares de medidas não deve ser inferior a 20 e depende do desvio-padrão das diferenças com base em 20 pares de dados e no valor do viés (δ) a ser detectado.

Recomenda-se que, mesmo após a realização de uma série de experimentos, eles sejam repetidos em períodos regulares e sempre que houver mudança na qualidade do minério. O experimento também deve ser repetido quando o processo de obtenção de amostra ou o equipamento de amostragem sofrer alguma mudança.

Considera-se o Método B não enviesado quando $|t_0| < t$. O valor de t está relacionado com o número de pares de amostras k , conforme a Tabela 8.

Tabela 8 – Valor de t a 5% de significância (teste t unilateral)

Número de pares	
k	t
20	1,729
21	1,725
22	1,721
23	1,717
24	1,714
25	1,711
26	1,708
27	1,706
28	1,703
29	1,701
30	1,699
31	1,697
32	1,696
33	1,694
34	1,692
35	1,691
36	1,690
37	1,688
38	1,687
39	1,686
40	1,685
41	1,684
42	1,683
43	1,682
44	1,681
45	1,680
46	1,679
47	1,679
48	1,678
49	1,677
50	1,677
51	1,676
61	1,671
81	1,664
121	1,658
241	1,651
∞	1,645

Fonte: Costa Neto (2002).

E t_0 pode ser calculado conforme equação a seguir:

$$t_0 = \frac{\bar{d}}{\frac{s_d}{\sqrt{k}}} \quad (101)$$

onde $\bar{d}$ é a média das diferenças entre os pares de amostras; s_d é o desvio-padrão das diferenças; e k é o número de pares de amostras.

Considera-se o número de pares de amostras (k) suficiente quando o número de pares requerido for $n_r \leq k$. O número de pares requerido (n_r) pode ser encontrado na Tabela 9, conforme a classe de diferença normalizada D em que ele se enquadra.

$$D = \frac{\delta}{s_d} \quad (102)$$

onde δ é a magnitude do viés a ser detectado, em valor absoluto, e s_d o desvio-padrão das diferenças.

Tabela 9 – Número requerido de pares de valores

Diferença padronizada (D)	Número requerido de pares (n_r)
$0,30 \leq D < 0,35$	122
$0,35 \leq D < 0,40$	90
$0,40 \leq D < 0,45$	70
$0,45 \leq D < 0,50$	55
$0,50 \leq D < 0,55$	45
$0,55 \leq D < 0,60$	38
$0,60 \leq D < 0,65$	32
$0,65 \leq D < 0,70$	28
$0,70 \leq D < 0,75$	24
$0,75 \leq D < 0,80$	21
$0,80 \leq D < 0,85$	19
$0,85 \leq D < 0,90$	17
$0,90 \leq D < 0,95$	15
$0,95 \leq D < 1,00$	14
$1,00 \leq D < 1,10$	13
$1,10 \leq D < 1,20$	11
$1,20 \leq D < 1,30$	10
$1,30 \leq D < 1,40$	8
$1,40 \leq D < 1,50$	8
$1,50 \leq D < 1,60$	7
$1,60 \leq D < 1,70$	6
$1,70 \leq D < 1,80$	6
$1,80 \leq D < 1,90$	6
$1,90 \leq D < 2,00$	5
$2,00 \leq D$	5

Fonte: ISO 10226:1991.

3 METODOLOGIA

Esta seção apresenta, passo a passo, a nova metodologia proposta para a norma brasileira de amostragem de minérios de alumínio, com base nos fundamentos de Estatística, Geoestatística e na Teoria da Amostragem para materiais particulados de Pierre Gy.

3.1 MATERIAIS

Para os experimentos descritos e realizados neste trabalho, utilizou-se minério de alumínio das frentes de lavra e também o produto final beneficiado, com d_{95} igual a 5,08 cm.

Proveniente da região do baixo Amazonas, norte do Brasil, e com teor médio de 49% de alumina disponível, o minério é considerado de alto teor. O depósito é parte de uma formação terciária de rochas sedimentares, descrita por Albuquerque (1922), nomeada como Alter do Chão. O minério foi lavrado no *Plateau* Capiiranga.

A massa de minério amostrada para cada um dos procedimentos experimentais, assim como a quantidade de alíquotas geradas para ensaios analíticos, são detalhadas a seguir:

- Heterogeneidade de constituição: 103,3 kg de minério de frente de lavra, preparado em quatro frações granulométricas, gerando 200 alíquotas para ensaios analíticos.
- Heterogeneidade de distribuição: 317,5 kg de minério de frente de lavra, preparado em quatro frações granulométricas, gerando 128 alíquotas para ensaios analíticos.
- Intervalo amostral e teste de precisão: 45.500 kg de minério do produto final, obtido a partir de 35 amostras com massa em torno de 1.300 kg cada, gerando um total de 280 alíquotas para ensaios analíticos.
- Ensaios termogravimétricos: 60 kg de minério de frente de lavra, preparado em uma única fração granulométrica, gerando total de 60 ensaios analíticos.
- Métodos de divisão: 79,8 kg de minério de frente de lavra, gerando 32 alíquotas para ensaios analíticos.

- Umidade: 185,2 kg de minério de produto final, gerando 55 ensaios de umidade.

Dessa forma, utilizou-se uma massa total de 46.245,8 kg de minério e foram realizados 755 ensaios analíticos.

3.2 HETEROGENEIDADE DE CONSTITUIÇÃO

3.2.1 Estimativa do erro fundamental de amostragem (FSE)

Conforme discutido anteriormente, o erro fundamental de amostragem pode ser estimado pela fórmula de Gy, constituída pelos fatores descritos na seção anterior. A fórmula calcula a variância relativa do erro fundamental de amostragem (FSE) em qualquer estágio do protocolo de amostragem. Entretanto, os resultados da aplicação da fórmula podem ser comprometidos pelo fato de utilizar fatores aproximados. A fim de estimar o FSE, bem como as massas mínimas de amostra, sem utilizar os fatores de Gy, existem experimentos que permitem calibrar os parâmetros de amostragem, denominados “testes de heterogeneidade”, fortemente recomendados para a nova norma de amostragem.

3.2.2 Teste de heterogeneidade (HT)

A metodologia utilizada para realização do teste de heterogeneidade HT está apresentada no fluxograma da Figura 30.

Figura 30 – Fluxograma experimental do teste de heterogeneidade HT

Do ponto de vista experimental, é possível calcular uma estimativa acurada dos parâmetros de amostragem denominados K e α , que representam, respectivamente, uma constante específica para dado tipo de minério e o expoente da fórmula de Gy (Equação 103).

$$s^2(FSE) = K \cdot d_{95}^{\alpha} \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (103)$$

Dentre os testes existentes na literatura, o único que permite a estimativa do FSE de maneira isolada, isto é, sem a influência de variâncias residuais de segregação, é o teste de heterogeneidade ou HT (PITARD, 2004). A principal razão para tanto é o fato de nele ocorrer uma seleção manual individual dos fragmentos para a composição das amostras. Para o cálculo do fator constante de heterogeneidade constitucional (I_{HL}), utiliza-se um método indireto em que a densidade λ_{β} do fator Y é substituída pela relação M_q/v_q , obtendo-se um estimador desse fator.

$$EST Y = \sum \frac{(a_q - a_Q)^2}{v_q \cdot a_Q^2} \cdot \frac{M_q^2}{M_Q} \quad (104)$$

Ainda na equação 41, em que o fator X é o produto de f , g e d^3 , podemos considerar por aproximação que o volume é o produto entre f e d^3 e reescrever a equação de estimativa de IHL :

$$EST\ IHL = (EST\ X)(EST\ Y) = (g \cdot v_q) \cdot \left(\sum \frac{(a_q - a_Q)^2}{v_q \cdot a_Q^2} \cdot \frac{M_q^2}{M_Q} \right) \quad (105)$$

Rearranjando a equação e suprimindo v_q , temos:

$$EST\ IHL = g \sum \frac{(a_q - a_Q)^2}{a_Q^2} \cdot \frac{M_q^2}{M_Q} \quad (106)$$

Conforme mencionado anteriormente, o método consiste na seleção manual e aleatória de um número de fragmentos Q para a composição das amostras. No caso da bauxita, o valor Q precisa ser maior ou igual a 50 ($Q \geq 50$) (PITARD, 1993). O número de fragmentos n , presente em cada quadrante da malha, deve ser maior que dez vezes o número de grupos de amostras selecionadas p , multiplicado pelo número de fragmentos Q . Os valores de M_Q e a_Q são calculados de acordo com as equações (107) e (108), respectivamente (KOYAMA et al., 2010). O diâmetro nominal de cada fração é dado pela equação (109):

$$M_Q = \sum M_q \quad (107)$$

$$a_Q = \frac{1}{M_Q} \cdot \sum a_q \cdot M_q \quad (108)$$

$$d_N = \sqrt[3]{\frac{d_1^3 + d_2^3}{2}} \quad (109)$$

onde d_1 e d_2 são as aberturas superior e inferior, utilizadas no peneiramento prévio de cada fração.

O procedimento experimental para o teste de heterogeneidade consiste nas seguintes etapas:

- a) disposição dos fragmentos de determinada fração granulométrica sobre uma mesa ou chão, com malha desenhada na forma de quadrados. Os

fragmentos não podem estar sobrepostos, para que todos tenham a mesma chance de fazer parte da amostra (Figura 31);

- b) a amostragem manual consiste na seleção de um fragmento de cada quadrado (célula), formando uma amostra com Q fragmentos, conforme o número de células da malha. Para obter a massa M_q , essa amostra deve ser pesada. Cada amostra é preparada através dos métodos adequados de cominuição e divisão para ensaios em laboratório, a fim de determinar o teor de alumina disponível a_q ;
- c) a partir dos dados obtidos, calcula-se a massa total M_Q (equação 79), bem como o teor médio a_Q (equação 80). O valor utilizado para o fator granulometria g da equação 78 corresponde aos critérios descritos anteriormente;
- d) repete-se o procedimento para as demais frações granulométricas em estudo. Recomendam-se ao menos quatro frações;
- e) utiliza-se gráfico bi-log, correlacionando-se os valores obtidos de $EST\ IH_L$ (equação 78) com os respectivos valores de d_N (equação 81).

Figura 31 – Disposição dos fragmentos de bauxita sobre a malha

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 HETEROGENEIDADE DE DISTRIBUIÇÃO

3.3.1 Estimativa do erro de segregação e agrupamento (GSE)

Enquanto é possível estimar o FSE, em razão da relação com a heterogeneidade de constituição que depende das características dos fragmentos, é muito difícil calcular o GSE devido à sua natureza transiente, isto é, a segregação do material modifica-se constantemente, dependendo do modo de manipulação do material (manual ou mecânico). Conforme já demonstrado, a heterogeneidade de distribuição DHL é o somatório das contribuições de cada grupo de fragmentos multiplicado por $1+YZ$, onde Y e Z são os fatores de agrupamento e segregação respectivamente. O procedimento experimental proposto é uma adaptação, elaborada pelo autor, do teste originalmente descrito por François-Bongarçon (1995) para a estimativa da variância do FSE, também chamado de “teste da árvore”. Pelo fato de o experimento proposto não considerar os fragmentos de maneira individual, como no teste de heterogeneidade (HT), a influência do GSE também está presente na estimativa. O procedimento tem igualmente como base a fórmula de Gy usando os parâmetros k e α . Uma vez estimado o FSE pelo HT, também é possível estimar a influência do erro de segregação e agrupamento (GSE) em todas as etapas do protocolo de amostragem pela diferença entre as variâncias $|GSE - FSE|$. Vale salientar que essa estimativa atende apenas o método utilizado de divisão da amostra e as condições de operação (temperatura, umidade, etc.) existentes no momento da divisão, visto que qualquer outro método ou condição de operação apresentará um mecanismo de segregação diferente.

Rearranjando a fórmula de Gy (Equação 110) e considerando a massa do lote M_L muito maior que a da amostra M_s , temos a Equação (111):

$$s^2 = \frac{k \cdot d_N^\alpha}{M_s} \quad (110)$$

$$\ln(s^2 \cdot M_s) = \alpha \cdot \ln(d_N) + \ln(k) \quad (111)$$

A equação linear do tipo $y = mx+c$ correlaciona o produto entre a variância associada aos erros de amostragem com o d_{95} dos fragmentos de minério.

Primeiramente, precisam ser definidos ao menos quatro grupos de fragmentos com distribuições granulométricas (d_{95}) diferentes para a correlação com os erros de amostragem. Nesse caso, o grau de cominuição deve ser adequado para que as etapas de divisões durante o experimento respeitem as massas mínimas em termos de granulometria das amostras obtidas, conforme a seção 2.2.3 e o exemplo da Tabela 10, considerando-se a amostra original de 320 kg.

Tabela 10 – Exemplo de grupos de frações para a avaliação do GSE

Fração	d_{95} (cm)	Massa mínima, granulometria (g)	Massa do lote (g)	Massa média 32 amostras (g)
1	1,27	4932,1	160000	5000
2	0,64	634,3	80000	2500
3	0,20	19,6	40000	1250
4	0,01	0,003	40000	1250

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez definidos o d_{95} dos quatro grupos de fragmentos que serão avaliados, inicia-se o seguinte procedimento experimental:

- obtenção de amostra seca com d_{95} referente ao primeiro grupo avaliado. A massa deve ser suficiente para que, após as divisões, as subamostras obtidas respeitem a massa mínima representativa, de acordo com a fórmula de Gy, adaptada para a granulometria (PITARD, 1993);
- divisão da amostra original através do método pilha alongada. Separa-se o equivalente a 1/2 do material para constituir o primeiro grupo de fragmentos avaliado. O material remanescente é cominuído até o d_{95} estipulado para o segundo grupo de fragmentos;
- o minério cominuído é dividido para que a metade constitua o segundo grupo de fragmentos avaliados, e o material remanescente é cominuído até o d_{95} e estipulado para o terceiro grupo de fragmentos;
- após a cominuição, o minério é dividido para que sua metade constitua o terceiro grupo de fragmentos avaliado, enquanto o material remanescente é cominuído até o d_{95} e estipulado para formar o quarto grupo de fragmentos.

Figura 32 – Fluxograma experimental do teste de segregação

Fonte: elaborado pelo autor.

Utilizando-se o método de divisão apropriado, cada um dos quatro grupos de fragmentos é dividido cinco vezes, consecutivamente. Dessa forma, são obtidas 32 subamostras, preparadas para os ensaios de alumina disponível no laboratório químico.

A partir dos resultados analíticos, calcula-se a variância relativa padronizada, dada pela equação (84).

$$s_{rel.pad}^2 = Teor\ médio.CV^2 \quad (112)$$

onde CV é o coeficiente de variação dado pela razão entre o desvio-padrão e a média dos teores.

A curva de calibração linear é obtida plotando-se $\ln (s_{rel.pad}^2 * M_s)$ versus $\ln (d_N)$, onde M_s é a massa média das 32 amostras obtidas após as divisões.

A estimativa dos parâmetros de amostragem k e α é dada, respectivamente, pelo intercepto com o eixo y e pela inclinação da reta que, uma vez estimados permitem o cálculo do GSE utilizando-se a fórmula de Gy.

3.4 INTERVALO AMOSTRAL

O procedimento experimental utilizado no trabalho está descrito no fluxograma apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Fluxograma experimental

A amostragem de lote unidimensional, manual ou não, insere o erro de flutuação da heterogeneidade HFE, que depende da heterogeneidade do minério e da variabilidade existente entre as partículas do lote. Pode ser definido como a diferença entre o teor real do lote e o teor da amostra em determinado período (GY, 1998). Considerando-se o controle de qualidade com finalidade comercial, a definição dos intervalos de tempo em que os incrementos deverão ser amostrados se faz necessária para minimizar a influência do HFE. Dessa forma, a variabilidade das frentes de lavra deve ser conhecida em curto prazo, a fim de otimizar o intervalo de monitoramento do lote. Experimentos variográficos através de amostragem de incrementos em curtos (alguns segundos) e longos (30 a 60 minutos) intervalos constituem a chave para quantificar

os tipos de variabilidades existentes no processo. Os resultados obtidos experimentalmente, interpretados na forma de variograma, definem o período ótimo para a obtenção dos incrementos e se o intervalo amostral em tempo fixo é recomendável. Quando há variabilidade cíclica, a amostragem estratificada precisa ser adotada. Em todos os casos, para ser considerada “correta”, a amostragem precisa ser equiprovável, isto é, quando todos os fragmentos do lote são submetidos à seleção com a mesma probabilidade (GY, 1986).

3.5 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Realizados o cálculo da massa mínima representativa para o lote, a estimativa do intervalo amostral e a amostragem propriamente dita, a etapa seguinte é a preparação que ocorre em laboratório físico, com a utilização de equipamentos apropriados para minimizar o erro denominado erro de preparação do incremento (IPE). Normalmente, as amostras enviadas ao laboratório químico são pequenas, da ordem de gramas. Os métodos analíticos mais comuns para bauxita, como difração e fluorescência de raios X, bem como os métodos de titulação complexométrica através de digestão alcalina e ICP, utilizam poucos gramas de material. Assim, o maior desafio é a obtenção de uma pequena fração representativa a partir de uma amostra originalmente grande (da ordem de quilogramas).

Entre as etapas propostas neste trabalho a serem utilizadas no laboratório físico para a preparação de amostras de bauxita, serão enfatizadas as de secagem, cominuição e divisão.

3.5.1 Secagem

O objetivo da secagem é propiciar melhor desempenho nas etapas subsequentes à preparação da amostra. Nesse caso, recomenda-se que seja a primeira etapa, pelo fato de o minério de alumínio normalmente ser argiloso e úmido. A principal consequência da associação entre umidade e argila é a perda de parte da amostra no britador de mandíbulas (ou de rolos) e nas etapas de divisão, devido à incrustação do material. Vale ressaltar que a secagem não elimina o problema por completo em razão da perda de finos, que deve ser gerenciada.

A temperatura da secagem, normalmente de 105 °C, não pode ser excedida devido à possível perda da água de cristalização, que faz parte da estrutura cristalina dos minerais constituintes do minério e pode interferir nos resultados analíticos (ZUDA, 2006) ou na umidade. Em condições operacionais, em que o tempo de preparação das amostras não pode ser longo, ensaios termográficos devem ser realizados para que se possa verificar a possibilidade de secagem em temperaturas mais elevadas, tendo em vista a otimização do tempo.

3.5.1.1 Ensaios termográficos

O objetivo é verificar a possibilidade de aumentar a temperatura de secagem das estufas para reduzir o tempo de secagem. O experimento proposto neste trabalho consiste em avaliar a influência da temperatura de secagem sobre os constituintes do minério através de análise de “perda ao fogo” (LOI) por termogravimetria. Na sequência, são apresentadas as etapas:

- a) seleção de 30 amostras de bauxita pulverizadas, com cerca de 2 kg cada, numeradas de 1 a 30;
- b) divisão das 30 amostras em subamostras, denominadas “a” e “b” (1a, 1b; 2a, 2b.....; 30a, 30b);
- c) secagem durante oito horas das amostras “a”, a 105 °C, e das amostras “b” em temperatura superior, por exemplo, a 130 °C;
- d) após a secagem, medição da “perda ao fogo” (LOI) de todas as amostras;
- e) através de inferência estatística, comparação das médias dos resultados “a” e “b”.

A análise de LOI através de termogravimetria quantifica a perda de massa entre 105 e 1.000 °C. Assim, é possível avaliar se essa perda nas amostras secas a 130 °C foi menor ou estatisticamente igual às amostras secas a 105 °C. Quando for menor, isso significa que a secagem na temperatura avaliada (no caso, 130 °C) causou perda de água de cristalização e não pode ser adotada.

A análise do perfil térmico do minério de alumínio, em atmosfera inerte de nitrogênio, permite detectar as temperaturas em que ocorrem as etapas de decomposição da estrutura cristalina. O equipamento utilizado é o de termogravimetria (TG).

3.5.1.2 Ensaios de secagem

Entre as etapas de preparação de amostras, a mais demorada é a secagem, conforme mencionado. O tempo de preparação em laboratório físico é importante para o controle de qualidade da mina devido ao tempo de resposta para tomadas de decisão. Assim, uma vez determinada a temperatura de secagem, procedimentos experimentais devem ser realizados também para a otimização do tempo. Este trabalho propõe a realização de ensaios através da variação da massa de minério dentro de cada bandeja com o tempo, de acordo com o esquema da Figura 34.

Figura 34 – Esquema geral dos ensaios de secagem

Fonte: Elaborada pelo autor.

O experimento deve utilizar uma amostra original grande o suficiente para que seja dividida em quatro subamostras de mesma massa, respeitando a massa mínima de acordo com o d_{95} do material. Cada subamostra é disposta em bandejas do mesmo tamanho e com massas aproximadas. Por exemplo: subamostra 1, disposta em bandejas de 0,5 kg, neste caso, a massa é disposta em maior número de bandejas do que as demais subamostras; subamostra 2, disposta em bandejas de 1 kg; subamostra 3, disposta em bandejas de 2 kg; subamostra 4, disposta em bandejas de 3 kg.

Os resultados devem ser apresentados em percentual de perda de umidade, para que se possa avaliar a melhor condição a ser aplicada na rotina do laboratório. Recomenda-se que o material tenha d_{95} de ao menos 25,4 mm.

3.5.2 Cominuição

O erro fundamental de amostragem FSE é diretamente proporcional ao d_{95} do lote. Dessa forma, após a secagem, o minério deve ser cominuído o máximo possível antes das etapas de divisão.

Normalmente, para minérios de alumínio, o britador de mandíbulas é o equipamento utilizado na primeira etapa de cominuição antes da primeira divisão. Na sequência, antes da segunda divisão, utilizam-se o britador de rolos e, por fim, o moinho pulverizador antes das últimas etapas de divisão. Para a otimização do protocolo de amostragem, é importante que o grau de cominuição antes das etapas de divisão seja o maior possível em termos operacionais, a fim de minimizar o FSE.

Durante a rotina laboratorial, procedimentos e cuidados como os listados abaixo devem ser levados em consideração para que a integridade da amostra seja mantida:

- a) uso de equipamentos apropriados para evitar a perda de material. Quando a amostra está seca, a geração de finos torna-se um problema que precisa ser gerenciado. Uma boa prática é o controle periódico da massa antes e após as etapas de cominuição através de pesagem em balança analítica e cartas de controle;
- b) controle do d_{95} da amostra após cada etapa de cominuição. Periodicamente, deve ser realizada a análise granulométrica por peneiramento para que se possa avaliar o desempenho dos equipamentos e a perda de finos. Os resultados também devem ser gerenciados com cartas de controle.

3.5.3 Métodos de divisão

3.5.3.1 Ensaios de precisão para métodos de divisão

Além do FSE, existem erros associados às etapas de divisão, como o GSE e o IME (erro de materialização do incremento), além de outros residuais. Os erros sistemáticos (IME) devem ser evitados, e os aleatórios (FSE e GSE), minimizados. Para se conhecer o desvio-padrão associado aos erros aleatórios, propõe-se a avaliação da precisão do método de divisão. O primeiro passo é a seleção da amostra de bauxita com massa apropriada para cinco divisões sequenciais, conforme exemplo apresentado na Tabela 11:

Tabela 11 – Exemplo de divisões sequenciais

M_L (kg)	M_s (kg)
32	16
16	8
8	4
4	2
2	1

Fonte: Elaborada pelo autor.

onde M_L é a massa do lote original, e M_s , a massa da amostra obtida após a divisão. Nesse exemplo, o d_{95} foi de 0,63 cm, gerando um FSE máximo de 3%.

Como pode ser observado na Figura 35, o procedimento experimental produz 32 amostras.

Figura 35 – Esquema do experimento para a avaliação da precisão do método de divisão

Fonte: Elaborada pelo autor.

Propõe-se que as 32 amostras obtidas sejam pulverizadas e enviadas ao laboratório químico para a determinação do teor de alumina disponível. Com base nos resultados, avalia-se o desvio-padrão do método de divisão. O procedimento descrito deve ser aplicado para comparar diferentes métodos de divisão, permitindo, assim, a escolha do mais preciso para a rotina laboratorial.

3.5.4 Métodos analíticos

No presente estudo, a determinação de alumina disponível no laboratório químico foi realizada através da digestão de 1,1 g de bauxita, pulverizada em solução de hidróxido de sódio (10 g/L). O equipamento utilizado foi o forno rotativo (Fanem, modelo 200/6) a 143 °C por 45 minutos. Uma vez liberados os íons aluminato na solução alcalina, parte deles foi complexada com um composto orgânico (CDTA). A quantidade excedente de íons foi titulada com solução de zinco metálico (0,07 g/L) para a determinação indireta do teor de alumina disponível, reportado na forma de Al_2O_3 .

3.6 AVALIAÇÃO DA ACURÁCIA DA AMOSTRAGEM PRIMÁRIA

A natureza dos erros de amostragem sempre deve ser aleatória para não gerar tendência nos parâmetros de controle. Dessa forma, enquanto os erros aleatórios precisam de gerenciamento diário, os sistemáticos têm de ser detectados e eliminados.

Todas as pessoas envolvidas no controle de qualidade do empreendimento mineiro, desde o amostrista até o diretor, precisam compreender claramente que, caso os princípios da TOS não sejam levados em consideração, todos os trabalhos relacionados à amostragem, desde a mina até o produto final, serão em vão. O prejuízo financeiro em médio e longo prazo devido ao viés de sistemas de amostragem pode atingir bilhões de dólares (CARRASCO et al., 2004).

Apesar da existência de normas referentes à avaliação de viés em sistemas de amostragem para minério de alumínio (ISO 10226:1991), em primeiro lugar devem-se conhecer as causas e, sobretudo, as medidas prevencionistas. Segundo Pitard (2009), os geradores de viés na amostragem podem ser classificados em quatro grupos, descritos na revisão bibliográfica na seção 2.2.5: erro de delimitação do

incremento (IDE); erro de extração do incremento (IEE); erro de ponderação do incremento (IWE); erro de preparação do incremento (IPE).

Portanto, nesta proposição de norma técnica recomenda-se que a avaliação da acurácia dos processos de amostragem seja feita de modo preventivo, evitando ou eliminando os erros sistemáticos em vez de realizando testes de viés que, muitas vezes, provam viés onde não há ou deixam de verificar um viés existente.

3.7 AVALIAÇÃO DA PRECISÃO DA AMOSTRAGEM PRIMÁRIA

O método de seleção de uma amostra é considerado preciso quando o erro associado a ele for pouco disperso em relação à sua média (PITARD, 1993).

Na Figura 36 está apresentado o fluxograma do procedimento experimental utilizado no trabalho, para estimativa da precisão do equipamento de amostragem.

Figura 36 – Fluxograma experimental do teste de precisão

Partindo-se da premissa de que todos os conceitos descritos anteriormente de massa mínima representativa, delimitação, extração e preparação do incremento são respeitados, propõe-se a avaliação da precisão de um sistema de amostragem em determinado lote unidimensional da seguinte forma:

- a) com a finalidade de minimizar a influência do erro de flutuação da heterogeneidade (HFE), deve-se comparar o teor do constituinte de interesse (alumina disponível) entre cortes com o menor espaço de tempo possível. Dessa forma, devem-se avaliar o incremento (A), amostrado durante o movimento de ida do cortador, e o incremento (B), amostrado durante a volta, com amostrador do tipo caçamba. Caso o amostrador não seja do tipo caçamba, a amostragem deve ser realizada no menor tempo possível entre os incrementos A e B. Recomenda-se que esse procedimento seja repetido ao menos 30 vezes;
- b) as amostras A e B devem ser pesadas imediatamente e conduzidas para secagem;
- c) em seguida, o procedimento de preparação para ensaios analíticos deve minimizar ao máximo os erros FSE e GSE, a fim de isolar a variância associada ao amostrador, conforme Figura 37.

Figura 37 – Esquema de preparação das amostras para a avaliação da precisão

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todas as oito amostras provenientes dos incrementos A e B devem ser analisadas no laboratório químico para a determinação de teor de alumina disponível, sendo o teor de alumina final igual à média das quatro subamostras analisadas para cada amostra primária, A e B. Uma vez obtidos os resultados a partir de ao menos 30

pares (A e B), avalia-se a precisão em termos de coeficiente de variação (CV). Utilizando-se a metodologia 3-sigmas, dois fatores são considerados: 1) a média entre as diferenças absolutas de A e B como valor central; 2) o desvio-padrão para a composição dos limites de controle. Caso ocorram valores que excedam os limites de controle, uma investigação deve ser realizada para que se possa compreender a causa fundamental do problema e promover a melhoria contínua do processo. Os limites de controle devem levar em consideração o erro fundamental de amostragem calculado para esse material.

3.8 MEDIÇÃO DE UMIDADE

A amostragem com a finalidade de determinação da umidade do lote deve, primeiramente, respeitar a massa mínima representativa, nesse caso, com base no mesmo critério proposto por Pitard (1993) para representar a distribuição granulométrica, conforme descrito na revisão bibliográfica sobre heterogeneidade constitucional. Uma vez determinado o intervalo amostral para a obtenção dos incrementos, recomendam-se as seguintes práticas:

- a) avaliar a amostra de forma integral, isto é, sem incluir etapas de divisão antes de conduzir o material para as estufas, visando a minimizar a variância aleatória, associada a FSE e GSE;
- b) respeitar a temperatura máxima de 105 °C, a fim de evitar perda de água de cristalização, conforme descrito na revisão bibliográfica sobre a preparação de amostras, a não ser que se comprove a viabilidade do uso de temperatura mais elevada através de termografia;
- d) utilizar equipamento apropriado, com circulação interna do ar quente, a fim de secar todas as amostras divididas nas bandejas de forma homogênea;
- e) distribuir o material entre as bandejas de forma homogênea;
- f) pesar o material seco imediatamente após a retirada da estufa, ao final do tempo estipulado, a fim de evitar diferenças devido à exposição ao ambiente;
- g) após a medição da umidade, secar o material por pelo menos mais uma hora para reavaliar a umidade. Os resultados antes e após a secagem adicional devem ser comparados, e a diferença relativa não pode exceder

1%. Caso isso ocorra, o material deve secar novamente até que as diferenças não excedam esse limite (ISO 9033);

- h) o resultado deve ser a média ponderada da umidade de cada incremento com suas respectivas massas.

Na Figura 38 está apresentado o fluxograma experimental do procedimento utilizado no trabalho para medição da umidade.

Figura 38 – Fluxograma experimental da medição de umidade

3.9 ERRO ANALÍTICO

A variância do erro analítico deve ser gerenciada diariamente pelos técnicos e químicos responsáveis pelo laboratório e reportada aos engenheiros do controle de qualidade da mina e do processo. Análises diárias de padrões certificados permitem a avaliação da acurácia dos métodos analíticos. Outras práticas, como análises de duplicatas e brancos (apenas argila), são necessárias como complemento da avaliação da precisão e para a detecção de possíveis contaminações nos equipamentos ou nas vidrarias. As seguintes recomendações sobre práticas laboratoriais para gerenciamento do erro analítico são propostas neste trabalho:

- a) adquirir padrões certificados de alguma instituição de renome nacional ou internacional, por exemplo CETEM e ASTM, respectivamente, de preferência mais de um, com diferentes concentrações de alumina disponível;
- b) para amostras duplicatas, realizar sua divisão através de métodos apropriados somente após a etapa de pulverização, a fim de minimizar ao máximo a influência do FSE;
- c) analisar o padrão certificado, a amostra duplicata e a amostra branco juntamente com as bateladas de análises. Todos os resultados devem ser plotados em cartas de controle;
- d) para a definição da média, bem como do limite superior (LSC) e inferior (LIC) de controle das cartas, considerar ao menos 30 resultados analíticos durante um período de ao menos sete dias, a fim de abranger a variabilidade do processo e inserir na variância do erro analítico o maior número possível de adversidades que ocorrem no laboratório (STUART, 1996);
- e) considerar nas cartas de controle três sigmas, isto é, três desvios-padrão para o LSC e três desvios para o LIC. Assim, sabe-se que 99% das ocorrências dentro dos limites de controle estão relacionadas às causas comuns do processo e não exigem investigação, a não ser que sejam sistemáticas;
- f) vale ressaltar que o objetivo do gerenciamento do laboratório é a melhoria dos métodos e das práticas. Dessa forma, os limites de controle devem ser periodicamente recalculados, para que se possa observar o reflexo das melhorias realizadas na rotina sobre a variância analítica;
- g) campanhas interlaboratoriais devem fazer parte do controle de qualidade do laboratório, bem como visitas técnicas e compartilhamento de boas práticas entre as lideranças.

4 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos pelo autor em um estudo de caso com a bauxita da região oeste do Pará, os quais exemplificarão a metodologia proposta para a nova norma de amostragem de bauxita.

O minério de alumínio utilizado em todos os experimentos foi proveniente da mesma frente de lavra da mina escolhida para o estudo de caso. O material usado nos testes de heterogeneidade (FSE e GSE), nos testes de avaliação dos métodos de divisão e nos ensaios térmicos foi obtido através de amostragem em canaletas na frente de lavra, enquanto que o material utilizado para os ensaios variográficos, teste de precisão e para ensaios de umidade foi amostrado em torre de amostragem, na região portuária do empreendimento mineiro após etapas de cominuição e peneiramento em escala industrial.

4.1 HETEROGENEIDADE DE CONSTITUIÇÃO

4.1.1 Teste de heterogeneidade: HT

As frações granulométricas do estudo foram definidas de acordo com a granulometria convencional, empregado na rotina de laboratórios de preparação de minério de alumínio:

- a) -38,1 mm +25,4 mm;
- b) -25,4 mm +12,7 mm;
- c) -12,7 mm +6,3 mm;
- d) -6,3 mm +1,2 mm.

Com base no procedimento experimental descrito anteriormente, obtiveram-se os resultados do teor de alumina disponível para as 200 amostras geradas pelo teste (Apêndice B). Determinaram-se, em seguida, os valores estimados da heterogeneidade intrínseca $EST\ IH_L$ para cada diâmetro nominal d_N . Conforme esperado, quanto maior o diâmetro nominal, maior a heterogeneidade intrínseca.

Tabela 12 – Resultados das quatro faixas granulométricas

Diâmetro Nominal (d_N)	$EST\ IH_L$
3,32 cm	0,5670
2,09 cm	0,1430
1,05 cm	0,0280
0,5 cm	0,0017

Fonte: Elaborada pelo autor.

A correlação entre $EST\ IH_L$ e os diâmetros nominais d_N está representada na Figura 39:

Figura 39 – Correlação entre IH_L e d_N

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores das constantes K e α , obtidos pela correlação de potência entre o fator de heterogeneidade e o diâmetro nominal, são respectivamente 0,0168 e 3,0072. Uma vez estimadas as constantes, pode-se calcular a influência do FSE para diferentes diâmetros de partículas no protocolo de amostragem (Equação 113).

$$EST\ IH_L = 0,0168 \cdot d^{3,0072} \quad (113)$$

A Equação (114) representa a fórmula de Gy na forma calibrada para o minério em estudo pelo teste de heterogeneidade:

$$s^2 (FSE) = 0,0168 \cdot d^{3,0072} \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (114)$$

4.1.2 Estimativa do erro fundamental de amostragem (FSE)

A fórmula de Gy, calibrada pelo teste de heterogeneidade conforme a equação (86), permite a estimativa do FSE para os diferentes graus de cominuição,

presentes no protocolo de amostragem. A Tabela 13 mostra o protocolo de amostragem utilizado para o experimento de avaliação da precisão de amostragem, em que o desvio-padrão relativo, devido ao FSE, está representado na última coluna. Nesse caso, a influência total do desvio-padrão relativo do FSE no protocolo é 0,90 %. Apesar de baixo, esse erro deve ser contemplado no controle estatístico de processo e não pode ser eliminado, por melhor que sejam os equipamentos e as práticas de amostragem.

Tabela 13 – Protocolo de amostragem do teste de precisão da amostragem

Etapa	M _L (g)	M _s (g)	D _N (cm)	IH _L	s ² (FSE)	S(FSE) %
Amostragem Primária	1000000000	1300000	5.08	2.22835	1.71188E-06	0.13
Britador Mandibulas	1300000	1300000	2.54	0.27716	0	0
Amostragem Secundária	1300000	3500	2.54	0.27716	7.90E-05	0.89
Secagem	3500	3500	2.54	0.27716	0	0.00
Cominuição	3500	3500	0.2	0.00013	0	0
Etapas de Divisão	3500	200	0.2	0.00013	6.26E-07	0.08
Pulverização	200	200	0.015	5.5E-08	0	0
TOTAL					0.0001	0.90

Fonte: Elaborada pelo autor.

onde d é o diâmetro pelo qual passam 95% em massa do material (d_{95}). O erro total se refere ao desvio-padrão relativo (%) devido ao FSE, ou seja, é a raiz quadrada da soma das variâncias relativas de cada etapa do protocolo.

4.1.3 Massa mínima de amostra

A massa mínima de amostra pode ser calculada diretamente pela fórmula de Gy, calibrada pelo HT (Equação 115).

$$M_S = \frac{0,0168 \cdot d^{3,0072}}{s^2 FSE} \quad (115)$$

Nesse caso, por aproximação, considera-se a massa do lote muito maior que a massa da amostra. Na Tabela 14 estão calculadas as massas mínimas para diferentes valores de d_{95} , considerando-se o valor máximo aceitável de 5% para o FSE (PITARD, 1993).

Tabela 14 – Massas mínimas representativas para teor

d_{95} (cm)	M_s (kg)
0,015	0,000
0,2	0,000
0,65	0,002
1,27	0,014
2,54	0,111
5,08	0,891
7,62	3,017
12,7	14,019

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 40 mostra o aumento exponencial da massa mínima representativa para teor em relação ao diâmetro máximo dos fragmentos (d_{95}).

Figura 40 – Massa mínima (teor) *versus* d_{95} do minério de alumínio

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme descrito na metodologia, Pitard (1993) propõe que o cálculo da massa mínima para representar a distribuição granulométrica do minério e, portanto sua unidade, seja realizado através das equações 20 e 21. Na Tabela 15 estão calculadas as massas mínimas representativas para distribuição granulométrica, considerando-se diferentes valores de d_{95} e o valor máximo aceitável de 5% (PITARD, 2013) para o FSE.

Tabela 15 – Massas mínimas representativas para granulometria

d_{95} (cm)	M_s (kg)
0,015	0,0001
0,2	0,0783
0,65	2,6864
1,27	20,037
2,54	160,29
5,08	1282,22
7,62	4326,18
12,7	19997,21

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 16 estão os parâmetros utilizados para o cálculo da massa mínima, segundo a aproximação de Pitard (1993), para representar a granulometria.

Tabela 16 – Parâmetros utilizados para o cálculo das massas mínimas (granulometria)

Parâmetro	Valor	Unidade
λ_{bauxita}	2,68	g/cm^3
f	0,5	adimensional
g	0,25	adimensional
M_L	9.999.999.999	g
S_{FSE}	0,05	decimal
d_{95}	variável	cm

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 41 mostra o aumento exponencial da massa mínima (granulometria) em relação ao diâmetro máximo dos fragmentos (d_{95}).

Figura 41 – Massa mínima (granulometria) versus d_{95} do minério de alumínio

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 HETEROGENEIDADE DE DISTRIBUIÇÃO

Conforme descrito na metodologia (seção 3.3.1), com o material do mesmo lote, utilizado para a avaliação da heterogeneidade de constituição, obtêm-se os resultados analíticos das 128 amostras provenientes dos quatro grupos com diferentes distribuições granulométricas (Apêndice C). Assim, a variância relativa padronizada dos teores de alumina disponível é correlacionada com o d_{95} de cada grupo de fragmentos. Os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Estatística dos teores de Al_2O_3 para estimativa do GSE

d_{95} (cm)	M (g)	Teor (%)	CV	VAR Rel.	VAR Rel. Pad.	$\ln(d_N)$	$\ln(s^2 \times M_s)$
1,27	4995,5	49,27	0,002414	0,00000583	0,000287	0,239	0,361
0,63	2485,1	48,41	0,002301	0,00000531	0,000256	-0,454	-0,451
0,20	1224,5	47,47	0,002056	0,00000423	0,000200	-1,609	-1,404
0,01	1221,1	47,04	0,000633	0,000000401	0,0000188	-4,556	-3,771

Fonte: Elaborada pelo autor.

A tabela apresenta a massa e o teor médio das 32 amostras obtidas pelos seguintes fatores: grupo de fragmentos; coeficientes de variação (CV), dados pelo desvio dividido pela média dos teores; variância relativa (Equação 116); variância relativa padronizada (Equação 117); logaritmo de d_N ; e produto entre M_s e s^2 (Equação 118).

$$\text{VAR Rel.} = \text{CV}^2 \quad (116)$$

$$\text{VAR Rel. Pad.} = \text{Teor Médio} * \text{VAR Rel.} \quad (117)$$

$$\ln(s^2 \times M_s) = \text{VAR Rel. Pad.} * M. \text{ Média} \quad (118)$$

Os parâmetros de amostragem K e α são obtidos a partir da correlação linear entre o produto da variância relativa padronizada e a massa média das 32 amostras com o d_{95} de cada grupo de fragmentos, onde α é a inclinação da reta e $\ln(K)$ é o intercepto da reta com o eixo Y.

Figura 42 – Correlação linear $\ln(s^2 \times M_s)$ versus $\ln(d_{95})$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos resultados, a fórmula de Gy é calibrada de forma que permita a estimativa do GSE, além do FSE e do erro analítico, que já estão incluídos nos resultados (Equação 119).

$$s^2 = 1,03 d^{0,85} \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad (119)$$

Considerando-se igualmente o protocolo de amostragem utilizado para o experimento de avaliação da precisão de amostragem e empregando-se a equação de Gy, calibrada pelo teste proposto no trabalho, estima-se a influência do GSE em termos de desvio-padrão relativo em cada etapa. Vale ressaltar que o FSE igual a

0.9% apresentado no item anterior, também está contido na composição desse erro (Tabela 18).

Tabela 18 – Protocolo de amostragem do teste de precisão da amostragem

Etapa	M _i (g)	M _s (g)	D _N (cm)	IH _L	s ² (FSE)+ s ² (GSE)	s(FSE)+ s(GSE) %
Amostragem Primária	1000000000	1300000	5,08	4,076423	3,13163E-06	0,18
Britador Mandibulas	1300000	1300000	2,54	2,268288	0	0
Amostragem Secundária	1300000	3500	2,54	2,268288	6,46E-04	2,54
Secagem	3500	3500	2,54	2,268288	0	0,00
Cominuição	3500	3500	0,2	0,264369	0	0
Etapas de Divisão	3500	200	0,2	0,264369	1,25E-03	3,53
Pulverização	200	200	0,015	0,02957	0	0
TOTAL					0,0019	4,35

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como pode ser observado na Tabela 19, é alta a influência do desvio-padrão relativo, referente ao erro de segregação e agrupamento, mesmo quando são utilizados equipamentos e práticas laboratoriais adequadas. Entretanto, a influência pode ser ainda maior caso não se utilizem métodos de divisão apropriados, como pilha alongada, divisor Jones ou carrossel.

4.3 INTERVALO AMOSTRAL

Após a avaliação da heterogeneidade de constituição e de distribuição, a influência do erro de flutuação da heterogeneidade (HFE) deve ser conhecida para o intervalo em que os incrementos serão amostrados. O lote é avaliado após as etapas de britagem, peneiramento e lavagem, durante o transporte sobre transportador de correia (lote unidimensional). Após essas operações unitárias, o d_{95} pode ser considerado 5,08 cm, conforme a Figura 43, que apresenta os resultados em triplicata. Observa-se uma pequena diferença nos resultados da terceira alíquota devido à variabilidade das frentes de lavra do minério.

Figura 43 – Distribuição granulométrica do lote

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesse caso, tanto para a avaliação do teor quanto para a distribuição granulométrica, a massa mínima representativa é de 1.282 kg. Conforme explicado anteriormente, para a obtenção de incrementos dessa magnitude, são necessários investimentos em torre de amostragem. O amostrador deve possuir abertura e velocidade apropriadas para a obtenção da massa mínima representativa, e os conceitos descritos e relacionados às fontes geradoras de viés na amostragem devem ser respeitados.

4.3.1 Experimento variográfico

O lote unidimensional de minério de alumínio foi avaliado através de cortes transversais no fluxo cadente do minério, na etapa de transferência entre transportadores de correia. Para cada mil toneladas de minério transportado, um incremento de aproximadamente 1.300 kg foi selecionado, resultando no total de 35 amostras. Cada amostra primária foi composta por dois incrementos, considerando-se os cortes “vai” (A) e “vem” (B) do cortador da torre de amostragem, após britagem a um d_{95} de 2,54 cm. As duas amostras foram secas e pulverizadas no laboratório (d_{95} de 0,015 cm). Após a etapa de pulverização, cada amostra foi dividida em quatro subamostras, obtendo-se um total de oito subamostras. Para o cálculo do variograma, utilizou-se a média dos teores das oito subamostras (corte A + B). Assumindo-se que as massas dos 35 incrementos do lote unidimensional não apresentam variação relativa entre si maior que 20%, se considera que o variograma dos teores t_q equivale

ao das heterogeneidades h_q (GY, 1998). O variograma experimental, calculado pela Equação 36, é apresentado na Figura 44.

Figura 44 – Variograma experimental

Fonte: Elaborada pelo autor.

O ponto de intersecção do variograma $v(0) = 2,47$ equivale à variância do efeito pepita *in situ* (INE) somada às demais variâncias dos erros de amostragem, caso existentes, que apresentou um desvio-padrão relativo igual a 1,18%.

A variância do HFE, referente ao intervalo entre a seleção dos incrementos (mil toneladas), deve ser estimada ponto a ponto através de integrais, para que se possa quantificar a área entre a curva do variograma e o eixo das abscissas na forma de retângulos com as equações 43 e 44. Uma vez determinados os valores de $S(j)$ e $S'(j)$, através das equações 41 e 42 determinam-se $w(j)$ e $w'(j)$. A variância do HFE é dada pela equação 45 para os diferentes valores de j e Q . Os resultados dos cálculos para a estimativa do HFE são apresentados no Apêndice E.

O desvio-padrão relativo, associado ao HFE₂ do lote avaliado, considerando-se o intervalo amostral de mil toneladas, é de 1,06%, com 95% de confiança e 34 graus de liberdade (Apêndice E). Este resultado indica que o intervalo amostral adotado foi adequado visto que, o valor do erro associado ao HFE₂ está muito próximo ao valor do erro estimado do FSE, este que é o menor entre os erros de amostragem.

4.4 AVALIAÇÃO DA PRECISÃO

De acordo com a metodologia descrita na seção 3.7, obtêm-se quatro resultados analíticos de alumina disponível para cada corte do amostrador (cortes A e B), apresentados no Apêndice E. A média dos quatro resultados representa o teor médio de alumina disponível (%) de cada corte, conforme exemplificado na Tabela 19.

Tabela 19 – Exemplo de obtenção dos resultados dos cortes A e B

A				Média A	B				Média B
A/2		A/2		53.03	B/2		B/2		52.58
52.89	53.68	53.67	51.88		52.2	52.49	52.89	52.72	

Fonte: Elaborada pelo autor.

O Apêndice F apresenta a média dos resultados obtidos a partir dos 35 cortes A (ida) e B (volta) do amostrador.

Conforme descrito anteriormente, considera-se precisão da amostragem a média das diferenças absolutas de alumina disponível (%) entre os pares de amostras A e B (Apêndice G). O desvio-padrão das diferenças é considerado precisão da amostragem. Os limites superior (LSC) e inferior (LIC) de controle são calculados utilizando-se 3-sigmas com base no desvio-padrão absoluto entre as diferenças dos pares A e B. Os resultados das diferenças entre as médias A e B são apresentados em forma de carta de controle na Figura 45.

Figura 45 – Resultados experimentais dos cortes A e B

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir do procedimento experimental, concluiu-se que o desvio-padrão relativo da amostragem avaliada foi de 10,18%, desde a obtenção da amostra primária, passando pela preparação e pelo erro analítico. O resultado foi obtido pela razão entre o desvio padrão e a média (CV) das diferenças entre os teores dos cortes A e B. Quando se observam resultados fora dos limites de controle, devem-se avaliar os problemas ocorridos durante o procedimento experimental, como perda ou troca de amostra, isto é, erros associados a causas não comuns. Quando ocorrem acima de sete observações sistemáticas consecutivas, ou apenas uma fora dos limites de controle, é preciso reavaliar o projeto do sistema de amostragem e o método de divisão da amostra primária para definir se existem procedimentos inadequados que façam com que o desvio seja elevado ou se os resultados se devem apenas à heterogeneidade do minério.

4.5 AVALIAÇÃO DA ACURÁCIA

A recomendação do presente trabalho é que o procedimento experimental da ISO 10226:1991 (1991) para a avaliação da acurácia do amostrador (seção 2.4.4.6) seja rejeitado. Isso porque é alta a probabilidade de inserção de viés inexistente nos resultados obtidos, em razão dos erros de ponderação (IWE), delimitação (IDE) e extração (IEE) dos incrementos, que podem ser gerados por amostragem manual devido às heterogeneidades de constituição e de distribuição do material.

Nesse contexto, recomenda-se a análise crítica do equipamento de amostragem com base nos princípios da TOS para eliminar as fontes geradoras de viés (seção 2.2.5) ou, como alternativa, a comparação entre as distribuições granulométricas de algumas amostras obtidas pelo amostrador automático e suas duplicatas delimitadas corretamente sobre o transportador de correia e de massa maior. Se não houver diferenças significativas entre as distribuições das amostras e suas duplicatas, conclui-se que o amostrador é suficientemente acurado.

A torre de amostragem utilizada nos procedimentos experimentais da tese compunha-se de duas etapas de amostragem: primária e secundária após britagem a um d_{95} de 2,54 cm (britador tipo rolos dentados).

As velocidades V de corte do fluxo cadente de fragmentos, tanto no amostrador primário quanto no secundário, eram constantes (600 mm/s) devido ao acionamento elétrico dos motores.

Para garantir que não fossem gerados erros sistemáticos em amostradores automáticos, usaram-se equipamentos corretamente dimensionados, que permitiram a obtenção de cortes transversais de espessuras constantes em relação ao lote unidimensional. Dessa forma, garantiu-se a eliminação da influência negativa do IDE.

Sobre a avaliação da influência do erro de extração do incremento (IEE) na amostragem, as facas dos cortadores possuíam as mesmas dimensões, eram retilíneas e perpendiculares ao movimento de corte, com inclinação próxima de 90° em ambos amostradores, e não apresentaram acúmulo de material. A abertura X entre as facas era suficiente para a amostragem de todo o fluxo principal de fragmentos, bem como do fluxo secundário, obtido a partir da raspagem da correia com chapa defletora. O amostrador secundário era do tipo caçamba, com capacidade um pouco menor que a recomendada pela TOS, pois a massa mínima de amostra excedia 1/3 do volume, chegando a aproximadamente 50%.

Antes da execução de qualquer experimento, algumas melhorias se fazem necessárias, como as realizadas na torre de amostragem, usada como base para o desenvolvimento deste trabalho:

- a) substituição do chute devido ao acúmulo de material durante a transferência entre o amostrador primário e o secundário, ocasionado pelo projeto inapropriado e pelo material de aço-carbono com ranhuras internas. O chute foi substituído por outro de aço inox, sem ranhuras nem pontos de acúmulo internos, o que garantiu a correta extração do incremento;
- b) centralização do chute em relação às facas do cortador do amostrador secundário e retificação, desta vez relacionada à correta delimitação dos incrementos. A Figura 46 destaca a área não amostrada pelo cortador antes da modificação da posição do chute.

Figura 46 – Chute do amostrador secundário

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Em razão do tempo requerido e da complexidade das etapas de secagem e divisão de amostras, os procedimentos experimentais realizados para a otimização da preparação de amostras referiram-se a essas etapas.

4.6.1 Secagem

Conforme discutido anteriormente, a etapa de secagem de amostras durante a preparação no laboratório físico demanda bastante tempo, que pode ser reduzido variando-se a temperatura de secagem, o tempo e a forma de distribuição do material dentro das estufas, com base em resultados experimentais.

A temperatura adotada na indústria para a secagem do minério de alumínio é de 105 °C e não deve ser excedida, a fim de evitar a possível perda de água de cristalização constituinte da estrutura cristalina do mineral. Entretanto, se for comprovado que não ocorrem diferenças nas análises de LOI (*loss on ignition*) entre as amostras secas a 105 °C e 130 °C através de ensaios termográficos, conclui-se que não há perda de água de cristalização, o que valida a temperatura mais elevada.

Na Tabela 20 são apresentados os resultados de perda ao fogo, ou LOI, de 30 pares de amostras A e B, conforme detalhado na metodologia.

Tabela 20 – Resultados experimentais de umidade e LOI

Amostra A (105 °C)		Amostra B (130 °C)	
Umidade	LOI	Umidade	LOI
12,7	27,4	12,6	27,5
12,6	27,6	12,5	27,5
12,7	27,4	12,7	27,5
12,8	27,6	12,6	27,3
12,6	27,7	12,7	27,4
12,7	27,6	12,5	27,6
12,4	27,5	12,8	27,5
12,8	27,4	12,7	27,5
12,7	27,5	12,6	27,6
12,7	27,4	12,4	27,5
12,8	27,6	12,4	27,4
12,9	27,4	12,7	27,5
12,5	27,5	12,8	27,6
12,6	27,5	12,9	27,3
12,7	27,4	12,7	27,4
12,8	27,6	12,6	27,5
12,7	27,5	12,8	27,5
12,6	27,4	12,6	27,4
12,4	27,6	12,7	27,5
12,7	27,5	12,4	27,6
12,6	27,4	12,9	27,7
12,8	27,4	12,5	27,5
12,9	27,6	12,6	27,5
12,6	27,5	12,5	27,6
12,8	27,4	12,7	27,7
12,7	27,4	12,7	27,4
12,6	27,6	12,5	27,5
12,7	27,5	12,7	27,5
12,9	27,5	12,7	27,4
12,7	27,4	12,8	27,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

A avaliação é realizada através de inferência estatística (teste t) para dados emparelhados. Dessa forma, calcula-se a média M e o desvio-padrão das diferenças d . Para a hipótese de não haver diferença entre as médias A e B avaliadas ($x = 0$), determina-se o valor de t_{obs} (observado) através da Equação (120), na qual n é o número de pares avaliados.

$$t_{obs} = \frac{M-x}{d/\sqrt{n}} = \frac{-0,00667-0}{\frac{0,145}{\sqrt{30}}} = -0.25 \quad (120)$$

O valor de t_{obs} é menor que o valor de t crítico tabelado (Apêndice H), igual a 2,042 para 95% de confiança (bicaudal), indicando como verdadeira a hipótese de que não existem diferenças entre as médias A e B. Desse modo, a secagem à temperatura de 130 °C não produz valores diferentes de LOI quando comparados aos produzidos pela secagem a 105 °C, indicando que o material pode ser seco à temperatura mais elevada.

Os resultados da análise termogravimétrica (TG) estão apresentados na Figura 47.

Figura 47 – Curva termogravimétrica da amostra de minério de alumínio

Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizou-se amostra de padrão certificado do CETEM BXPA-1. Os resultados indicam que, para esta amostra a decomposição iniciou-se somente a 220,3 °C. A Tabela 21 apresenta as etapas de decomposição térmica.

Tabela 21 – Resultados experimentais do ensaio de termogravimetria

Etapa	Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
1	220,3 - 320,4	21,8
2	320,4 - 498,7	3,7
3	498,7 - 552,9	1,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez determinada a temperatura limite de secagem, propõe-se avaliar a correlação entre o tempo de secagem e a forma de distribuição das amostras dentro da estufa, conforme descrito na metodologia. Na Figura 48 estão os percentuais de perda de umidade *versus* o tempo de secagem para diferentes tamanhos de bandejas. Vale ressaltar que a massa total de material seco é a mesma nas quatro curvas, alterando-se apenas o tamanho e, conseqüentemente, o número de bandejas. Os resultados (Tabela 22) indicam que a secagem do material avaliado pode ser realizada em seis horas com bandejas de 1 kg ou 0,5 kg. Nesse caso, obviamente devido à praticidade operacional, recomenda-se o uso de bandejas de 1 kg.

Tabela 22 – Resultados experimentais do percentual de perda de umidade

Massa/Tempo	2 horas	4 horas	6 horas	8 horas
0,5 kg	9,7	10	10,5	10,5
1,0 kg	8,6	9	10,4	10,5
2,0 kg	7,1	7,6	8,7	8,9
3,0 kg	6,3	6,5	7,3	8,4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 48 – Perda de umidade *versus* tempo de secagem para diferentes massas

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6.2 Divisão de amostras

As únicas etapas do protocolo de amostragem geradoras dos erros FSE e GSE são as que envolvem divisões da amostra original em duas ou mais novas amostras. Por esse motivo, conforme discutido anteriormente, antes de realizar a

divisão, deve-se avaliar, com base no d_{95} do material, qual a massa mínima de cada nova amostra a ser produzida. Outro ponto a ser levado em consideração é o número de incrementos que compõem cada uma das duas novas amostras. O procedimento experimental consiste em cinco divisões consecutivas da amostra original, que produzem 32 novas amostras. De acordo com as equações 20 e 21, a massa mínima estimada para representar a granulometria será de cerca de 2,5 kg, quando o d_{95} do material for igual a 0,635 cm (1/4"). Desse modo, considerou-se uma amostra de bauxita selecionada na frente de lavra com 80 kg para produzir, após cinco divisões, 32 amostras de aproximadamente 2,5 kg. O material foi previamente seco e, em seguida, cominuído a um d_{95} de 0,635 cm. O método de divisão avaliado como exemplo para o presente trabalho foi o de pilha alongada (Figura 49), devido à quantidade de material da amostra original.

Figura 49 – Divisão de amostras pelo método pilha alongada

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar que cada uma das duas novas amostras (A e B) é constituída por três incrementos. Segundo a TOS, espera-se menor influência do GSE quando se utilizam métodos de divisão com maior número de incrementos. Para tanto, é necessário projetar equipamentos de divisão apropriados para o tipo de material utilizado, o d_{95} e a massa da amostra original. Nas Figuras 50 e 51 são apresentados os resultados de massa e teor de alumina disponível a partir das 32 subamostras obtidas após as cinco divisões (Apêndice I).

Figura 50 – Resultados experimentais de massa

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 51 – Resultados experimentais de alumina disponível

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados experimentais de massa e teor, é possível verificar o desvio-padrão absoluto e relativo dos resultados. Quanto menos dispersos estiverem do valor central (valor médio), melhor será o método de divisão. Para o experimento realizado, os resultados estatísticos são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados estatísticos do método de divisão avaliado

Estatística	Massa (g)	Teor Al_2O_3 (%)
Média	2493,6	48,05
Desvio-padrão absoluto	42,4	0,80
CV (%)	1,70	1,67

Fonte: Elaborada pelo autor.

O procedimento deve ser repetido para diferentes métodos ou equipamentos de divisão, para que se possa avaliar o mais adequado ao uso na rotina de preparação de amostras. O desvio-padrão dos métodos de divisão adotados deve ser conhecido e controlado pela equipe de controle de qualidade da mina e do beneficiamento. Vale ressaltar que os desvios-padrão de qualquer método de divisão incluem o FSE, o GSE, o erro analítico e os demais erros residuais.

4.7 MEDIÇÃO DE UMIDADE

O procedimento experimental foi realizado para estimar a umidade de um lote selecionado da mesma operação, de 55 mil toneladas de bauxita, através de cortes transversais em fluxo cadente de minério em torre de amostragem. Para cada 1.000 t de minério, foram amostrados e processados em torre de amostragem 1.300 kg, que geraram amostras finais de aproximadamente 3,3 kg, enviadas ao laboratório físico para a determinação da umidade. Após o tempo de secagem estipulado, de acordo com a metodologia descrita anteriormente, registraram-se os valores de umidade para cada incremento, que retornou para a secagem adicional em estufa. Após o tempo adicional, registrou-se a segunda medição de umidade, a fim de verificar se a diferença relativa não excedia 1%. Os resultados são apresentados na Figura 52.

Figura 52 – Diferenças relativas de umidade antes e depois da segunda secagem

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os incrementos que apresentaram diferenças relativas de umidade maiores que 1%, antes e depois do tempo de secagem adicional, retornaram à estufa para uma terceira secagem, a fim de garantir a correta medição da umidade do lote. Após a última secagem, avaliaram-se as diferenças relativas de umidade antes e após a terceira secagem, conforme a Figura 53.

Figura 53 – Diferenças relativas de umidade antes e depois da terceira secagem

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que todas as diferenças relativas se mostraram abaixo de 1%, estimou-se a umidade global do lote com base nas médias das umidades dos incrementos, ponderadas com as massas enviadas ao laboratório físico, resultando em 12,85%. Os resultados de umidade e das massas dos incrementos são apresentados no Apêndice J.

4.8 ERRO ANALÍTICO

A variância analítica deve ser conhecida, monitorada e melhorada continuamente. Para tanto, análises rotineiras de padrões certificados devem ser realizadas pelos técnicos em química, e os resultados devem ser plotados pelos próprios profissionais que executam as análises em cartas de controle, conforme a Figura 54.

Figura 54 – Carta de controle dos resultados de padrão certificado

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através dessa prática, os técnicos passam a compreender a variabilidade de suas análises e a detecção de problemas comuns em laboratório químico, como contaminação, equipamento com calibração errada, produto vencido, solução com erro de concentração, entre vários outros. Conforme descrito na metodologia (seção 3.9), os limites de controle devem obedecer à regra dos três desvios-padrão, tanto inferior quanto superior, dos resultados mostrados no Apêndice K. À medida que as boas práticas permitem a melhoria contínua da variância analítica, os limites devem ser recalculados e diminuídos. O erro analítico do lote selecionado, estimado com base nas análises do padrão certificado, foi igual a 0,34% (desvio-padrão relativo), valor esperado para análises de minério de alumínio.

Outra prática a ser adotada pelo químico responsável ou chefe do laboratório químico são as análises de amostras duplicatas escondidas, isto é, com identificação fictícia, para não serem identificadas pelos analistas. Os resultados das duplicatas devem ser discriminados para cada técnico, grupo ou turno de técnicos, para que o erro analítico seja avaliado de forma separada. Esse procedimento facilita o mapeamento das melhores práticas e seu compartilhamento. A Figura 55 apresenta um exemplo de avaliação estatística do erro analítico para quatro diferentes grupos de técnicos, através de resultados de alumina disponível (%) de amostras duplicatas.

Figura 55 – Avaliação de diferentes grupos de trabalho

Fonte: Elaborada pelo autor.

Recomenda-se o uso da Estatística descritiva para que toda a equipe tenha uma visualização e uma compreensão mais eficazes das oportunidades de melhoria existentes. No caso do experimento realizado, percebe-se que existem problemas relacionados a causas “não comuns” ao grupo de técnicos número 1 e melhor desempenho dos grupos 2 e 3.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção, discutem-se os resultados experimentais e ressaltam-se as inovações propostas pela metodologia do presente trabalho em relação às normas internacionais de amostragem vigentes, descritas na revisão bibliográfica.

5.1 AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DE CONSTITUIÇÃO

Os resultados experimentais, obtidos a partir da metodologia proposta, permitem a avaliação do FSE em todas as etapas do protocolo para a execução de ações preventivas, além da estimativa da massa mínima de amostra calculada de acordo com a teoria de amostragem de Pierre Gy. Observa-se que, especialmente nas frações mais grossas, obtêm-se massas mínimas muito maiores quando utilizada a equação de Gy, adaptada para o cálculo de massas mínimas representativas da distribuição granulométrica do lote, e também de sua umidade.

A norma apresenta em detalhes as etapas de preparação, as equações para os cálculos estatísticos do desvio-padrão relativo associado à heterogeneidade de constituição, e para a estimativa da massa mínima de amostra representativa. Entretanto, pelo fato de a seleção das alíquotas ser realizada em grupos de fragmentos, e não em cada um deles, não é possível isolar a influência da heterogeneidade de constituição. Dessa forma, incluída no desvio-padrão obtido pela norma ISO 6138:1991 (1991) existe a contribuição da heterogeneidade de distribuição e, conseqüentemente, da variância relativa ao erro de segregação e agrupamento.

O tratamento estatístico da ISO não leva em consideração os conceitos da TOS que incluem a fórmula de Gy, hoje a equação mais aceita internacionalmente para a estimativa da massa mínima representativa de amostra e da heterogeneidade de constituição.

A ISO 6138:1991 (1991) também não avalia a contribuição da heterogeneidade de constituição em cada etapa do protocolo de amostragem, diferentemente da proposta do trabalho, alinhada ao modelo cartesiano, que propõe a avaliação do desvio-padrão total, dividido em componentes menores.

5.2 AVALIAÇÃO DA HETEROGENEIDADE DE DISTRIBUIÇÃO

A ISO 6139:1993 (2004) descreve um procedimento experimental para a estimativa da heterogeneidade de distribuição, a fim de se obter o número de incrementos necessários para que determinada variância máxima, aceitável com base nas metas do controle de qualidade da operação, não seja excedida.

Assim como na TOS, a norma considera a heterogeneidade de constituição sempre associada à de distribuição; entretanto, utiliza apenas dois vetores para descrever a flutuação da qualidade: o de curto prazo e o de longo prazo. A razão para tanto é que a ISO descreve a flutuação da qualidade através de um modelo discreto, diferentemente da TOS, que considera o modelo contínuo com base em variáveis regionalizadas. Desse modo, com as modificações propostas pelo presente trabalho, além de se obterem resultados mais precisos do HFE, ainda se considera o terceiro fator relacionado a fenômenos cíclicos, que podem ser detectados através da análise variográfica.

Apesar de sua natureza transiente, que dificulta sua quantificação, o erro de segregação e agrupamento (GSE) pode ser estimado pontualmente por meio do teste

de heterogeneidade proposto no trabalho, que se baseou no teste da árvore de François-Bongarçon (1995).

Para a estimativa do GSE, também se utilizou a fórmula de Gy, desta vez calibrada através do procedimento experimental proposto no trabalho (seção 3.3.1). Diferentemente da proposta da ISO, com esse procedimento é possível avaliar a influência do GSE em todas as etapas do protocolo de amostragem e, por conseguinte, realizar uma análise crítica para uma melhoria contínua.

A flutuação da qualidade durante a amostragem, por exemplo de um lote unidimensional sobre um transportador de correia, é descrita pela TOS como HFE (Erro de Flutuação da Heterogeneidade) na forma de três vetores:

- a) HFE₁: constituído pela soma do efeito pepita (INE), do FSE e do GSE;
- b) HFE₂: representa a influência do tempo entre um incremento e outro, isto é, quanto maior o tempo entre eles, maior a influência desse vetor;
- c) HFE₃: ocorre quando existe um fenômeno cíclico, identificado em longo prazo, como a mudança cíclica de frentes de lavra que alimentam a usina.

Dessa forma, realizou-se no trabalho a estimativa experimental dos três vetores, tendo o primeiro (HFE₁) sido definido através da contribuição das variâncias do FSE, do GSE e do efeito pepita INE. Como resultado da soma dessas variâncias obteve-se o desvio-padrão relativo igual a 4,51%. Durante o procedimento experimental, adotou-se a obtenção dos incrementos a cada mil toneladas, o que resultou na contribuição do HFE₂ igual a 1,06% (desvio-padrão relativo, item 4.3.1). Como não se observou nenhum fenômeno cíclico no variograma, considerou-se a influência do terceiro vetor igual a zero. Vale ressaltar que, quando se detectam fenômenos cíclicos, a amostragem em intervalos de tempo fixos não deve ser adotada. O variograma no tempo zero representa a variância denominada “efeito pepita” pelos geoestatísticos, isto é, mesmo com o espaçamento de tempo igual a zero, no caso do transportador de correia parado, a variância do HFE não será igual a zero. Esse erro só pode ser avaliado através de um modelo contínuo, como proposto pelo trabalho. O erro associado ao efeito pepita foi estimado através da interpolação dos dados do variograma experimental em 1,18% (desvio-padrão relativo, item 4.3.1).

5.3 AVALIAÇÃO DA PRECISÃO

Através do teste de precisão proposto no trabalho, obtêm-se resultados experimentais que permitem a estimativa da variância total do sistema de amostragem no que diz respeito aos erros aleatórios. O FSE é o menor erro dentre todos, conforme indicado no protocolo de amostragem (Tabela 13).

O protocolo de amostragem descrito na Tabela 13, abrange todas as etapas do teste de precisão realizado no trabalho, desde a amostragem primária a cada mil toneladas até a pulverização da amostra de 200 gramas para ensaios analíticos. Conforme mencionado anteriormente, a fórmula de Gy, calibrada através do teste de heterogeneidade, permite a estimativa do FSE em cada etapa do protocolo de amostragem.

A ISO descreve um procedimento experimental para a determinação da precisão de um processo de amostragem e leva em consideração a precisão da preparação das amostras, bem como a do método analítico. Entretanto, a avaliação da precisão da preparação considera apenas os resultados das duplicatas, não detalhando a influência do FSE e do GSE em cada etapa do protocolo, como proposto pelo trabalho, o que permite melhorias importantes na preparação das amostras. Um exemplo de melhoria foi mostrado anteriormente na redução do número de etapas em relação à rotina de preparação, conforme detalhado na Figura 37, em que todo o material é seco e imediatamente pulverizado a 0,015 mm (d_{95}) antes das etapas de divisão, minimizando a influência do FSE e do GSE. Somando-se as variâncias de todas as etapas, obtém-se o desvio-padrão relativo total do FSE igual a 0,90 %, isto é, a contribuição somente do FSE em relação a um total de 10,18 %, estimado pelo teste de precisão. Esse valor poderia ser até três vezes maior, caso as etapas críticas do protocolo não fossem otimizadas através das modificações propostas pelo presente trabalho em relação à ISO 10277:1995 (2003).

5.4 MEDIÇÃO DA UMIDADE

Algumas propostas de melhoria em relação à ISO 9033:1989 (1989) são descritas no trabalho. A principal é considerar a fórmula de Gy para a estimativa da massa mínima representativa das amostras. Recomenda-se, ainda, que seja usada a adaptação dessa equação (PITARD, 1993) para representar a distribuição

granulométrica do lote, em razão da grande influência da granulometria do material na umidade. Outra importante melhoria proposta é a de que a massa inicial de cada incremento não sofra divisão em hipótese alguma, e não apenas para o diâmetro nominal acima de 22,4 mm, como menciona a ISO. Caso contrário, haverá interferência na integridade da amostra, pois os métodos de divisão não são eficientes para o minério de alumínio úmido, especialmente devido à presença de fração fina argilosa.

5.5 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação de amostras é especificada na ISO 6140:1991 (2001), que trata de forma abrangente as etapas e os cuidados necessários para se manter a representatividade das amostras.

A norma enfatiza que a etapa de secagem é importante; entretanto, restringe a temperatura máxima de secagem a 105 °C. Devido ao tempo demandado por essa etapa e à necessidade da entrega dos resultados pelo laboratório, que costuma ser urgente, o trabalho propõe um procedimento experimental a fim de verificar a possibilidade de aumentar a temperatura de secagem sem interferir na integridade da amostra. Ainda no mesmo contexto, propõe um procedimento de variação da quantidade de material em cada bandeja, com o objetivo de reduzir o tempo de secagem.

Na preparação de amostras para a análise granulométrica, diferentemente da apresentada do trabalho, a ISO propõe que o cálculo da massa mínima da amostra para representar as frações seja feito da mesma forma que para representar os teores, o que pode causar a subestimativa de massa, especialmente para os tamanhos de fragmento comuns em produtos de bauxita, superiores a 3 polegadas.

Os métodos de divisão de amostras estão bem descritos na ISO; entretanto, não é especificada a relação entre o número de incrementos de cada subamostra formada e a influência negativa da heterogeneidade de distribuição. A principal consequência é que alguns empreendimentos mineiros ainda persistem em métodos de divisão inadequados, como a pilha cônica, que produz apenas dois incrementos para cada subamostra formada.

Diferentemente da ISO, que apenas especifica a necessidade da avaliação da precisão dos métodos de divisão, neste trabalho propôs-se um procedimento experimental com essa finalidade.

5.6 TESTE DE VIÉS EM AMOSTRADORES AUTOMÁTICOS

A ISO 10226:1991 (1991) descreve o procedimento experimental para a avaliação de viés em amostradores automáticos mais aceito e utilizado. No entanto, o documento não especifica as medidas de prevenção para evitar a geração de um viés originalmente inexistente.

Antes de avaliar a presença de erros sistemáticos no sistema de amostragem, deve-se garantir que não existe erro de materialização do incremento (IME), conforme proposto no trabalho, pois o viés pode ser inserido durante a própria execução do teste, desde a etapa de amostragem primária até as etapas de preparação, especialmente quando se trata de amostras muito grandes, como é o caso do produto final embarcado. Como consequência, pode-se chegar a conclusões errôneas e condenar um amostrador cujo projeto e cuja operação estejam corretos.

O presente trabalho descreve em detalhes o projeto apropriado do equipamento de amostragem, não coberto pela norma, com a finalidade de garantir:

- a) a correta delimitação do incremento (IDE), de modo que a espessura do corte transversal ao fluxo cadente de fragmentos seja correto e constante;
- b) a correta extração do incremento (IEE). O trabalho descreve o projeto do cortador, incluindo as dimensões e a velocidade máxima do corte para que a amostragem seja probabilística;
- c) as diversas fontes de viés nas etapas de preparação (IPE), bem como as recomendações para que elas sejam eliminadas, que também não são incluídas nas normas ISO 10226:1991(1991) e ISO 6140:1991 (2001).

Como alternativa, este trabalho sugere a comparação entre as distribuições granulométricas de amostras obtidas pelo amostrador automático e suas duplicatas delimitadas corretamente sobre o transportador de correia. Não havendo diferenças significativas entre as distribuições das amostras e suas duplicatas, o amostrador pode ser considerado validado, visto que, para representar o teor de um lote, primeiramente a amostra deve representar sua distribuição granulométrica.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a Teoria da Amostragem (TOS) deve sempre ser levada em consideração nas normas de amostragem do setor mineral. Neste trabalho, em especial, sua importância foi demonstrada através de fundamentação teórica e procedimentos experimentais com a utilização de minério de alumínio como material de estudo. Recomenda-se que a estimativa dos erros de amostragem seja realizada em todas as etapas do empreendimento mineiro através da metodologia proposta, que associa os conceitos estatísticos e geoestatísticos à TOS.

Dentre todos os erros de amostragem, o menor é o erro fundamental de amostragem, que deve ser estimado com vistas ao controle estatístico de processos (CEP), à definição de protocolos ótimos nos laboratórios e à determinação de massas mínimas representativas em todas as etapas de amostragem.

A contribuição do erro de segregação e agrupamento (GSE) estimada neste trabalho é elevada, mas pode ser muito maior caso a metodologia empregada, especialmente nas etapas de divisão de amostras, não seja adequada quanto ao número de incrementos das subamostras obtidas.

O erro de flutuação da heterogeneidade (HFE) deve ser conhecido e levado em consideração para que se possa determinar o intervalo ótimo de amostragem. Muitas vezes, devido ao grande número de amostras geradas, existe a pressão, por parte da operação, para reduzir a frequência de amostragem. Nesse contexto, a análise variográfica é uma poderosa ferramenta para justificar os investimentos e o tempo necessário à obtenção do maior número de incrementos, permitindo uma estimativa confiável da qualidade do lote de material fragmentado.

Também se conhece a importância do projeto do sistema de amostragem e dos cuidados com o manuseio e a preparação dos incrementos, especialmente na rotina da mineração. Portanto, recomendam-se práticas corretas e o uso de equipamentos corretos de amostragem para evitar os erros sistemáticos, quantificados somente por meio de testes trabalhosos, demorados e, muitas vezes, dúbios.

Tal como para os erros de amostragem, o gerenciamento diário dos métodos analíticos no laboratório é de fundamental importância, visto que o erro analítico (AE) está incluído em todos os resultados das amostras enviadas ao laboratório. Práticas

laboratoriais devem sempre priorizar a qualidade dos resultados, e não apenas seu tempo de entrega. Dessa forma, os cuidados e os procedimentos experimentais descritos na metodologia proposta, tais como a otimização da temperatura e do tempo de secagem, devem ser levados em consideração.

A otimização de protocolos de amostragem no setor mineral não é tarefa simples. O monitoramento dos principais indicadores do processo através de cartas de controle deve ser constante para que ocorra a efetiva e contínua melhoria do processo. A especificação da qualidade do minério junto ao cliente deve contemplar a soma das variâncias dos erros gerados em todas as etapas do protocolo de amostragem. Além disso, o conhecimento detalhado das contribuições de cada fonte geradora de erro permite a atuação efetiva nas etapas críticas, evitando que os mesmos erros sejam repetidos no futuro.

Esse trabalho teve como principal objetivo enriquecer as normas atualmente existentes no que diz respeito aos procedimentos de amostragem e à verificação da precisão e da acurácia dos sistemas de amostragem. A Tabela 24 mostra um resumo das principais contribuições deste trabalho comparativamente com as normas internacionais vigentes.

Tabela 24 – Contribuições da tese às normas de amostragem vigentes

Tema	Contribuição da Tese
Heterogeneidade de constituição	Avaliação da influência da heterogeneidade de constituição de forma isolada, pelo fato de se amostrar os fragmentos um a um, além de se avaliar cada etapa do protocolo individualmente. Uso da fórmula de Gy para estimativa das massas mínimas de amostra.
Heterogeneidade de distribuição	Proposta de novo procedimento experimental para estimativa da heterogeneidade de distribuição. Avaliação da influência da heterogeneidade de distribuição em cada etapa do protocolo de amostragem.
Flutuação da qualidade	Utilização de modelo contínuo para estudo da frequência de obtenção de incrementos, além de utilizar maior número de vetores (HFE ₁ , HFE ₂ e HFE ₃) para essa avaliação.
Preparação de amostras	Proposta de melhorias nos procedimentos experimentais fundamentados na Teoria da Amostragem para Materiais Particulados de Pierre Gy (TOS), e na prática industrial.
Avaliação da precisão da amostragem	Avaliação dos erros de amostragem em todas as etapas do protocolo de amostragem utilizado. Isso permite minimizar a influência da heterogeneidade do minério, sobre as conclusões obtidas da precisão do equipamento avaliado.
Avaliação da acurácia da amostragem	Apresentação das medidas preventivas necessárias para se evitar que a amostra usada como referência no teste de viés não seja representativa, invalidando os resultados do teste.
Métodos analíticos	Proposta de boas práticas com base na prática industrial para se garantir dados confiáveis para o programa de QAQC do empreendimento mineiro.

Com base nos resultados experimentais, a minuta apresentada na Tabela 25 visa complementar as normas internacionais existentes para a amostragem de minério de alumínio e servir como referência para o controle de qualidade na mineração de bauxita da região amazônica.

Tabela 25 – Minuta de proposta com base nos resultados experimentais

Tópicos	Desvio-Padrão Relativo Máximo
FSE / Etapa do Protocolo	0,50%
GSE / Etapa do Protocolo	4,00%
$v(0) = \text{INE} + \text{demais erros}$	1,50%
HFE ₁	5,00%
HFE ₂	1,10%
HFE ₃	Quando > 0, deve-se realizar a amostragem com intervalos de tempo não regulares entre os incrementos.
IME	Zero
Precisão dos Métodos de Divisão	1,70%
Precisão da Amostragem Primária	12,00%
Erro Analítico	0,40 %

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os experimentos apresentados foram realizados com amostras de minério de alumínio da região de Juruti, no oeste do Pará. Os princípios teóricos aqui detalhados e os testes aqui propostos são aplicáveis tanto para bauxita de outras regiões quanto para outros tipos de minério. No entanto, as conclusões relacionadas aos resultados dos testes realizados com o minério de Juruti não devem ser tomadas como verdadeiras para outros tipos de minério. Recomenda-se que os testes propostos no presente trabalho sejam realizados para cada tipo de depósito e repetidos sempre que houver mudanças no projeto do amostrador, no processamento mineral, no procedimento de preparação de amostras ou nas características do minério.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, O.R. **Reconhecimentos geológicos no Valle do Amazonas:** Brasil Serviço Geológico Mineral. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional, 1922. p.74-83. (Boletim, n. 3).
- ALLEN, T.; KHAN, A. A. Critical evaluation of powder sampling procedures. **The Chemical Engineer**, n. 238, p. 108-112, 1970.
- ANDRIOTTI, J. L. S. **Fundamentos de Estatística e Geoestatística.** São Leopoldo: Editora UNISINOS, 2003. 165 p.
- BOLFARINE, H.; BUSSAB, W. O. **Elementos da amostragem.** Editora Blucher, 1. Ed. 2005.
- CARRASCO, P.; CARRASCO, P; JARRA, E. The economic impact of correct sampling and analysis practices in the copper mining industry. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 74, n. 1, p. 209-213, 2004.
- CHANG, F. C.; MOTT, H. Operations on power series and polynomials. **Journal of The Franklin Institute**, v. 299, n. 4, p. 227-243, 1975.
- CHAVES, A. P.; LIMA, J. R. B. Amostragem. In: CHAVES, A. P. (org.). **Manuseio de sólidos granulados.** 2. ed. rev. e aprimorada. São Paulo: Oficina de Textos, 2012. cap. 6, p. 226-322. (Teoria e prática do tratamento de minérios)
- CHIEREGATI, A. C.; PITARD, F. Fundamentos teóricos da amostragem. In: CHAVES, A. P. et al. **Manuseio de sólidos granulados.** 2. ed. rev. e aprimorada. São Paulo: Oficina de Textos, 2012. cap. 7, p. 323-364. (Teoria e prática do tratamento de minérios)
- CHIEREGATI, A.C.; PITARD, F. Amostragem. In: **Tratamento de minérios.** 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2018. cap. 2.
- CHIEREGATI, A.C. Reconciliação pró-ativa em empreendimentos mineiros. 2009. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- CHOWDHARY, K.; SAFTA, C.; NAJM, H. N. Enhancing statistical moment calculations for stochastic Galerkin solutions with Monte Carlo techniques. **Journal of Computational Physics**, v. 374, p. 1017-1030, Dec. 2018.
- COSTA NETO, P. L. O. Estatística. 2. ed. ver. e atualizada. São Paulo: Editora Blücher, 2002.
- FRANÇOIS-BONGARÇON, D. Sampling in the mining industry: theory and practice. Volume 1: Course notes and Transparencies. A Short Course presented by D. François-Bongarçon in the School of Mining Engineering, University of the Witwatersrand. 1995.

FRANÇOIS-BONGARÇON, D. Theory of sampling and geostatistics: an intimate link. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 74, n. 1, p. 143-148, 2004.

GUIMARÃES, B. **O garimpeiro**. São Paulo: Ática, 1991. 118 p.

GY, P. M. The analytical and economic importance of correctness in sampling. **Analytica Chimica Acta**, v. 190, p. 13-23, 1986.

GY, P.M. **Sampling of heterogeneous and dynamic material systems**: theories of heterogeneity, sampling and homogenizing. Amsterdam: Elsevier, 1992. (Data handling in science and technology, v. 10)

GY P.M. Introduction to the theory of sampling I. Heterogeneity of a population of uncorrelated units. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 67-76, 1995.

GY P.M. **Sampling for analytical purposes**. Chichester: Wiley, 1998.

GY, P.M. Sampling of discrete materials – a new introduction to the theory of sampling I. Qualitative approach. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 74, n. 1, p. 7-24, 2004.

INTERNATIONAL STANDARD. **ISO 9033:1989 (E)**: Aluminium ores – Sampling. Part 1: Determination of the moisture content of bulk material. June 2003.

IPEK H.; ANKARA, H.; OZDAG, H. Technical note: the application of statistical process control. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 7, p. 827-835, 1999.

KOYAMA, I. K.; CHIEREGATI, A. C.; ESTON, S. M. Teste de heterogeneidade como método de otimização de protocolos de amostragem. **Brasil Mineral**, n. 299, p. 63-68, set. 2010.

MINNITT, R. C. A.; RICE, P. M.; SPANGENBERG, C. Part 2: Experimental calibration of sampling parameters K and alpha for Gy's formula by the sampling tree method. **The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v.107, n. 8, p. 513-518, Aug. 2007.

MINNITT, R.; FRANÇOIS-BONGARÇON, D.; PITARD, F. F. Segregation free analysis for calibrating the constants k and α for use in Gy's formula. In: WORLD CONFERENCE OF SAMPLING AND BLENDING, 5th, 2011, Santiago. **Proceedings**. Santiago: GECAMIN, 2011. p. 133-150.

MONTORO, E. R.; PORCIÚNCULA, E. W.; OTTONI, M. L. **Estatística aplicada a processos críticos**. Poços de Caldas: ALCOA, 1993.

PITARD, F. F. **Pierre Gy's sampling theory and sampling practice**: heterogeneity, sampling correctness, and statistical process control. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1993.

PITARD, F.F. Effects of residual variances on the estimation of variance of the fundamental error. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 74, n. 1, p. 149-164, 2004.

PITARD, F.F. **Pierre Gy's theory of sampling and C. O. Ingamells' poisson process approach**. 2009. Thesis (Doctor of Philosophy) – Aalborg University, Campus Esbjerg, Denmark, 2009.

PITARD, F.F. “**Guidelines for acceptable allotted sampling uncertainty**”. In: World Conference on Sampling and Blending, 6th. WCSB6: proceedings, p. 89-98, Gecamin, Lima. 2013.

PITARD, F.F. **Theory of sampling as applied to process control**. Sampling Theory and Methods Course Press, WCSB 7, Bordeaux 2015.

SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.A. **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

STUART, M.; MULLINS, E.; DREW, E. Statistical quality control and improvement. **European Journal of Operational Research**, v.88, n.2, p. 203-214, Jan. 1996.

STANDARDS AUSTRALIA INTERNATIONAL, ISO 8685:1992 (E). Aluminium ores – Sampling. Part 1: Sampling procedures. June, 2003.

STANDARDS AUSTRALIA INTERNATIONAL, ISO 6140:1991 (E). Aluminium ores – Sampling. Part 3: Preparation of samples. March, 2001.

STANDARDS AUSTRALIA INTERNATIONAL, ISO 6138:1991 (E). Aluminium ores – Sampling. Part 4: Determination of heterogeneity of constitution. April, 2004.

STANDARDS AUSTRALIA INTERNATIONAL, ISO 10277:1995 (E). Aluminium ores – Sampling. Part 5: Methods for checking the precision of Sampling. May, 2003.

STANDARDS AUSTRALIA INTERNATIONAL, ISO 10226:1991 (E). Aluminium ores – Sampling. Part 6: Methods for checking the bias of sampling. May, 2003.

STANDARDS AUSTRALIA INTERNATIONAL, ISO 6139:1993 (MOD). Aluminium ores – Sampling. Part 7: Determination of quality variation. July, 2004.

YAMAMOTO, J. K.; BARBOSA, L. P. M. **Geoestatística: conceitos e aplicações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. 215 p.

ZUDA, L.; PAVLIK, P. Properties of alkali activated aluminosilicate material after thermal load. **International Journal of Thermophysics**, v. 27, n. 4, p.1250-1263, Jul. 2006.

APÊNDICE A – Dados experimentais fornecidos pela norma ISO 6139

Número do Incremento	Alumina Disponível (%)	Número do Incremento	Alumina Disponível (%)
1	56,4	31	56,3
2	56,1	32	56,0
3	55,8	33	56,3
4	56,7	34	56,4
5	56,4	35	56,3
6	56,5	36	56,1
7	56,4	37	57,5
8	57,3	38	56,6
9	57,4	39	56,5
10	56,4	40	56,4
11	56,8	41	56,6
12	56,3	42	56,5
13	56,8	43	56,2
14	57,9	44	57,2
15	56,5	45	56,7
16	57,1	46	56,6
17	55,5	47	56,4
18	56,0	48	56,6
19	56,9	49	55,7
20	56,2	50	55,4
21	55,8	51	57,0
22	56,1	52	56,0
23	55,9	53	55,5
24	56,5	54	55,6
25	56,8	55	55,4
26	56,4	56	55,4
27	56,3	57	55,8
28	56,2	58	53,9
29	56,5	59	55,4
30	56,5	60	55,7

APÊNDICE B – Dados experimentais obtidos no teste HT

Diâmetro	-38,1mm; +25,4 mm		-25,4mm; +12,7 mm		-12,7mm; +6,3mm		-6,3mm; +1,2mm	
Amostra	Massa (g)	% Al ₂ O ₃	Massa (g)	% Al ₂ O ₃	Massa (g)	% Al ₂ O ₃	Massa (g)	% Al ₂ O ₃
	M _q	a _q	M _q	a _q	M _q	a _q	M _q	a _q
1	1532,8	50,4	403,1	50,4	60,1	50,5	14	47,5
2	1624,6	50,6	410,5	50,1	60,4	50	14,4	47,4
3	1602,5	50,1	407,3	50,8	59,8	50,4	13,8	47,1
4	1599,7	50,8	405,9	50,1	58,2	51	13,5	47,9
5	1540,2	50,9	408,3	50,2	61,2	49,8	14,9	48,1
6	1624,4	50,1	406,2	50,4	61,5	49,3	14,2	47,3
7	1598,9	50,2	400,1	51,3	60,4	51,3	14,8	46,99
8	1615,9	49,8	415,3	49,5	60,3	50,3	13,9	47,3
9	1668,9	50,1	409,1	50,1	60,1	51,3	14,1	48,9
10	1653,1	50,8	403,3	51,4	58,9	50,3	14	48,1
11	1501,9	51,1	401,2	50,5	59,3	50,6	14,3	47,3
12	1549,9	50,1	405,6	50,3	61,4	50,4	13,4	48,7
13	1555,7	49,1	403,1	50,6	60,3	50,5	13,6	47
14	1534,2	49,8	407,1	50,9	58,7	51,3	14,5	47,33
15	1589	50,1	420,3	50,2	60,6	48,7	14,8	47,3
16	1678,2	50,3	404,2	50,1	61,1	48,9	14,3	47,12
17	1600,9	50,9	408,9	50,3	59,2	50,1	14,7	48,11
18	1688,1	51,2	409,4	50,3	55,4	50,4	14,8	47,2
19	1521,1	50,3	402,6	49,9	61,4	50,3	14,3	48,11
20	1590,4	50,9	402,3	51,2	59,3	50,8	14,9	47,2
21	1494,9	50,2	399,1	49,5	60,1	50,2	13,9	47,3
22	1530,8	50,4	400,8	50,3	60,5	49,2	14	48,1
23	1633,3	50,9	413,2	51,2	59,2	49,7	13,4	48,3
24	1503,6	50,1	416,9	49,2	59,8	50,1	15,1	48,3
25	1543	50,2	420,2	51,1	60,1	49,8	13,4	48,9
26	1543,2	50,4	407,4	50,9	62,2	48,6	14,8	47,5
27	1534,9	50,1	405,3	51,2	61,2	50,4	14,1	47,3
28	1539,4	49,5	403,1	50,3	62,3	51,2	13,5	47,1
29	1624,3	49,6	402	51,7	61,2	50,7	13,2	47,5
30	1569,3	50,3	430,1	49,1	59,3	50,5	15,7	47,9
31	1600,2	50,3	423,2	51,3	59,2	50,2	15,3	47,3
32	1623,3	50,9	390,8	49,3	62,1	50,9	14,2	48
33	1569,8	49,6	402,6	50,3	60,4	51,2	14,2	47,1
34	1588,9	51,3	404,3	51,6	60,3	51,3	14,1	47,5
35	1435,1	51,3	407,3	51,3	60,2	51,4	13,2	48
36	1499,2	50,9	411,1	51,5	61,2	50,3	13,1	48,3
37	1588,2	49,8	423,4	50,2	60,3	51,89	14,1	48,1
38	1703,2	50,2	389,8	49,8	58,4	51,3	14,3	47,99
39	1677,3	49,3	423,4	51,3	59,2	51,3	14,2	46,32
40	1555,3	51,3	398,1	51,2	60,1	50,4	14,6	46,8
41	1676,8	51,1	400,1	49,3	59,3	49,3	14,7	47,09
42	1744,2	50,9	407,1	50,1	59,2	50,1	13,2	47,2
43	1623,4	51,6	404,2	50,2	60,3	49,5	13,9	47,3
44	1639,1	50,3	405,8	51,3	60,5	50,4	14,1	47,5
45	1647,2	50,3	398,1	50	59,3	49,6	14,3	48,8
46	1490,8	51,8	407,1	51,3	58,2	49,8	14,9	47,5
47	1578,1	51,7	401,3	50,3	58,3	50,5	13,4	47,3
48	1539,3	50,3	405,7	51,1	58,8	50,2	15	47,3
49	1532,2	51,3	392,3	50,4	60,4	51,3	13,1	47,4
50	1634,2	50,2	420,2	51,8	62,3	50,9	14,4	47,8

APÊNDICE C – Dados experimentais obtidos para a estimativa do GSE

d ₉₅ (cm)	1,27		0,63		0,20		0,01	
Amostra	Peso (g)	Al ₂ O ₃ %	Peso (g)	Al ₂ O ₃ %	Peso (g)	Al ₂ O ₃ %	Peso (g)	Al ₂ O ₃ %
1	4924,3	49,32	2432,4	48,41	1201,2	47,43	1204,5	47,01
2	5030,2	49,26	2544,1	48,23	1241,5	47,53	1190,4	47,09
3	5001,9	49,2	2501,3	48,54	1253,2	47,53	1249,5	47,02
4	4980,3	49,27	2455,8	48,39	1245,6	47,52	1260,8	47,03
5	4993,8	49,31	2464,7	48,44	1233,5	47,45	1265,4	47,05
6	5123,3	49,23	2543,1	48,41	1279,3	47,6	1266,4	47,06
7	5203	49,23	2489	48,15	1222,4	47,54	1258,4	47,02
8	4880,9	49,22	2511,9	48,32	1234,5	47,55	1250,3	47,03
9	5012,1	49,21	2433,4	48,54	1200,4	47,23	1247,3	47,01
10	5043,6	49,21	2424,5	48,45	1243,5	47,55	1255,3	47,03
11	4888,3	49,12	2533,1	48,45	1250,9	47,53	1200,9	47,06
12	4953,8	49,23	2412,9	48,48	1204,6	47,57	1159,1	47,04
13	5079,2	49,32	2455,7	48,42	1122,3	47,51	1302,3	47,09
14	5024,1	49,28	2399,7	48,32	1263,4	47,23	1243,5	47,02
15	5002,1	49,4	2532,6	48,44	1233,5	47,48	1258,4	47,05
16	4983,4	49,12	2333,5	48,49	1100,3	47,49	1263,5	47,02
17	4932,2	49,19	2467,8	48,41	1255,9	47,54	1270,3	47,04
18	4878,3	49,6	2512,3	48,33	1234,8	47,55	1120,8	47,02
19	4982,4	49,3	2514,2	48,47	1250,3	47,4	1250,1	47,04
20	5040,3	49,13	2532,4	48,5	1250,2	47,39	1298,3	47,04
21	5032,3	49,5	2512,5	48,3	1113,4	47,49	1109,2	47,13
22	4932,1	49,26	2488,9	48,56	1250,3	47,3	1055,6	47,04
23	4887,9	49,23	2532,3	48,35	1233,4	47,54	1049,4	47,03
24	5100,3	49,12	2488,9	48,54	1244,5	47,32	1250,4	47,01
25	4923,4	49,22	2532,4	48,55	1260,3	47,47	1244,3	47,03
26	5021,7	49,21	2533,5	48,22	1071,3	47,5	1255,3	47
27	5023,3	49,6	2487,5	48,45	1244,9	47,47	1203,4	47,01
28	5000,7	49,34	2483,8	48,46	1253,3	47,3	1134,7	47,08
29	4980,3	49,27	2503,4	48,42	1247,5	47,54	1250,8	47,1
30	4998,1	49,22	2501,2	48,13	1245,3	47,52	1222,7	47,04
31	5023,4	49,15	2484,3	48,42	1250,2	47,48	1249,6	47,03
32	4976,1	49,23	2480,4	48,49	1249,7	47,43	1233,5	47,02

APÊNDICE D – Resultados experimentais utilizados no variograma

Observações	Al ₂ O ₃ (%)
1	47,51
2	47,99
3	46,09
4	49,43
5	46,39
6	49,48
7	49,39
8	49,69
9	49,84
10	49,36
11	49,86
12	49,81
13	50,09
14	50,09
15	50,46
16	50,29
17	50,50
18	50,56
19	51,13
20	51,53
21	51,57
22	47,62
23	51,42
24	52,07
25	50,78
26	52,16
27	52,18
28	47,67
29	52,68
30	52,17
31	51,93
32	47,27
33	52,54
34	51,84
35	52,65

APÊNDICE E – Dados experimentais obtidos para a estimativa do HFE

j	v(j)	S(j)	w(j)	S'(j)	w'(j)	Q	HFE (%)
0	2,47	0,00	2,47	0,00	2,47	-	-
0,5	2,46	1,23	2,47				
1	2,44	2,46	2,46	1,23	2,46	35	1,06%
1,5	2,28	3,64	2,42				
2	2,12	4,74	2,37	4,82	2,41	34	1,08%
2,5	2,17	5,81	2,32				
3	2,23	6,91	2,30	10,65	2,37	33	1,09%
3,5	1,81	7,92	2,26				
4	1,39	8,72	2,18	18,46	2,31	32	1,10%
4,5	1,79	9,51	2,11				
5	2,19	10,51	2,10	28,07	2,25	31	1,11%
5,5	1,92	11,53	2,10				
6	1,65	12,42	2,07	39,53	2,20	30	1,13%
6,5	2,01	13,34	2,05				
7	2,37	14,43	2,06	52,96	2,16	29	1,14%
7,5	2,33	15,60	2,08				
8	2,29	16,75	2,09	68,55	2,14	28	1,12%
8,5	2,24	17,89	2,10				
9	2,19	19,00	2,11	86,43	2,13	27	1,11%
9,5	1,97	20,04	2,11				
10	1,74	20,96	2,10	106,40	2,13	26	1,13%
10,5	2,22	21,95	2,09				
11	2,70	23,18	2,11	128,48	2,12	25	1,15%
11,5	2,77	24,55	2,13				
12	2,83	25,95	2,16	153,04	2,13	24	1,16%
12,5	3,04	27,41	2,19				
13	3,25	28,99	2,23	180,51	2,14	23	1,17%
13,5	3,07	30,57	2,26				
14	2,89	32,06	2,29	211,03	2,15	22	1,19%
14,5	3,11	33,56	2,31				
15	3,32	35,16	2,34	244,64	2,17	20	1,26%
15,5	3,53	36,88	2,38				
16	3,74	38,69	2,42	281,57	2,20	19	1,29%
16,5	3,67	40,54	2,46				
17	3,60	42,36	2,49	322,10	2,23	18	1,32%
17,5	4,04	44,27	2,53				
18	4,49	46,41	2,58	366,48	2,26	17	1,35%
18,5	4,41	48,63	2,63				
19	4,34	50,82	2,67	415,10	2,30	16	1,38%
19,5	4,50	53,03	2,72				
20	4,67	55,32	2,77	468,17	2,34	15	1,40%
20,5	4,99	57,74	2,82				
21	5,30	60,31	2,87	525,98	2,39	14	1,43%
21,5	5,60	63,03	2,93				
22	5,91	65,91	3,00	589,09	2,43	13	1,48%
22,5	5,83	68,84	3,06				
23	5,74	71,74	3,12	657,92	2,49	12	1,54%
23,5	6,59	74,82	3,18				
24	7,43	78,32	3,26	732,95	2,54	11	1,60%

APÊNDICE F – Resultados experimentais do teste de precisão

Observações	A (%Al ₂ O ₃)				B (%Al ₂ O ₃)			
	A/2		A/2		B/2		B/2	
	A/4	A/4	A/4	A/4	B/4	B/4	B/4	B/4
1	47,44	47,33	47,42	47,34	47,42	47,65	48,08	47,42
2	47,97	47,86	47,83	47,86	48,09	48,01	49,09	47,24
3	46,87	46,01	45,83	46,13	45,51	45,44	46,03	46,89
4	49,34	49,44	49,23	49,23	49,63	49,61	49,44	49,52
5	46,27	46,21	46,24	46,35	46,42	46,44	46,43	46,74
6	49,85	48,98	49,78	49,70	49,64	49,53	49,21	49,12
7	49,69	49,08	49,12	49,27	49,52	49,48	49,33	49,63
8	49,44	49,58	49,63	49,66	49,64	49,67	49,43	50,44
9	49,98	49,86	49,97	50,10	49,57	49,70	49,33	50,22
10	49,19	49,10	49,32	49,35	49,55	49,54	49,54	49,31
11	49,88	49,27	49,95	49,88	49,31	49,51	50,54	50,52
12	49,36	50,33	50,29	49,77	49,58	49,78	49,56	49,80
13	50,01	49,99	50,07	49,87	49,92	49,88	50,33	50,64
14	50,32	50,43	49,85	49,29	49,75	49,63	50,94	50,53
15	50,33	50,12	50,35	50,60	50,44	50,84	50,47	50,55
16	50,73	50,68	50,23	50,02	50,58	49,22	50,54	50,33
17	50,73	50,81	50,74	50,19	50,11	51,09	50,13	50,22
18	50,31	50,63	50,11	50,66	50,92	50,52	50,56	50,74
19	51,54	51,98	50,89	50,52	51,12	51,10	50,91	51,01
20	51,96	51,72	51,98	50,99	51,78	51,12	51,44	51,22
21	51,34	51,91	51,62	51,91	51,91	51,09	51,43	51,33
22	48,03	47,89	47,64	47,42	47,44	47,52	47,64	47,34
23	51,11	51,19	51,43	51,44	51,63	51,55	51,44	51,55
24	52,60	52,34	51,96	51,93	51,93	52,02	51,87	51,94
25	50,60	50,79	50,66	50,64	50,83	50,88	50,76	51,05
26	52,43	52,99	51,73	51,91	52,02	51,96	52,09	52,15
27	51,88	52,34	52,63	52,34	52,43	52,23	51,88	51,72
28	47,54	47,45	47,67	47,61	47,76	47,73	47,73	47,83
29	52,87	52,55	52,81	52,95	52,43	52,64	52,69	52,53
30	52,43	52,56	51,18	52,07	52,32	52,26	52,24	52,33
31	51,88	51,79	51,90	51,73	51,65	51,95	51,99	52,53
32	47,12	47,11	47,19	47,12	47,34	47,43	47,53	47,32
33	52,43	52,52	52,64	52,13	52,88	52,65	52,54	52,53
34	52,43	51,93	51,77	51,76	51,21	51,73	51,88	52,00
35	52,84	52,67	52,53	53,08	52,74	52,77	52,33	52,22

APÊNDICE G – Média dos teores de Al_2O_3 dos cortes A e B do teste de precisão

Observações	A	B
1	47,38	47,64
2	47,88	48,11
3	46,21	45,97
4	49,31	49,55
5	46,27	46,51
6	49,58	49,38
7	49,29	49,49
8	49,58	49,80
9	49,98	49,71
10	49,24	49,49
11	49,75	49,97
12	49,94	49,68
13	49,99	50,19
14	49,97	50,21
15	50,35	50,58
16	50,42	50,17
17	50,62	50,39
18	50,43	50,69
19	51,23	51,04
20	51,66	51,39
21	51,70	51,44
22	47,75	47,49
23	51,29	51,54
24	52,21	51,94
25	50,67	50,88
26	52,27	52,06
27	52,30	52,07
28	47,57	47,76
29	52,80	52,57
30	52,06	52,29
31	51,83	52,03
32	47,14	47,41
33	52,43	52,65
34	51,97	51,71
35	52,78	52,52

APÊNDICE H – Distribuição de t-Student

graus liberdade	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	1,00	3,08	6,31	12,71	31,82	63,66	127,30	318,30	636,60
2	0,82	1,89	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	22,33	31,60
3	0,77	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	10,21	12,92
4	0,74	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	7,17	8,61
5	0,73	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	5,89	6,87
6	0,72	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,21	5,96
7	0,71	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	4,79	5,41
8	0,71	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	4,50	5,04
9	0,70	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,30	4,78
10	0,70	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,14	4,59
11	0,70	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,03	4,44
12	0,70	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06	3,43	3,93	4,32
13	0,69	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	3,85	4,22
14	0,69	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98	3,33	3,79	4,14
15	0,69	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	3,73	4,07
16	0,69	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	3,69	4,02
17	0,69	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,65	3,97
18	0,69	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,61	3,92
19	0,69	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,58	3,88
20	0,69	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,55	3,85
21	0,69	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83	3,14	3,53	3,82
22	0,69	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,51	3,79
23	0,69	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81	3,10	3,49	3,77
24	0,69	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,47	3,75
25	0,68	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79	3,08	3,45	3,73
26	0,68	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,44	3,71
27	0,68	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77	3,06	3,42	3,69
28	0,68	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,41	3,67
29	0,68	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76	3,04	3,40	3,66
30	0,68	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,39	3,65
35	0,68	1,31	1,69	2,03	2,44	2,72	3,00	3,34	3,59
40	0,68	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,31	3,55
45	0,68	1,30	1,68	2,01	2,41	2,69	2,95	3,28	3,52
50	0,68	1,30	1,68	2,01	2,40	2,68	2,94	3,26	3,50

APÊNDICE I – Resultados de Al_2O_3 referentes à avaliação do método de divisão

Observações	Massa (g)	Al_2O_3 (%)
1	2503	48,24
2	2583	46,71
3	2498	49,5
4	2510	47,7
5	2433	49,1
6	2459	47,1
7	2512	49,1
8	2484	47,9
9	2491	48,41
10	2502	47,87
11	2521	48,1
12	2523	49,45
13	2502	48,53
14	2498	47,91
15	2450	47,3
16	2433	47,32
17	2533	48,12
18	2453	48,21
19	2532	47,12
20	2433	47,9
21	2487	47,1
22	2498	48,32
23	2501	46,3
24	2421	48,32
25	2498	47,86
26	2502	46,98
27	2533	48,58
28	2549	48,53
29	2488	48,71
30	2401	47,34
31	2581	48,9
32	2483	49

APÊNDICE K – Resultados de Al_2O_3 do padrão certificado para a avaliação do AE

Observações	% Al_2O_3
1	49,23
2	49,34
3	48,93
4	49,10
5	49,13
6	49,33
7	49,20
8	49,10
9	48,84
10	48,95
11	49,39
12	49,10
13	48,92
14	49,07
15	49,02
16	49,08
17	49,38
18	49,37
19	49,19
20	49,12
21	49,13
22	49,05
23	49,17
24	49,02
25	49,08
26	49,13
27	48,96
28	49,16
29	48,87
30	48,78
31	48,88
32	49,30
33	49,13
34	48,94
35	48,97
36	49,01
37	48,97
38	49,03
39	49,31
40	49,25
41	48,70
42	49,31