

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS ARGILOSOS DO BAIXO JAGUARIBE (CE) BASEADA EM MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CLAYEY SEDIMENTS FROM THE LOW COURSE OF THE JAGUARIBE RIVER (NORTHEASTERN BRAZIL) BASED ON MULTIVARIATE ANALYSIS

HELANO REGIS DA NOBREGA FONTELES

Agência Nacional de Mineração - ANM. Av. Padre Antônio Tomás, 2110 - Aldeota, Fortaleza - CE, 60140-160. E-mail: helano.fonteles@anm.gov.br

Resumo - A região do Baixo Jaguaribe, porção leste do Estado do Ceará, destaca-se por ser um território de expressiva atividade econômica devido à indústria ceramista lá existente. Destacam-se como matérias-primas, os sedimentos argilosos e argilo-arenosos encontrados na planície de inundação do rio Jaguaribe. Com o objetivo de caracterizar tais materiais do ponto de vista geoquímico e possíveis implicações tecnológicas, buscou-se investigar as correlações entre os teores de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , K_2O e CaO (estes dois últimos considerados elementos fundentes essenciais), com uso de técnicas de Análise por Regressão Linear Múltipla (ARM) e de Análise por Componentes Principais (ACP). As principais correlações observadas foram: $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$. Na ACP, as duas primeiras componentes principais respondem por 67,68% da variância explicada da matriz de dados. A CP1 é definida basicamente pelas cargas fatoriais de Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 , enquanto a CP2, correlaciona-se com os teores de K_2O e TiO_2 . Com a ARM, foi possível estabelecer um modelo geral de regressão linear em que os teores de CaO e K_2O foram considerados imprevisíveis, podendo representar variações químicas nas matérias-primas e implicar a qualidade das peças cerâmicas.

Palavras-chave: ACP; correlação; regressão múltipla; produtos cerâmicos

Abstract - The low course of the Jaguaribe river region, Northeastern Brazil, encompasses relevant economic activities due to the ceramic industries there. The clayey and clay-sandy sediments at the Jaguaribe River's floodplain are used as raw materials for red ceramic inputs to civil construction. This study aimed to explore the possible geochemical variables' correlations and the technical implications to produce the input. An exhaustive database comprised of SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O , CaO e MnO grades was analyzed through principal components analysis (PCA) and linear multiple regression analysis (MRA). The main computed correlations are $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$. PCA outcomes confirmed PC1 and PC2 as the most data-cloud variance retaining components, circa 68%. PC1 describes the inter-relations between Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 grades. PC2 is closely associated with K_2O and TiO_2 factorial loads. MRA provided some interesting results showing that CaO and K_2O contents stood out from the general linear correlation model, meaning that these geochemical variables can be unpredictable inducing uncertainty to the quality control of the ceramic production.

Keywords: PCA, correlation, multiple regression, ceramic inputs

Citação: FONTELES, H. Caracterização geoquímica dos sedimentos argilosos do baixo Jaguaribe (CE) baseada em métodos de análise multivariada. Boletim Paranaense de Geociências, v. 80, n.1, p. 44-55. 2022.

1. INTRODUÇÃO

A região do Baixo Jaguaribe é muito conhecida no cenário econômico cearense por abrigar importante polos ceramistas na produção de cerâmica vermelha (telhas e tijolos, principalmente). Cavalcanti et al. (2013) estimam que há pelo menos 140 unidades produtivas instaladas na região, localizada no leste cearense/oeste potiguar abrangendo partes das áreas dos municípios de: Russas, Jaguaruana, Alto Santo, Limoeiro do Norte, Quixeré, Aracati, Palhano, Tabuleiro do Norte, Morada Nova, Itaíçaba e São João do Jaguaribe. Destaca-se neste contexto, o município de Russas que detém mais de 68% das empresas ceramistas instaladas, caracterizando-o como o maior polo produtor da região, conforme os supracitados autores. Segundo Cavalcanti et al. (2013), a matéria-prima utilizada na produção das peças cerâmicas é constituída por argila cinza, argila amarronzada, argila siltosa, silte argiloso e silte, nos quais, a partir da profundidade de 1,0 m eventualmente ocorrem nódulos calcários e concreções limoníticas, ambos com diâmetros variados, grano-ascendentes com o aumento da profundidade.

Neste artigo, objetivou-se avaliar os dados geoquímicos de óxidos maiores obtidos por fluorescência de raios-X de amostras de sedimentos argilosos presentes e distribuídos em parte da planície do Baixo Jaguaribe, localizada nos municípios de Russas, Quixeré e Limoeiro do Norte. As amostras foram coletadas na etapa de pesquisa mineral durante a vigência dos títulos minerários outorgados à Cooperativa de Base Mineral de Russas e do Vale Jaguaribano (COOBAM) pelo antigo Departamento Nacional de Pesquisa Mineral - DNPM (atual Agência Nacional de Mineração - ANM).

As amostras coletadas forneceram uma extensa base de dados geoquímicos. Para condução da investigação exploratória do banco de dados organizado, algumas perguntas necessárias foram, assim, formuladas:

1) quais são as relações entre as variáveis geoquímicas estudadas e seus significados geológicos, em termos genéticos?

2) como comportam-se estatisticamente os óxidos considerados como elementos refratários e fundentes?

Para responder estas perguntas, considerando essa base de dados geoquímicos, alguns métodos de análise multivariada foram empregados buscando, em uma primeira etapa, obter um espaço topológico fatorial onde todas as variáveis geoquímicas foram analisadas conjuntamente e; em uma segunda etapa, as relações estatísticas mais sutis entre as variáveis foram identificadas, de modo a conhecer suas implicações à qualidade das matérias-primas como insumos nos processos produtivos da cerâmica vermelha manufaturada na região de estudo.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO E ASPECTOS REGIONAIS ÁREA

A área de estudo situa-se na região do Baixo Jaguaribe. Geologicamente, corresponde a um extenso e variado pacote sedimentar fluvial composto por sedimentos argilosos, areias argilosas, quartzosas, quartzofeldspáticas e conglomeráticas com matéria orgânica ou não, a depender do local (Fig. 1). Em termos de sistemas deposicionais, o rio pode variar facilmente de anastomosado a meandrante conforme o regime hidrológico do curso principal e de seus afluentes, regime esse fortemente dependente da pluviometria do período chuvoso (Lima, 2009).

A oeste situa-se a borda da Bacia Potiguar que é representada pelo Complexo Jaguararetama de idade paleoproterozoica, constituído por anfíbolitos, xistos, metacalcários e quartzito, além da Suíte Intrusiva Itaporanga (mais ao sul), de idade neoproterozoica, formada por dioritos, granitos, granodiorito e monzonito (Fig. 1). A Bacia Potiguar, na sua porção emersa, é representada basicamente pelas Formações Jandaíra (calcários) e Açú (arenitos). A oeste também se destaca a Formação Faceira, que

representa uma singularidade da estratigrafia cenozoica cearense, já que foi individualizada como formação do Grupo Barreiras e composta por arenitos conglomeráticos que margeiam o leito do rio Jaguaribe por até quase 54 km (Cavalcante et al., 2003).

Nesta região, os principais afluentes do rio Jaguaribe são os rios: Banabuiú que percorre parte do Sertão Central cearense; Quixeré, que margeia a borda da cuesta da Chapada do Apodi (região limítrofe entre o Ceará e o

Rio Grande do Norte). Com relação aos aspectos geomorfológicos (Fig. 2), a região estudada está inserida na planície de inundação do rio Jaguaribe, o qual, de maneira geral, apresenta-se como um corpo fluvial encaixado em um vale modelado por superfícies de erosão/deposição que remontam aos eventos morfo-tectônicos atuantes no Cenozoico (Maia, 2005).

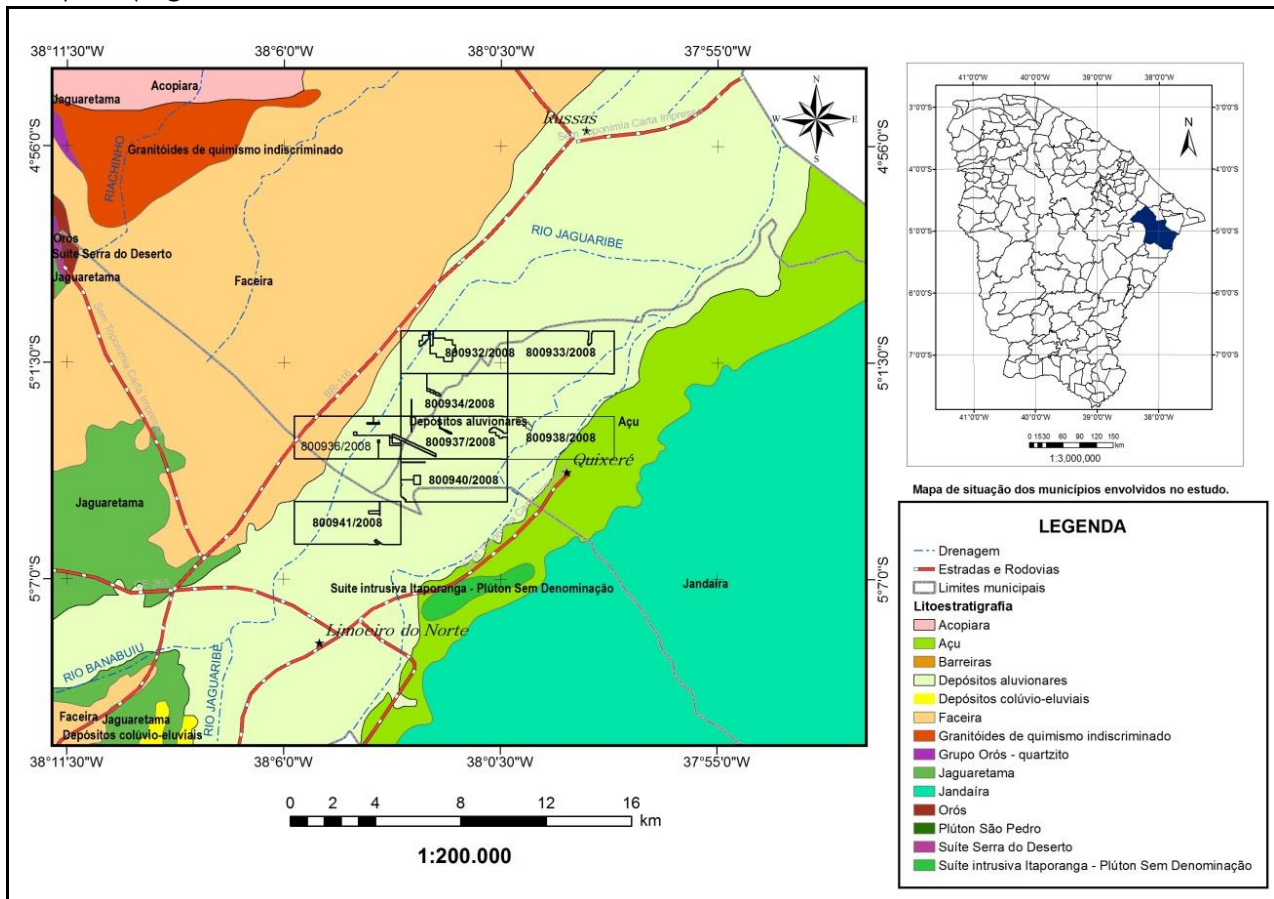


Figura 1. Mapa geológico da região do Baixo Jaguaribe (escala 1:200.000) com destaque às áreas com alvarás de pesquisa estudadas. Os números inscritos nas poligonais referem-se à nomenclatura processual utilizada pela ANM (Adaptado de Cavalcante et al., 2003).

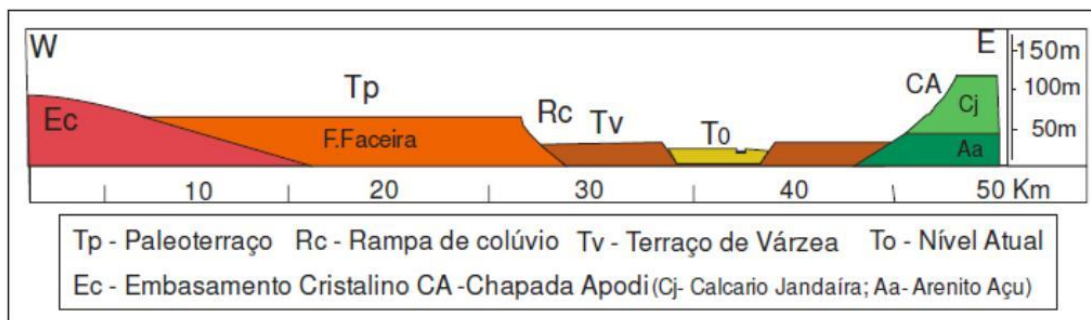


Figura 2. Perfil geomorfológico esquemático transversal da região do vale do Baixo Jaguaribe (Modificado de Maia, 2005 segundo Lima, 2009).

Os sedimentos são basicamente materiais inconsolidados com texturas que variam de argilosa, argila siltosa até argila arenosa. Em sua composição mineralógica foram descritas concreções carbonáticas, lateríticas, além da presença de micas (dominantemente muscovita). O exame tátil-visual dos sedimentos permitiu identificar em algumas amostras o caráter plástico, o que denota, nestes casos, um percentual maior de argila na composição granulométrica do sedimento (Fig. 3).

Lima (2009) caracterizou a composição mineralógica das argilas aluvionares do Baixo Jaguaribe - na região da cidade de Russas, por

difração de raios X, que possibilitou a identificação dos argilominerais illita e caolinita e dos minerais quartzo, plagioclásio e feldspatos potássicos.

Do ponto de vista de química mineral, argilominerais, quartzo, feldspatos e plagioclásios são fontes primárias de SiO_2 , K_2O e Al_2O_3 . Já os teores de CaO podem ser explicados pela eventual presença de carbonatos oriundos da Formação Jandaíra e de plagioclásios das rochas do embasamento.

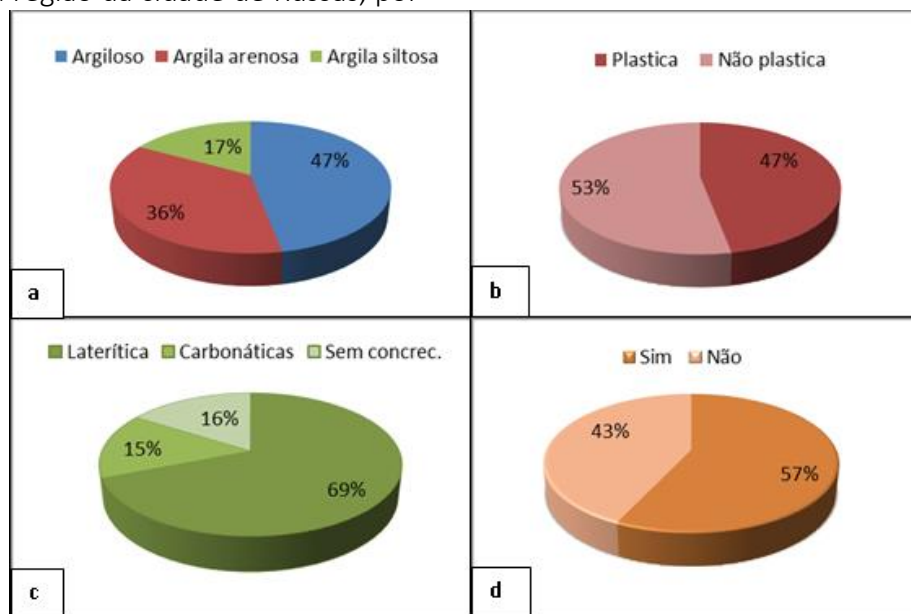


Figura 3. Atributos sedimentológicos definidos na fase de execução das sondagens a trado: a) textura dos materiais; b) Plasticidade; c) Presença de concreções e; d) Presença de mica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Trabalhos de Campo

As amostras foram obtidas em diversas campanhas de pesquisa mineral para fins de caracterização dos sedimentos argilosos como matérias-primas na fabricação de telhas e tijolos para uso na construção civil. Os trabalhos de pesquisa foram encomendados pela Cooperativa de Base Mineral de Russas e do Vale Jaguaribano (COOBAM) a uma empresa de consultoria independente. Esta cooperativa era detentora de vários direitos minerários materializados por alvarás de pesquisa publicados pela Agência Nacional Mineração (ANM).

A fase de prospecção mineral consistiu basicamente na execução de 133 (cento e trinta e três) sondagens a trado localizadas conforme as particularidades dos terrenos situados nas margens oeste e leste do rio Jaguaribe, nas imediações dos municípios de Russas, Quixeré e Limoeiro do Norte, situados na porção leste do Estado do Ceará. A profundidade máxima alcançada por essas sondagens foi de 1,5 m, por critério definido pela cooperativa titular dos direitos minerários vigentes à época.

A preparação destas amostras foi iniciada com a coleta a partir do material extraído da concha do trado manual utilizado e selecionado em uma lona para depois ser

devidamente armazenado em sacos plásticos com uma quantidade média de 1 (hum) kg por amostra. Estando as mesmas etiquetadas e codificadas, estas foram encaminhadas ao laboratório especializado com sede em Russas para a realização dos seguintes procedimentos: desagregação manual, secagem em estufa a 60°C por cerca de 20 horas e; seleção por fracionamento por peneira ABNT 50 de 200 mesh.

3.2. Caracterização Química

As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC) por espectrometria de fluorescência de raios X (flúor-urânio) em 15 g de amostra (retirada da fração de 200 mesh), dos quais, 2 g foram misturados com 2 g de tetraborato de lítio para formulação de um composto para fusão em uma mufla a 1.000°C para posterior formação de composto vítreo, que foi pulverizado e prensado e submetido ao espectrômetro para análise.

A base de dados utilizada neste estudo abrange 105 amostras nas quais foram obtidas as concentrações dos óxidos maiores (em percentuais) de: SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O , CaO e MnO . Cumpre ressaltar que as amostras analisadas no presente artigo são oriundas de 8 (oito) áreas com alvarás de pesquisa outorgados pela ANM, daí sendo possível obter uma matriz de dados formada por 735 observações (Fig. 1).

As bases de dados foram preparadas em planilhas eletrônicas com uso do aplicativo Microsoft Excel® 2010 para Microsoft Windows®. Para a execução da etapa de processamento estatístico univariado e multivariado foi utilizado o programa computacional StatSoft Statistica® 10 for Windows®.

3.3. Métodos Multiderivados Aplicados

3.3.1. Análise por Componentes Principais (ACP)

Como meio para investigar as relações entre variáveis geoquímicas em uma extensa base de dados, faz-se necessário lançar mão de

recursos matemáticos para o tratamento desta matriz de dados. Estes meios normalmente estão disponíveis nos métodos de análise multivariada (Hair et al., 2005).

Ao se realizar as análises estatísticas baseadas em métodos multivariados, há duas abordagens gerais que podem ser consideradas:

- 1) estudo de inter-relações estatísticas das variáveis em conjunto, que podem descrever um arranjo associativo geral das variáveis e dos dados das amostras (p.ex. métodos de classificação hierárquica ascendente e *k-means clustering*);
- 2) redução do espaço multidimensional para representações mais simplificadas que não impliquem uma perda de informações. Neste caso especificamente, são realizadas análises intrínsecas de matrizes de variância-covariância, muito particulares dos métodos por regressão linear múltipla e fatoriais (p.ex.: análise por componentes principais, análise das correspondências e análise discriminante) (Lebart et al., 1984; Davis, 1986; Wold, 1987; Brown, 1998).

Dentre os métodos elencados acima, dois foram escolhidos, visando:

- 1) a obtenção de fatores ou componentes que descrevam conjuntamente as variáveis analisadas em um plano próprio, neste caso, a análise por componentes principais (ACP);
- 2) definir correlações entre as variáveis mais importantes e que melhor explicam uma única variável, como trata a análise por regressão linear múltipla (ARM).

Enquanto método, a ACP tem por objetivo a redução da matriz inicial de dados, a qual é possível com o cálculo de um número bem menor de combinações lineares, sem que haja perda de informação primária, nem distorção das relações entre as variáveis originais. Cada componente principal (CP) é, matematicamente, uma parcela da variância explicada dos dados, ou seja, uma medida de retenção do momento da inércia. Normalmente, as duas ou três primeiras componentes principais descrevem a maior parte desta variância (Lebart et al., 1984; Brown, 1998).

A ACP tem como premissa estatística, a condição de que as componentes sejam independentes, ou seja, não são correlacionadas; de que a variância seja unitária e; de que os dados tenham distribuições multigaussianas.

Apesar das premissas teóricas da ACP terem sido herdadas da clássica teoria da análise de correlação, o método apresenta a vantagem da robustez diante de variáveis cujas funções de distribuição não são multigaussianas; sendo assim, considerado muito útil à identificação de anomalias geoquímicas em rochas cujas composições podem apresentar fortes correlações entre óxidos ou outros elementos químicos, como discutido por Wold et al. (1987) e Fonteles et al. (2018).

3.3.2. Análise por Regressão Linear Múltipla (ARM)

A análise por regressão linear múltipla (ARM) segue os mesmos princípios matemáticos da regressão linear clássica para obtenção de uma medida de correlação entre uma variável dita dependente e outra independente ou preditiva. O ajuste do modelo é realizado também, por mínimos quadrados, com o condicionamento de soma dos resíduos igual a zero. A ARM, por outro lado, foi formulada para lidar não apenas com uma, mas com mais de duas variáveis independentes simultaneamente (Brown, 1998; Hair et al. 2005).

A estimação de uma variável em função, apenas, de outra, para alguns fenômenos pode produzir resultados insuficientes para verificação de uma explicação aceitável. Contudo, quando outras variáveis têm suas realizações disponíveis para uma análise conjunta, a estimação da variável de interesse pode melhorar substancialmente. A ARM parte explicitamente desta premissa ao adotar um modelo linear geral.

A obtenção deste modelo baseia-se em hipóteses de trabalho a serem formuladas inicialmente para o estabelecimento do nível de significância estatística sob o qual estas hipóteses serão testadas. O teste das hipóteses é realizado com fundamento na

análise de variância em que a estatística F é calculada e, cujo valor é confrontado com o valor teórico (tabelado) da função de distribuição de probabilidades de Fisher, para um dado par de graus de liberdade.

O procedimento *backward stepwise* foi adotado para execução da ARM com o objetivo de examinar e remover a colinearidade, ou seja, evitar o efeito resultante de fortes correlações eventuais entre as variáveis que pode introduzir viés no processo de estimação. As variáveis com correlações de baixa significância são progressivamente (passo-a-passo) retiradas da análise, ficando - de acordo com o número de passos, somente aquelas cujos coeficientes de correlação parcial são estatisticamente significativos (Brown, 1993, 1998; Hair et al., 2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise Exploratória

Como etapa preliminar, as estatísticas descritivas das variáveis foram analisadas (Tabela 1). Nesta tabela, se constata que os valores de média aritmética e mediana estão muito próximos, além dos baixos valores de desvio padrão que denotam valores de coeficiente de variação pouco expressivos. As variáveis que apresentam os coeficientes de variação (C.V.s) mais elevados são: Fe_2O_3 , CaO e MnO .

O cálculo da matriz de correlação foi realizado como a primeira fase da investigação por métodos multivariados de forma exploratória. As correlações mais significativas foram: $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MnO}$. Nos ajustes por mínimos quadrados, os valores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 tendem a aumentar com a diminuição de SiO_2 (Tabela 2).

A correlação mais expressiva observada foi entre as variáveis SiO_2 e Fe_2O_3 com $r = -0,8361$ (Tabela 2). As estatísticas descritivas para os teores de SiO_2 apontam que os valores dessa variável se distribuem com baixo coeficiente de variação, cerca de 5%.

4.2 Análise por Componentes Principais (ACP)

A ACP foi executada considerando todas as variáveis geoquímicas (Tabela 5). As duas primeiras componentes principais (CP) respondem por 67,68% (Tabela 3) da variância total explicada nos dados, o que foi

considerado satisfatório para investigação da inter-relação das variáveis geoquímicas, considerando o critério de Kaiser (Manly, 1994).

Tabela 1. Estatísticas descritivas das variáveis analisadas.

Variável	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	C.V. (%)
Al ₂ O ₃	17,3618	17,3115	11,8790	21,9860	1,8163	10,46
SiO ₂	60,0491	59,9350	51,1870	70,5520	2,9830	4,97
K ₂ O	5,2261	5,1548	4,1816	7,4175	0,5299	10,13
CaO	2,6447	2,4832	1,3906	4,9072	0,6839	25,86
TiO ₂	1,6433	1,6479	1,2478	2,6030	0,1860	11,32
MnO	0,1701	0,1716	0,0001	0,2369	0,0458	26,94
Fe ₂ O ₃	11,0392	11,1385	4,7720	19,8390	2,3256	21,07

Tabela 2. Matriz de correlação baseada no coeficiente r de Pearson.

Variável	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	1,0000						
SiO ₂	<u>-0,6105</u>	1,0000					
K ₂ O	<u>-0,6272</u>	0,2796	1,0000				
CaO	<u>-0,5763</u>	0,3351	0,2920	1,0000			
TiO ₂	0,0108	-0,3373	0,2959	-0,2159	1,0000		
MnO	0,0900	-0,4051	-0,0448	-0,2706	0,3091	1,0000	
Fe ₂ O ₃	0,3122	<u>-0,8361</u>	-0,1464	-0,3093	0,4249	<u>0,5476</u>	1,0000

Tabela 3. Autovalores calculados e o percentual de variância explicada.

CP	Autovalor	% Variância Total	% Cumulativo
1	3,034	43,34	43,34
2	1,703	24,33	67,68
3	0,830	11,86	79,53
4	0,665	9,50	89,04
5	0,410	5,86	94,90
6	0,291	4,15	99,05
7	0,067	0,95	100

Tabela 4. Cargas fatoriais obtidas das variáveis geoquímicas.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7
Al ₂ O ₃	-0,7186	-0,5674	0,1302	0,1456	0,0083	0,3306	-0,1189
SiO ₂	0,8856	-0,0962	0,2048	-0,3306	0,1344	-0,0835	-0,1738
K ₂ O	0,4612	0,7238	0,2346	0,1043	-0,3904	0,2095	-0,0338
CaO	0,6179	0,2461	-0,6143	0,3330	0,2152	0,1444	-0,0466
TiO ₂	-0,3945	0,6801	0,4339	0,1539	0,4115	0,0234	0,0019
MnO	-0,5497	0,4420	-0,3233	-0,6043	0,0466	0,1752	0,0000
Fe ₂ O ₃	-0,8252	0,3601	-0,2145	0,1550	-0,1478	-0,2802	-0,1377

A Fig. 4 ilustra o plano fatorial em que as variáveis SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 encontram-se correlacionadas e, pelo fato de estarem ocupando quadrantes opostos do plano, indicam que há um comportamento geoquímico geral nos sedimentos em que os mesmos tendem a ser mais ferro-aluminosos à medida que a quantidade de sílica diminui. De acordo com a tabela 4, tais variáveis possuem as maiores cargas fatoriais da CP1, enquanto a CP2 é composta basicamente pelas cargas fatoriais dos óxidos K_2O , TiO_2 , seguidas pela carga devida à variável Al_2O_3 . O plano fatorial das amostras tem a sua principal expressão na dispersão das cargas ao longo do eixo da CP1, em torno da qual se desenvolve uma nuvem de pontos

grosseiramente elipsoidal (Fig. 5). Tal padrão coaduna-se com o já observado na Fig. 4, no que trata das cargas fatoriais das variáveis. Buscando-se a identificação de valores anômalos, uma elipse foi definida com base em intervalo de confiança (95%) bicaudal (da função de distribuição gaussiana) dos valores médios das CP1 e CP2, ao se calcular $\pm 1,96 \cdot \text{DP}$ para as cargas fatoriais amostrais. Destaca-se, em meio à base de dados, uma amostra anômala em Fe_2O_3 que se encontra isolada do padrão de distribuição fatorial definido. Tal amostra representa o máximo deste óxido conforme apresentado na Tabela 1, destacando-se no plano fatorial das amostras (Fig. 5).

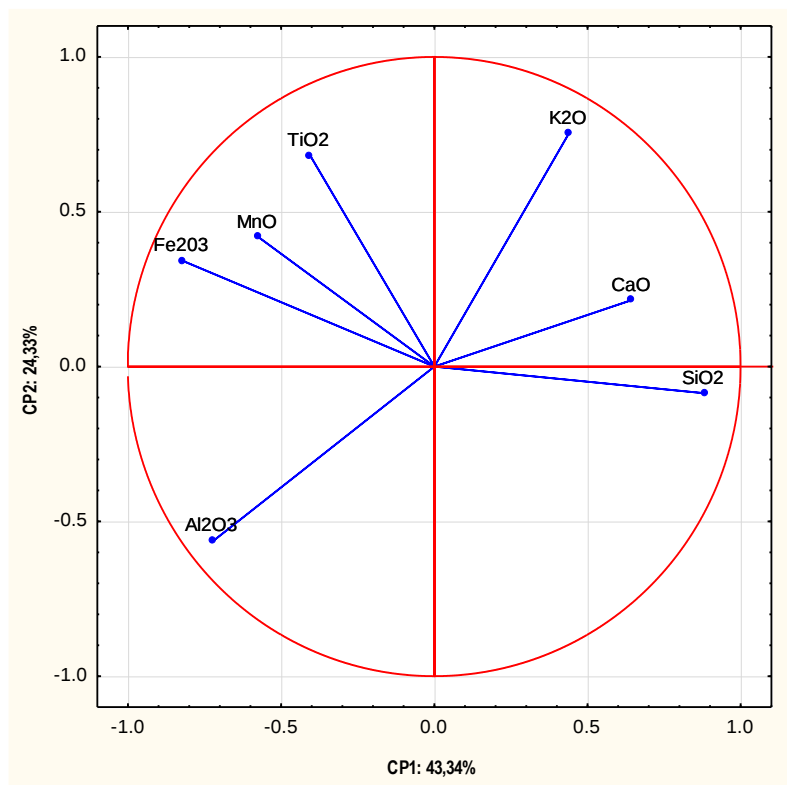


Figura 4. Projeção das variáveis estudadas plano fatorial CP1 x CP2.

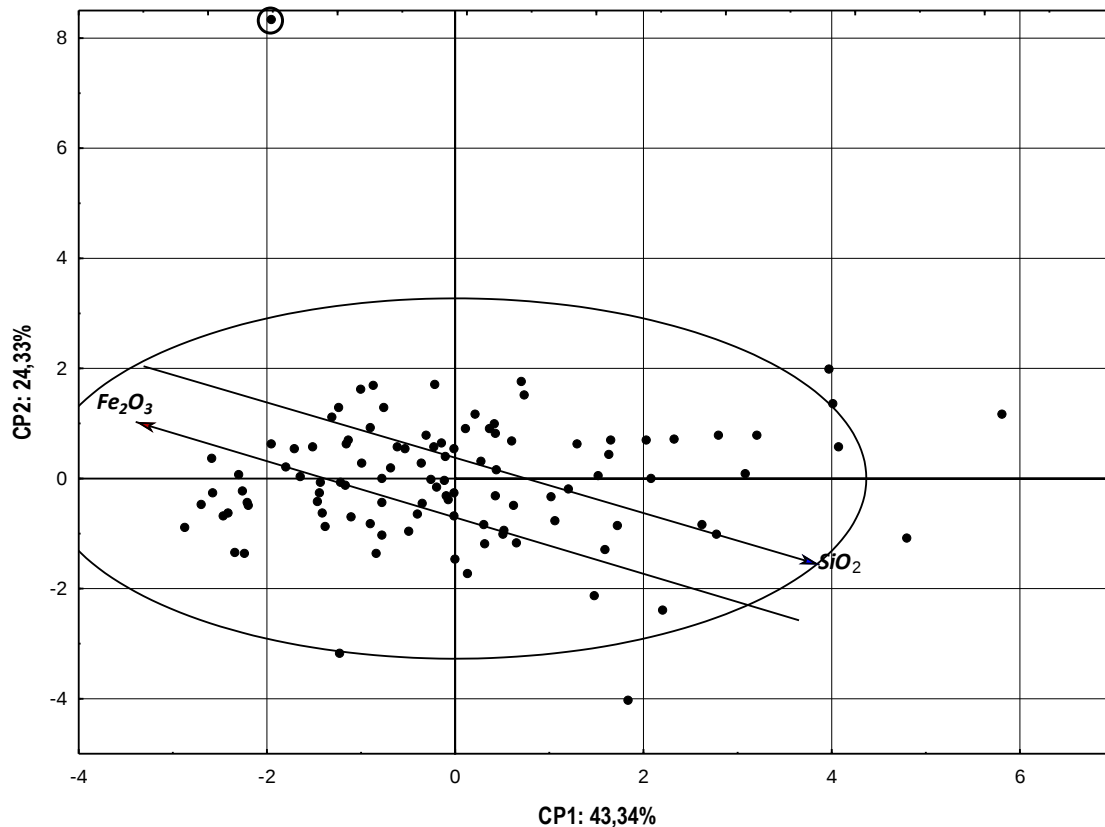


Figura 5. Projeção das amostras estudadas no plano fatorial CP1 x CP2. Grosso modo, neste gráfico, as amostras distribuem-se nos quadrantes conforme seus teores de Fe_2O_3 e SiO_2 e o sentido das setas são indicativas do aumento dos mesmos. O ponto inscrito no círculo vermelho trata-se de uma amostra com teor anômalo de Fe_2O_3 .

4.3 Análise por Regressão Linear Múltipla (ARM)

A primeira etapa da ARM refere-se à análise de variância. O exame feito consistiu em comparar as significâncias das correlações parciais que linearmente combinadas poderão ou não explicar a variável dependente. Na análise exploratória, foi possível observar que a variável Fe_2O_3 não apresentou correlações mais significativas com as outras variáveis (Tabela 2).

Os resultados da ACP revelaram que, fatorialmente, há uma relação de antagonismo entre os óxidos Fe_2O_3 e SiO_2 e, por esta razão, a variável SiO_2 não foi considerada na ARM. Além disso, é necessário mencionar que seus valores podem atuar como diluente dos valores dos outros óxidos. Como variáveis preditivas (ditas independentes) os óxidos restantes foram escolhidos, ou seja, Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , K_2O e MnO .

Seguindo o método da ARM, as hipóteses de nulidade (H_0) e alternativa (H_1) propostas para análise, ao nível de significância de 5%, são:

H_0 : Os valores de Fe_2O_3 não são explicados pela combinação linear das variáveis preditivas;

H_1 : Os valores de Fe_2O_3 são explicados pela combinação linear de, pelo menos, duas das variáveis preditivas.

Para obtenção do modelo geral de regressão múltiplo, o procedimento adotado foi o *backward stepwise* em que há remoção crescente das variáveis, buscando o estabelecimento da ordem de suas importâncias no modelo (Brown, 1993, 1998; Hair et al., 2005) e, que permitiu reconhecer a seguinte relação:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = -5,0978 + 0,2795 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,3088 \text{TiO}_2 + 0,4173 \text{MnO}$$

Os resultados evidenciam que os valores de Fe_2O_3 são explicados, basicamente, pela variabilidade nos teores de Al_2O_3 , TiO_2 e MnO (Tabela 5). Na tabela 6 são exibidos os resultados da regressão múltipla *backward stepwise*, a qual revela que as correlações parciais das variáveis CaO e K_2O não são significativas, devido aos escores da probabilidade estarem bem acima do nível de significância definido na fase inicial da análise. Com este procedimento, os resultados

obtidos foram alcançados no passo 2 do cálculo.

Para verificar as hipóteses de trabalho, o valor tabelado de F da distribuição de Fisher, foi confrontado com o valor calculado na análise de variância. Como $F(3,101)_{\text{tab}} = 2,696 < F(3,101)_{\text{cal}} = 26,625$, a hipótese de nulidade H_0 é rejeitada e, a hipótese alternativa H_1 é aceita. Assim, os coeficientes de determinação (R^2) atestam que o ajuste do modelo é aceitável para o nível de significância de 5%.

Tabela 5. Parâmetros do modelo de regressão múltipla (nível de significância de 5%).

Variável	Coefficiente	Erro padrão	Correlação parcial	Probabilidade p^*	Intercepto = -5,0987 $R^2 = 0,4416$
Al_2O_3	0,2795	0,0967	0,3493	0,0279	R^2 ajustado = 0,4250 Erro padrão = 1,7239
TiO_2	0,3088	0,9716	0,3658	0,0003	
MnO	0,4173	3,9480	0,4681	0,0001	

Tabela 6. Resultados da regressão múltipla *backward stepwise* (nível de significância de 5%).

Variável Removida	Variáveis Remanescentes	Coefficiente de Determinação (R^2)	Probabilidade p
CaO	Al_2O_3 , K_2O , MnO , TiO_2	0.4442	0,9633
K_2O	Al_2O_3 , MnO , TiO_2	0,4416	0.4971

5. CONCLUSÕES

Os resultados da ACP revelam que as duas componentes principais explicam a variância nos dados das amostras, fatorialmente representados pelos óxidos SiO_2 e Fe_2O_3 , Al_2O_3 (CP1) e em menor ordem, por K_2O e TiO_2 (CP2). Tais resultados indicam que os processos deposicionais provavelmente homogeneizam os óxidos presentes, uma vez que padrões geoquímicos fatoriais não estão claros.

Apesar da correlação negativa entre os teores de SiO_2 e Fe_2O_3 apontar para a distinção de dois grandes grupos geoquímicos, as cargas fatoriais amostrais não se dispuseram em agrupamentos individualizados nos quadrantes dos planos fatoriais estudados ou ao longo de mais de um eixo.

A ARM forneceu informações mais específicas, no sentido de quais variáveis estão mais correlacionadas. Os teores de CaO (CP1) e K_2O (CP2), embora possuam cargas fatoriais maiores, as correlações parciais com Fe_2O_3 são muito pouco significativas. A exclusão da variável SiO_2 da ARM, como mencionado anteriormente, deveu-se ao fato de que sua concentração relativa nas amostras ultrapassa, em média, 60%, o que traria viés à análise por diluição dos valores dos outros óxidos e, poderia perturbar correlações parciais mais sutis.

As amostras coletadas referem-se a diversas zonas na planície do Baixo Jaguaribe, onde a litologia dominante é constituída por sedimentos argilo-arenosos ou areno-argilosos. A equação obtida com a ARM sugere intenso intemperismo de rochas

máficas formadas por minerais ferro-magnesianos e outros mais aluminosos, incluindo-se aí, anfibólios e biotita. A ausência de correlações parciais significativas dos teores de K_2O e CaO , por sua vez, revela que tais óxidos são provenientes do intemperismo de rochas de composição granítica s.l.

Com relação à caracterização química das matérias-primas argilosa e argilo-arenosa utilizadas na fabricação de telhas e tijolos, Santos (1989) e Christofolletti et al. (2005) relatam que os óxidos de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, dentre estes o K_2O e o CaO , atuam diretamente na fundência dos materiais argilosos. No caso das amostras analisadas no presente trabalho, os teores de K_2O podem ser considerados adequados, pois o processo de sinterização no intervalo térmico de 950-1000°C promove o aumento da resistência mecânica das peças cerâmicas. Por outro lado, as correlações parciais insignificantes destes óxidos (já que os escores da probabilidade estão bem acima do nível de significância definido) e, mais especificamente aquela relacionada ao óxido CaO , indicam que as concentrações destes óxidos fundentes são imprevisíveis.

Teores mais elevados de CaO podem comprometer a resistência mecânica e o surgimento de defeitos nos produtos finais (Abdelmalek et al., 2017). De igual modo, os teores do óxido Fe_2O_3 - que foram considerados elevados nas amostras analisadas, podem impactar o processo térmico, resultando na produção de peças com cores de queima mais escuras e indesejáveis, além de favorecer a formação de trincas (Santana et al., 2011).

AGRADECIMENTOS

O autor reconhece e agradece à Cooperativa de Base Mineral e do Vale Jaguaribano (COOBAM) pela gentil cessão da base de dados utilizados no presente trabalho para uso e análise, da qual resultou o presente artigo. O autor agradece aos revisores anônimos pela leitura crítica do manuscrito e sugestões apresentadas. Especiais

agradecimentos são devidos ao Prof. Dr. Fábio Machado pelo trabalho editorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELMALEK, B., REKIA, B., YUCEF, B., LAKHDAR, B., NATHALIE, F. 2017. Mineralogical characterization of Neogene clay areas from the Jijel basin for ceramic purposes (NE Algeria -Africa). *Applied Clay Science*, 136: 176-183.
- BROWN, C.E. 1993. Use of principal-component, correlation, and stepwise multiple-regression analyses to investigate selected physical and hydraulic properties of carbonate-rock aquifers. *Journal of Hydrology*, 147: 169-195.
- BROWN, C.E. 1998. *Applied multivariate statistics in geohydrology and related sciences*. Springer-Verlag, Berlin. 248p.
- CAVALCANTE, J.C., VASCONCELOS, A.M., MEDEIROS, M.F., PAIVA, I.G. 2003. Mapa geológico do Estado do Ceará. Fortaleza: CPRM, 2003. Escala 1:500.000. Colorido.
- CAVALCANTI, V.M.M., MOREIRA, M.A.M., SILVA, C.A., PERLATTI, F. 2013. Projeto organização e formalização das atividades de extração de argila no Baixo Jaguaribe – Estado do Ceará: Relatório Final da Etapa 1 – Diagnóstico. DNPM/MME. Fortaleza. 125p.
- CHRISTOFOLLETTI, S.R., THOMAZELLA, H.R., MORENO, M.M.T., MASSON, M.R. 2005. Utilização da análise estatística multivariada no tratamento de dados aplicados a matérias-primas cerâmicas. *Revista do Instituto Geológico*, 26(1/2): 19-29.
- DAVIS, J.C. 1986. *Statistics and data analysis in Geology*. 2ª Ed. John Wiley & Sons. New York. 549p.
- FONTELES, H., PEREIRA, H., ROCHA, C., VERISSÍMO, C. (2019). Mapping geochemical anomalies through principal components analysis in BIF Mines: An approach referring to the Bonito Mine, Northeastern Brazil. In: DORONZO, D., SCHIGARO, E., ARMSTRONG-ALTRIL, J., ZOHEIR, B. (eds). *Petrogenesis and Exploration of the Earth's Interior. Advances in Science, Technology & Innovation*. Springer Nature. Berlin, p.245-247
- HAIR, Jr. J. F., ANDERSON, R. E., TATHAM, R. L. & BLACK, W.C. 2005. *Análise Multivariada de Dados*. 5ª Ed. Bookman, São Paulo. 593p.
- LEBART, L., MORINEAU, A. & WARWICK, K.M. 1984. *Multivariate descriptive statistical analysis*. New York, John Wiley & Sons. 231p.
- LIMA, R.H.C. 2009. Estudo de formulação de massas através do controle da mistura: argilas aluvionares do Polo Cerâmico de Russas-Ceará. Rio Claro. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Geologia Regional. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 118p.
- MAIA, R.P. (2005). Planície fluvial do rio Jaguaribe: Evolução geomorfológica, ocupação e análise ambiental. Fortaleza. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geografia, Universidade Federal do Ceará. 167p.
- MANLY, B.F.J. 1994. *Multivariate statistical methods: A primer*. 2nd Edition. London, Chapman & Hall. 215p.
- SANTANA, L.N.L., GONÇALVES, W.P., SILVA, B.J., MACÊDO, R.S., SANTOS, R.C., LISBOA, D. 2011. Influência da composição e da taxa de aquecimento na formação do coração negro em peças obtidas com massas da cerâmica vermelha. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, Anais, 55: 1017-1025.
- SANTOS, P.S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª Ed. São Paulo. Editora Blücher, v.1, 408p.

STATSOFT 2010. Statistica 10 Enterprise for Windows. Tulsa, OK, Statsoft Incorporated. 1 CD-ROM.

WOLD, S., ESBENSEN, K., GELADI, P. (1987). Principal component analysis. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2(1-3): 37-52.

Submetido em 05/03/2022

Aceito em 20/04/2022