

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGEM

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
CONTAMINANTES NO CAOLIM ATRAVÉS DA
TEORIA DE KUBELKA-MUNK

Ítalo Gomes Gonçalves

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em engenharia

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGEM

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE
CONTAMINANTES NO CAOLIM ATRAVÉS DA
TEORIA DE KUBELKA-MUNK

Autor: Ítalo Gomes Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Dissertação submetida, como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia, ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e
Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2009

Agradecimentos

A todos os amigos e colegas do LAPROM, pelo companheirismo;

Ao Prof. Carlos Petter, pela oportunidade;

À empresa Pará Pigmentos S/A, pela colaboração, apoio às propostas apresentadas ao longo do trabalho, e pela hospitalidade;

Aos colegas Giovani Dalpiaz, Marcos Batistella, Mauricio Schoenfelder, Bruna Sartori, Arthur Andrade Casagrande e Yana Jeanine Monge Pigatto, pelas idéias e colaboração nos trabalhos.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo geral.....	2
1.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 Organização da dissertação.....	3
2. Revisão bibliográfica.....	4
2.1 O espectro de reflectância.....	4
2.2 Alvura.....	5
2.3 O caolim do Rio Capim.....	6
2.4 Processamento do caolim.....	9
2.5 A teoria de Kubelka-Munk.....	10
2.5.1 Erro fotométrico.....	13
2.5.2 Simplificações.....	14
3. Materiais, metodologia, resultados e discussão.....	16
3.1 Medições em pastilha.....	16
3.2 Cálculo de S com película fina.....	18
3.3 Cálculo indireto de S.....	20
3.4 Caracterização dos contaminantes.....	26
3.5 Cálculo da concentração de contaminantes.....	32
3.6 Validação.....	35
4. Conclusões.....	42
5. Referências bibliográficas.....	44

Lista de figuras

Figura 1: espectro de luz visível.....	4
Figura 2: reflectância especular, difusa e ambas	4
Figura 3: esfera de integração.....	5
Figura 4: imagem microscópica de um caolim amazônico	7
Figura 5: perfil estratigráfico da jazida do Rio Capim	8
Figura 6: localização da mina e do porto da PPSA	9
Figura 7: fluxograma simplificado do beneficiamento do caolim.....	10
Figura 8: Camada de material genérico sendo irradiada por um fluxo de energia I e refletindo um fluxo J	11
Figura 9: erro relativo no cálculo de F em função da reflectância	14
Figura 10: vidro, aro de metal e prensa	16
Figura 11: pulverizador Anglo	17
Figura 12: espectrofotômetro Minolta CM-2600d	17
Figura 13: cartela e extensor.....	18
Figura 14: espectro de S (espalhamento) do caolim duro	19
Figura 15: imagens laterais de uma película de caolim duro e macio.....	20
Figura 16: distribuição granulométrica dos caolins.....	21
Figura 17: espectro de reflectância dos caolins	22
Figura 18: relação entre F e c quando $S_1 > S_0$, $S_1 = S_0$ e $S_1 < S_0$	24
Figura 19: misturas entre pigmento vermelho e caolim grosso. Comprimento de onda: 500nm	25
Figura 20: espectro de espalhamento dos caolins.....	25
Figura 21: espectro de absorção dos caolins	26
Figura 22: imagens das amostras A e C	27
Figura 23: fluxograma de concentração dos contaminantes.....	27
Figura 24: espectro de reflectância dos concentrados	28
Figura 25: espectro de absorção dos contaminantes.....	30
Figura 26: espectro de espalhamento dos contaminantes.....	31
Figura 27: espectro de reflectância dos contaminantes	32
Figura 28: concentrações de contaminante reais e calculadas.....	34
Figura 29: concentrações de contaminante reais e calculadas (com método iterativo)..	35
Figura 30: comparação entre teores obtidos através do espectro e fluorescência de raios-X.	37
Figura 31: alvura inicial e alvura final das amostras.....	39
Figura 32: concentração de contaminantes e alvura final.....	40
Figura 33: concentração de contaminantes e alvura final (continuação).....	41

Lista de tabelas

Tabela 1: pesos para o cálculo da alvura conforme norma ISO 2470	6
Tabela 2: concentração de contaminantes dos concentrados.....	28

Lista de abreviaturas e símbolos

d – espessura de camada

$F(R_\infty)$, F – função de Kubelka-Munk

ISO – International Organization for Standardization

K – coeficiente de absorção de luz por unidade de comprimento

K-M – Kubelka-Munk

LAPROM – Laboratório de Processamento Mineral

PPSA – Pará Pigmentos S/A

R – reflectância

R_g – reflectância do fundo

R_0 – reflectância de uma película fina

R_∞ – reflectância de uma camada espessa

S – coeficiente de espalhamento de luz por unidade de comprimento

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

λ – comprimento de onda

Resumo

O caolim é uma argila utilizada em diversos ramos da indústria: papel, tintas, plásticos, borrachas, produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios, entre outros. Os caolins da região amazônica estão entre os melhores do mundo e as suas reservas estão entre as mais abundantes. Apesar de a sua lavra ser relativamente simples e barata, o processamento do caolim pode ser problemático em algumas ocasiões devido à presença de minerais contaminantes, principalmente hematita, goethita e anatásio. A alvura, principal parâmetro de qualidade do produto, é insuficiente para detectar a presença destes minerais no caolim *in situ* e ao longo das etapas de beneficiamento, e devido a isto ocorrem situações onde o minério não atinge as especificações de qualidade ao final do processo ou é mal aproveitado. Portanto, este trabalho desenvolveu uma técnica para a estimativa da concentração destes minerais contaminantes no caolim, proporcionando assim um maior controle do processo de beneficiamento e facilitando a sua classificação como minério ou estéril. Esta técnica é baseada na teoria de Kubelka-Munk, que utiliza o espectro de reflectância, no presente caso medido na região visível. Foi necessário o desenvolvimento de alguns procedimentos teóricos e experimentais para a aplicação da teoria ao caolim, que possibilitaram a realização de medidas de concentração a nível semi-quantitativo. Apesar de algumas dificuldades de ordem experimental encontradas, esta nova técnica tem potencial para reduzir custos operacionais e maximizar as reservas.

Abstract

Kaolin is a clay used in many sections of the industry: paper, paints, plastics, rubbers and pharmacy, cosmetic and food products. The kaolins in Amazon region are among the best in the world and their reserves are among the most abundant. Besides its mining being relatively simple and cheap, kaolin processing can be problematic in certain cases due to the presence of contaminant minerals, mainly hematite, goethite and anatase. Brightness, the principal quality parameter of the final product, is insufficient for detecting the presence of these minerals on the kaolin *in situ* and along its processing, leading to situations where the ore fail quality specifications or is badly used to advantage. Therefore, this work developed a technique to estimate the concentration of these minerals in kaolin, providing then a better control over the process and facilitating kaolin classification between ore and waste. This technique is based on Kubelka-Munk theory, which uses the reflectance spectrum, in the present case measured in the visible range. It was necessary to develop some theoretical and experimental procedures to apply the theory on kaolin, which enabled concentration measurements with semi-quantitative precision. Aside some practical difficulties encountered, this new technique brings the potential to reduce operational costs and maximize reserves.

1. Introdução

O caolim é um insumo mineral utilizado largamente na indústria papeleira (tanto como carga quanto na fabricação da cobertura, ou *coating*, em papéis especiais) e em menor escala na indústria de tintas, plásticos, materiais cerâmicos, produtos farmacêuticos e alimentícios. Na natureza o caolim ocorre como produto de alteração de rochas ígneas ou sedimentares ricas em feldspato. O objeto de estudo deste trabalho é o caolim proveniente de uma jazida localizada no Rio Capim – PA, que pertence à empresa Pará Pigmentos S/A (PPSA).

Como consequência da sua utilização em produtos cujas características visuais estão entre as mais importantes, o principal parâmetro de qualidade do caolim é a alvura, que busca quantificar ao mesmo tempo a cor e o grau de pureza de um produto. Quanto mais “branca” for a aparência de uma amostra de caolim maior será o seu valor de alvura e, uma vez que as impurezas do caolim costumam ser coloridas, uma amostra branca também parece ser mais “limpa”.

Nos depósitos minerais o caolim está associado com diversos contaminantes (principalmente óxidos de ferro e titânio) que, por serem coloridos, demandam todo um processo industrial para a sua remoção. Na indústria a alvura costuma ser utilizada tanto como uma medida da qualidade do minério quanto da eficiência das operações unitárias de beneficiamento, e é então que surgem os problemas, pois ela é extremamente inadequada para estes papéis, por diversas razões:

- A alvura não é linearmente proporcional à concentração de impurezas no caolim;
- Os diversos minerais contaminantes possuem propriedades óticas diferentes entre si e, mais importante, apresentam comportamentos distintos frente a cada operação unitária. Por exemplo, uma amostra com alvura extremamente baixa pode apresentar um ganho impressionante, ao passo que outra com uma alvura razoável pode apresentar um ganho muito pequeno, inclusive não atingindo as especificações ao final do processo;
- A alvura também é dependente de propriedades físicas dos materiais como, granulometria, umidade, grau de dispersão das partículas, etc. Entre estas aquela que se tem menos controle é a granulometria, logo duas amostras puras de caolim que possuam diferentes distribuições granulométricas irão apresentar alvuras diferentes, dando a impressão de que uma é mais contaminada ou de menor qualidade do que a outra.

Devido a isto tudo, na prática costumam ocorrer problemas, como produtos finais que não atingem as especificações e minérios bons que são classificados como estéreis, o que gera custos elevados, atrasos na produção e mau aproveitamento de reservas.

Para contornar estas dificuldades, costuma-se também utilizar análises de fluorescência de raios-X em conjunto com a alvura para melhor caracterizar o caolim, mas estas análises também são insuficientes para resolver o problema, pois fornecem apenas a concentração total dos metais, sem diferenciar as diferentes fases mineralógicas. Outro empecilho é o fato de a caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), o principal constituinte do caolim, possuir uma certa quantidade de ferro substituindo o alumínio na sua estrutura cristalina. Este ferro estrutural é detectado pela fluorescência de raios-X mas não afeta a alvura, prejudicando assim uma possível correlação Fe_2O_3 (%) x alvura. Além disso, estas análises são relativamente caras e demoradas. A difração de raios-X, por outro lado, é capaz de distinguir entre os minerais, mas não possui exatidão quantitativa.

Tendo em vista esses problemas buscou-se uma solução que fosse rápida, barata e capaz de identificar cada fase mineralógica a fim de se determinar quais delas são realmente prejudiciais à qualidade do produto final, e também a eficiência das operações unitárias para cada uma. Para tanto foi utilizada a teoria de Kubelka-Munk, que faz uso do espectro de reflectância de uma amostra na banda visível, informação esta que pode ser facilmente adquirida quando da medição da alvura sem acarretar custo ou tempo extra ao processo. A teoria de Kubelka-Munk é bastante utilizada nos setores que lidam com impressões visuais, como o de tintas e o de produtos têxteis, e se baseia no princípio da aditividade entre as propriedades óticas dos diversos componentes de (por exemplo) uma tinta para formar a sua cor. No caso do caolim a idéia é fazer o caminho inverso, ou seja, através de uma medida do espectro de reflectância (a grosso modo, a cor), determinar a concentração dos diversos minerais contaminantes do caolim.

Apesar de a teoria ser bastante utilizada, geralmente é difícil fazê-lo da maneira como ela foi concebida, devido a dificuldades práticas na determinação das constantes necessárias. Isto costuma ser resolvido utilizando-se simplificações da teoria original, que envolvem a suposição de que algumas variáveis sejam constantes dentro de certas condições, ou é atribuído um valor arbitrário para algumas constantes. Estas simplificações costumam funcionar quando os contaminantes ocorrem em concentrações bastante baixas e os materiais que formam a base da mistura são constantes. Infelizmente estas duas suposições não são válidas para o caolim, que apresenta contaminantes em altas concentrações e a sua granulometria (logo, suas propriedades óticas) varia ao longo do depósito. Sendo assim torna-se necessário um procedimento que possibilite a utilização da teoria de Kubelka-Munk sem simplificações, o que demanda tanto o desenvolvimento de novas técnicas experimentais quanto de fórmulas matemáticas para o cálculo de todas as constantes. Logo, o presente trabalho fica definido da seguinte maneira:

1.1 Objetivo geral

Adaptação de experimentos e equações para a aplicação da teoria de Kubelka-Munk ao caolim proveniente do Rio Capim, com o intuito de determinar a concentração

de contaminantes na jazida e ao longo do beneficiamento, possibilitando assim uma redução de custos, aumento da produção e maximização das reservas.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterização dos contaminantes relevantes para o processo;
- Desenvolvimento de uma técnica experimental para a determinação das constantes necessárias;
- Desenvolvimento de um método matemático para o cálculo da concentração de contaminantes;
- Comparação dos resultados obtidos com as análises convencionais de raios-X;
- Caracterização do caolim e das operações unitárias de beneficiamento com base nas concentrações de contaminante calculadas.

1.3 Organização da dissertação

No próximo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica com o objetivo de familiarizar o leitor com a terminologia empregada na indústria do caolim, a jazida na qual este trabalho foi desenvolvido, a teoria de Kubelka-Munk e os princípios físicos nos quais ela é baseada.

O capítulo 3 trata da metodologia experimental, do desenvolvimento das fórmulas derivadas a partir da teoria de Kubelka-Munk e os resultados obtidos.

2. Revisão bibliográfica

2.1 O espectro de reflectância

As ondas eletromagnéticas ocorrem na natureza em uma enorme variedade de frequências, desde as ondas de rádio até os raios-X e raios gama. A luz visível está compreendida em uma estreita faixa, e é mais comumente definida em termos do seu comprimento de onda, que se situa entre 400 e 700 nanômetros ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$). Dentro desta faixa estão situadas as cores que são visíveis pelo olho humano (figura 1).



Figura 1: espectro de luz visível (escala em nm)

A reflectância em um dado comprimento de onda é definida como a fração de energia que um objeto emite ao ser irradiado por uma fonte de luz. O restante da energia pode ser absorvido (sendo convertida em calor) ou passar através do objeto. Esta reflectância ainda pode se dar de forma especular (como em um espelho, onde a luz é reemitida em um ângulo igual ao da luz incidente) ou difusa, em que a luz é reemitida em várias direções. A maioria dos objetos apresenta os dois fenômenos, caracterizando assim propriedades como brilho (reflectância especular) e cor (reflectância difusa).

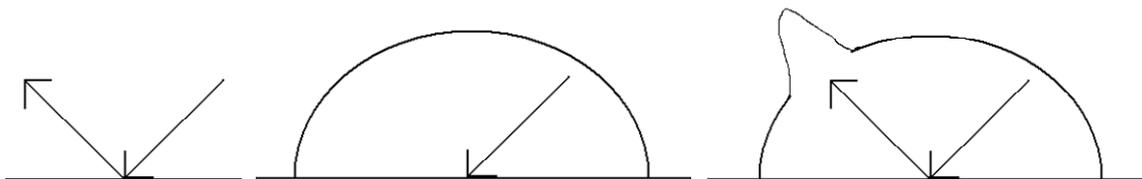


Figura 2: reflectância especular (esq.), difusa (centro) e ambas (dir.)

A teoria de Kubelka-Munk (ou K-M) apresentada neste trabalho é baseada na variação da reflectância ao longo do espectro visível que cada objeto apresenta. O espectro de reflectância é então definido como o valor de reflectância que um objeto apresenta em cada comprimento de onda. Para efetuar a medição desta propriedade são utilizados aparelhos conhecidos como espectrofotômetros. O espectrofotômetro consiste de uma lâmpada que emite um feixe de luz branca sobre uma amostra. A luz refletida pela amostra passa então por uma rede de difração e em seguida é captada por diversos detectores, um para cada comprimento de onda. Geralmente o intervalo de medição é de 10nm (logo, entre 400 e 700nm são gerados 31 valores de reflectância). Para garantir que tanto a iluminação quanto a reflectância ocorram de forma difusa (condição necessária para a utilização da teoria de K-M) os espectrofotômetros são equipados com uma esfera de integração (figura 3), que consiste de uma esfera cuja superfície interna é

altamente refletora (geralmente revestida com MgO ou BaSO₄). A esfera possui uma abertura para o posicionamento da amostra, uma para entrada de luz e outra para detecção e o posicionamento das lentes para a correção da reflectância especular.

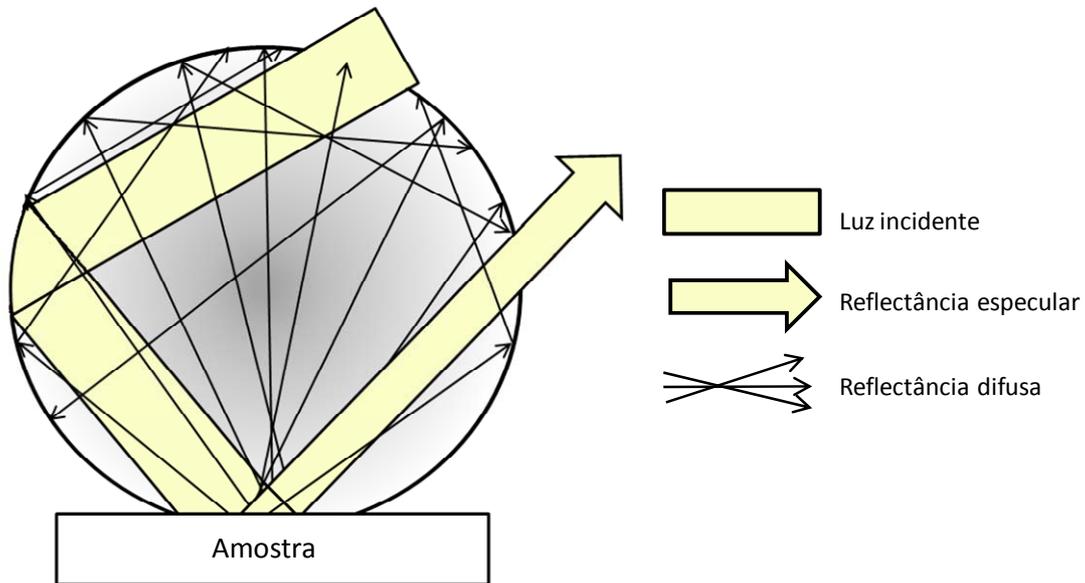


Figura 3: esfera de integração

A resposta do espectro de reflectância é geralmente dada em porcentagem. Como os valores que entram nas equações precisam ser fracionários (ou seja, o valor em % dividido por 100), as duas formas estarão expressas ao longo do trabalho em gráficos e expressões matemáticas. Por definição, ambas representam a mesma grandeza, que é a quantidade de luz refletida por uma amostra em um dado comprimento de onda.

2.2 Alvura

A alvura é uma das propriedades mais importantes do caolim, logo é importante esclarecer como ela é obtida. A definição mais utilizada é a da norma ISO 2470, que atribui pesos para a reflectância na faixa de 400 a 510nm, com prioridade para o comprimento de onda de 460nm. Estes pesos são então utilizados para fazer uma média ponderada desta parte do espectro, gerando um valor entre 0 e 100 (o “%” costuma ser omitido quando se expressa a alvura).

Tabela 1: pesos para o cálculo da alvura conforme norma ISO 2470

Comprimento de onda (nm)	Peso	Comprimento de onda (nm)	Peso
400	1	460	100
410	6,7	470	88,7
420	18,2	480	53,1
430	34,5	490	20,3
440	57,6	500	5,6
450	82,5	510	0,3

Antigamente costumava-se utilizar apenas um único valor de reflectância, em 457 nm, para representar a alvura. A forma apresentada acima tornou-se padrão porque utiliza toda uma faixa do espectro, dando liberdade para que duas amostras com curvas de reflectância diferentes possam apresentar alvuras diferentes, mesmo que a reflectância em 457 nm seja a mesma (um exemplo do cálculo da alvura pode ser encontrado no Anexo 1). De qualquer forma, a alvura pode ser encarada como um “resumo” do espectro de reflectância, e compartilha das suas propriedades.

O principal problema com a reflectância é o fato de ela não ser aditiva, ou seja, ao se misturar duas amostras de igual massa, mas reflectâncias diferentes, a reflectância resultante não será necessariamente a média das reflectâncias das duas amostras, mesmo que ambas apresentem os mesmos contaminantes. Logo, assim como é difícil estabelecer uma correlação direta entre espectro de reflectância e concentração de contaminantes, tão ou mais difícil é fazê-lo utilizando somente a alvura, que utiliza somente uma parte do espectro visível e esta parte é, de certa forma, “distorcida” pelos pesos. A teoria de Kubelka-Munk busca então fazer uma “ponte” entre o espectro de reflectância e a concentração de contaminantes, conforme será demonstrado mais adiante.

2.3 O caolim do Rio Capim

A caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um argilomineral do tipo 1:1, pertencente ao grupo dos filossilicatos. Ela apresenta formato tabular hexagonal e granulometria extremamente fina (figura 4). As partículas se parecem com pequenas placas, cuja espessura é muito menor que o seu diâmetro. São estas propriedades que conferem alto brilho e opacidade aos materiais onde o caolim é aplicado, e os caolins da região amazônica são considerados os melhores do mundo.

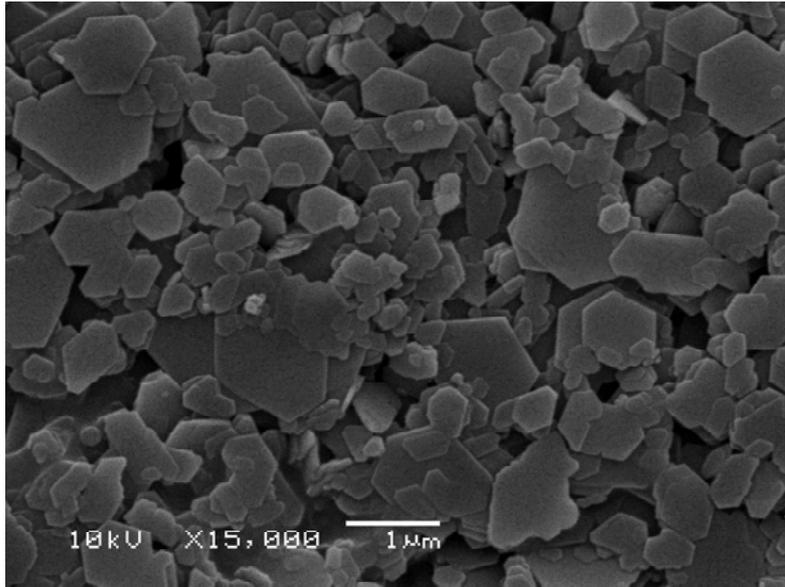


Figura 4: imagem microscópica de um caolim amazônico

A jazida estudada pertence à Formação Ipixuna. A sua origem supostamente se deu através da laterização de rochas sedimentares. Em seguida os sedimentos teriam sofrido a ação de água com alta quantidade de matéria orgânica, o que causou a redução natural e a dissolução dos óxidos de ferro, gerando assim um minério de alta qualidade.

A estratigrafia da jazida é composta de uma fácies composta por caolim arenítico e caolim macio e outra fácies chamada de caolim duro, recoberta pelo solo laterítico típico da região amazônica (figura 5). O caolim duro é chamado assim devido à sua alta coesão, e suas principais características são a granulometria extremamente fina (90% <0,5µm no produto processado) e uma forma de partícula menos alongada. Devido à sua baixa alvura e alto teor de TiO₂ esta camada está sendo atualmente classificada como estéril, mas estão sendo feitos esforços em busca de uma aplicação que viabilize a sua comercialização (Correia (2008) e Conceição (2006)).

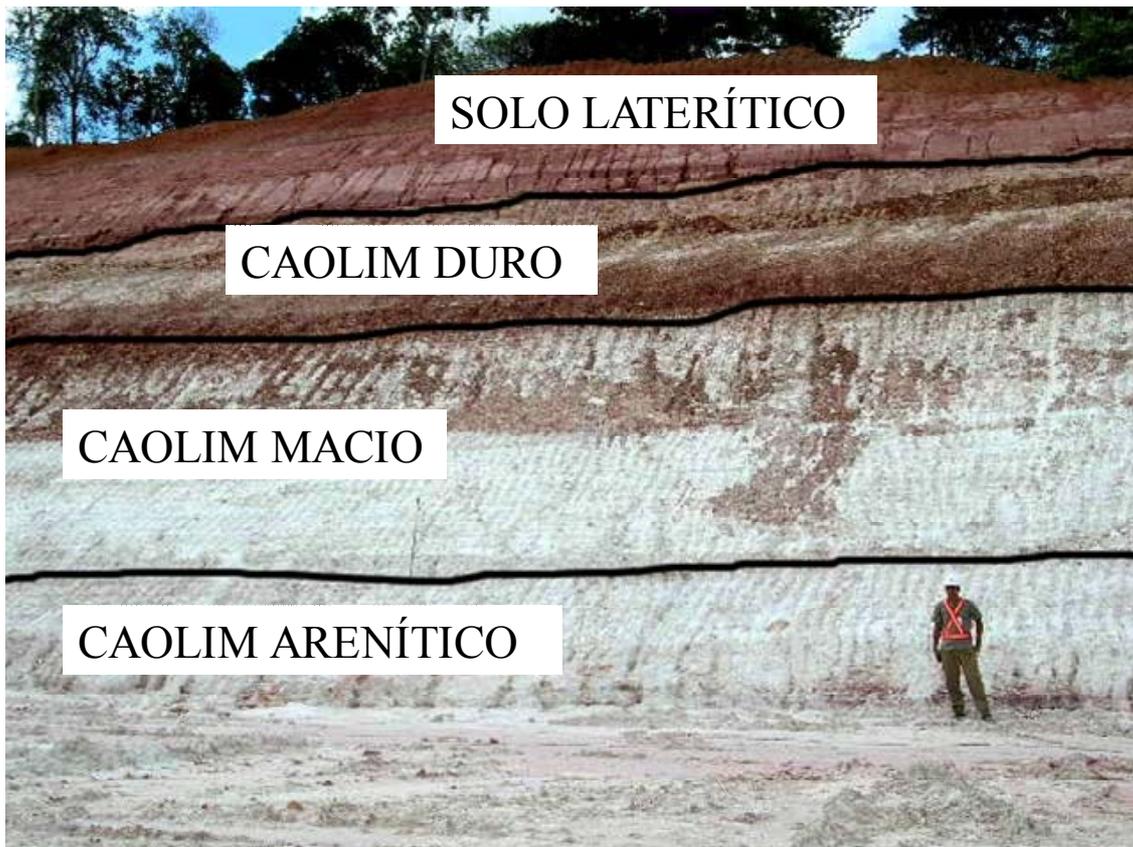


Figura 5: perfil estratigráfico da jazida do Rio Capim

O caolim macio apresenta alvura maior que o duro, uma granulometria mais grossa e maior teor de quartzo. Juntamente com o caolim arenítico é a fácies que dá origem aos produtos comercializados pela empresa. Na verdade a distinção entre caolim macio e arenítico é arbitrária, visto que não há uma transição brusca entre os dois e sim um aumento gradual de granulometria do caolim e do teor de quartzo com o aumento da profundidade. Esta distinção foi criada com o objetivo de facilitar a parte operacional da lavra do caolim.

Os principais contaminantes do caolim do Rio Capim são a hematita (Fe_2O_3), a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), o anatásio (TiO_2) e o quartzo (SiO_2). Em menor quantidade podem ser encontrados rutilo e micas. O quartzo encontra-se disseminado por toda a jazida e em grandes profundidades o seu teor pode ser até maior que o do próprio caolim, mas a sua remoção por processos gravimétricos é bastante simples. A hematita e a goethita são encontradas em faixas e bolsões de tamanhos variados espalhados pela jazida. Já o anatásio é difícil dizer, pois ele ocorre sempre em pequenas concentrações e a sua cor é parecida com a do próprio caolim, mas já ocorreram casos em que vários blocos de lavra não atingiram a especificação de alvura depois de processados. Estes blocos tinham um tom levemente amarelado, e é sabido que o anatásio é o mineral mais resistente ao processamento, logo acredita-se que ele pode ocorrer disseminado em regiões de tamanho razoável na jazida.

2.4 Processamento do caolim

O processamento do caolim na PPSA começa com a dispersão do minério em blungers, onde ele é misturado com água para formar uma polpa com cerca de 50% de sólidos em peso. Também são adicionados reagentes dispersantes e carbonato de sódio (Na_2CO_3) para a correção do pH.

Em seguida a polpa é bombeada até uma bateria de hidrociclones, onde é removida toda a fração maior que 325# (45 μm), que é constituída principalmente de quartzo. O overflow dos hidrociclones é alimentado a uma centrífuga, que remove os minerais mais pesados e faz o corte granulométrico do caolim.

O caolim centrifugado é alimentado ao separador magnético para a remoção dos óxidos de ferro. Uma parte desses minerais é muito fina e acaba sendo arrastada pelo fluxo da polpa apesar do campo magnético, por isso o produto da separação magnética é encaminhado a um tanque onde é adicionado hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), que reduz estes óxidos de ferro mais finos para uma forma solúvel (Fe^{3+} para Fe^{2+}).

O caolim branqueado é então filtrado (para a remoção da água com Fe^{+2} dissolvido), repulpado e bombeado por mineroduto desde a mina, localizada no município de Ipixuna do Pará, até o porto da empresa localizado no município de Barcarena (figura 6), onde é secado e despachado por navio até o destinatário. Um fluxograma simplificado deste processo é apresentado abaixo.

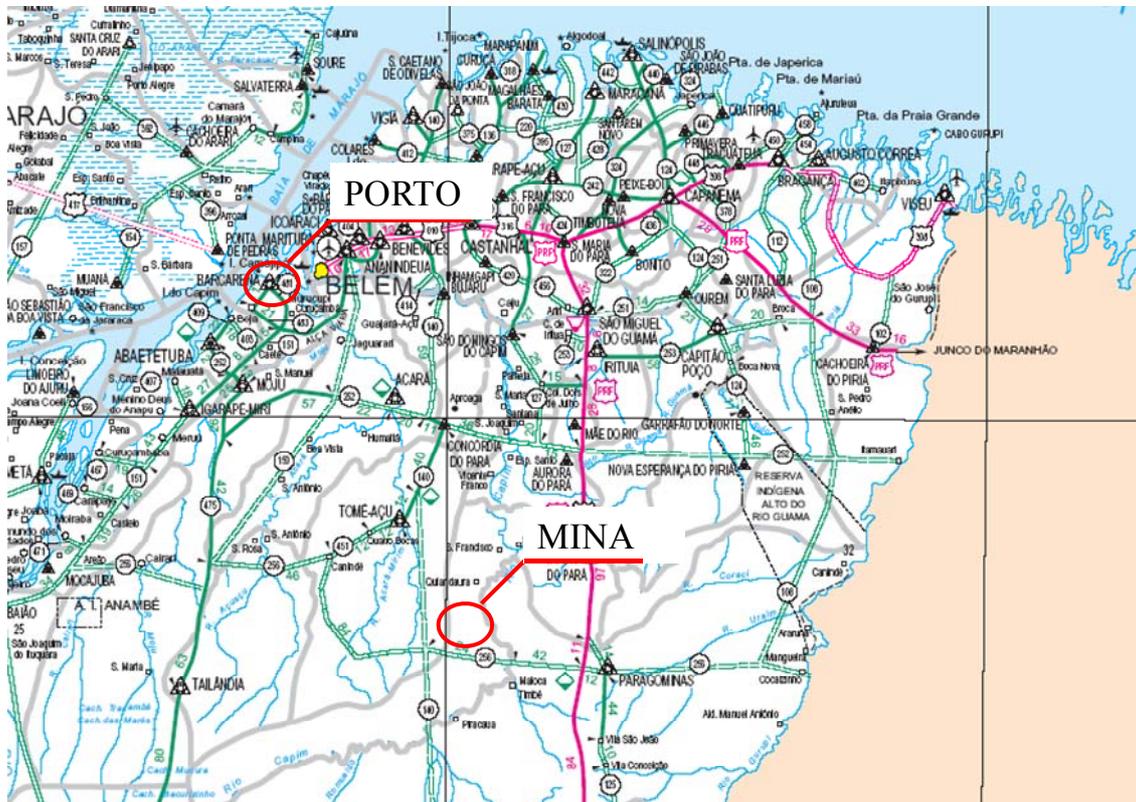


Figura 6: localização da mina e do porto da PPSA

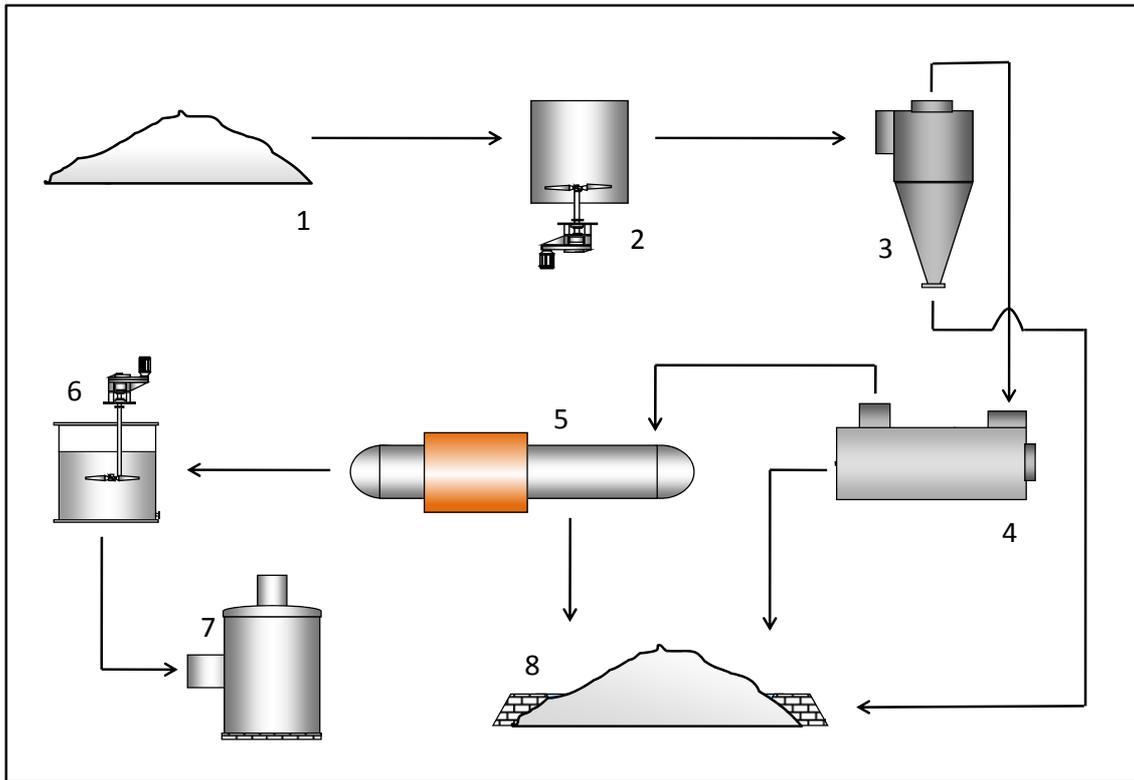


Figura 7: fluxograma simplificado do beneficiamento do caolim. Legenda: 1 – pilha de alimentação; 2 – blunger; 3 – hidrociclone; 4 – centrífuga; 5 – separador magnético; 6 – tanque de branqueamento; 7 – secagem; 8 – barragem de rejeitos.

2.5 A teoria de Kubelka-Munk

A teoria de Kubelka-Munk é bastante genérica e abrangente. A sua aplicabilidade já foi estudada nas mais diversas áreas, como tintas especiais (Orel *et al.* (1996)), plásticos (Christy *et al.* (1994) e Saunderson (1942)), produtos farmacêuticos (Otsuka (2004)) e alimentícios (Osawa (1994), e também no próprio caolim (Petter (1994), Peroni (1998) e Gonçalves & Petter (2007)). Eventualmente são feitas contribuições puramente teóricas para a teoria (Caldwell (1967) e Yang *et al.* (2004 e 2005)). Apesar de estar focado no caolim, este trabalho também busca ser uma contribuição teórica para a teoria. Portanto, para facilitar a compreensão das equações que serão desenvolvidas mais adiante, as equações relevantes da teoria de K-M serão deduzidas desde o início. O que segue é um resumo de Kortüm (1969):

Considere-se uma camada de material de espessura d , sendo irradiado por uma luz difusa monocromática na direção $-x$, conforme figura 8. Este material repousa sobre um fundo de cor qualquer. Parte do fluxo inicial, I , é absorvida e outra parte, J , é espalhada pelas partículas e retorna na direção positiva. Definindo o coeficiente de absorção de luz por unidade de comprimento como K e o coeficiente de espalhamento como S , a variação da intensidade de luz I de uma camada infinitesimal dx para outra é dada pela seguinte equação:

$$-dI = -KI dx - S I dx + S J dx \quad (1)$$

Ou seja, da energia que entrou na camada por cima parte é absorvida, parte é espalhada para cima e há um acréscimo do fluxo J que foi espalhado para baixo pela camada logo acima. Analogamente para o fluxo J pode-se escrever:

$$dJ = -KJ dx - S J dx + S I dx \quad (2)$$

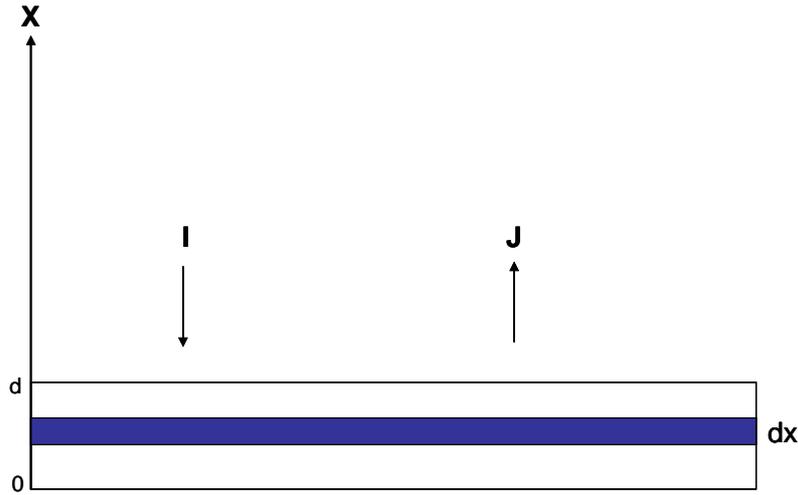


Figura 8: Camada de material genérico sendo irradiada por um fluxo de energia I e refletindo um fluxo J

Organizando os termos pode-se chegar a:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \quad (3)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K + S)J + SI \quad (4)$$

Definindo, para simplificar, que $\frac{S+K}{S} = 1 + \frac{K}{S} \equiv a$, as equações acima podem ser escritas na forma

$$-\frac{dI}{S dx} = -aI + J \quad (5)$$

$$\frac{dJ}{S dx} = -aJ + I \quad (6)$$

Dividindo a primeira equação por I, a segunda por J, definindo que $\frac{J}{I} \equiv r$ (ou seja, a reflectância da camada) e subtraindo uma equação da outra pode-se chegar a:

$$\frac{dr}{S dx} = r^2 - 2ar + 1 \quad (7)$$

ou

$$\int \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = S \int dx \quad (8)$$

Integrando a expressão acima em toda a espessura da camada e aplicando as condições de contorno

$$r(0) = R_g - \text{reflectância do fundo}$$

$$r(d) = R - \text{reflectância da camada + fundo}$$

chega-se à expressão conhecida como “solução hiperbólica de Kubelka-Munk”:

$$Sd = \frac{1}{b} \left(\coth^{-1} \frac{a - R}{b} - \coth^{-1} \frac{a - R_g}{b} \right) \quad (9)$$

Onde

$$b \equiv \sqrt{a^2 - 1} \quad (10)$$

A expressão (9) também pode ser escrita como

$$Sd = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{b^2 - (a - R)(a - R_g)}{b(R_g - R)} \quad (11)$$

ou, isolando-se R:

$$R = \frac{1 + R_g(a - b \coth bSd)}{a + b \coth bSd - R_g} \quad (12)$$

Para um fundo feito de material preto não-refletor (ou seja, $R_g=0$ e define-se R como R_0 , a reflectância da camada apenas) as expressões (11) e (12) podem ser simplificadas para

$$Sd = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{1 - aR_0}{bR_0} \quad (13)$$

e

$$R_0 = \frac{1}{a + b \coth bSd} \quad (14)$$

Para o caso de uma camada bastante espessa (como são medidas as pastilhas de caolim) o valor de d tende ao infinito, $\coth bSd = 1$ e portanto

$$R_\infty = \frac{1}{a + b} = a - b \quad (15)$$

Onde R_∞ representa a reflectância da camada espessa. Em termos das constantes K e S a expressão acima pode ser escrita como

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \quad (16)$$

ou, isolando $\frac{K}{S}$,

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (17)$$

A expressão acima é conhecida como “Função de Kubelka-Munk”. Estas constantes K e S são aditivas (ao contrário de R_∞), ou seja,

$$F(R_\infty) = \frac{\sum K_i c_i}{\sum S_i c_i} \quad (18)$$

Onde c_i é a concentração do material i em uma dada mistura. É este fato que vai possibilitar o cálculo de teores de contaminantes, conforme será visto mais adiante.

As concentrações dos materiais podem ser baseadas em massa, volume ou qualquer outra grandeza. Os materiais apresentarão valores diferentes de K e S de acordo com o tipo de concentração utilizada, mas a relação $\frac{K}{S}$ se manterá constante. Neste trabalho todas as concentrações serão expressas em massa.

A partir das equações acima também é possível chegar a outras expressões para a e b que serão utilizadas em seguida:

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \quad (19)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \quad (20)$$

$$a = \frac{1}{2} \left(R + \frac{R_0 - R + R_g}{R_0 R_g} \right) \quad (21)$$

2.5.1 Erro fotométrico

Kortüm (1969) descreve o erro no cálculo de F a partir da eq.17 em função do erro de medição de R_∞ :

$$\frac{dF(R_\infty)}{F(R_\infty)} = \frac{1 + R_\infty}{1 - R_\infty} \cdot \frac{dR_\infty}{R_\infty} \quad (22)$$

onde dR_∞ é o erro de medição. Infelizmente a teoria de K-M é bastante sensível a erros de medição, e isto se torna um problema quando é preciso medir diferenças entre amostras muito parecidas. O gráfico a seguir apresenta o erro relativo em F em função de R_∞ , para um erro absoluto de 0,2% na medição:

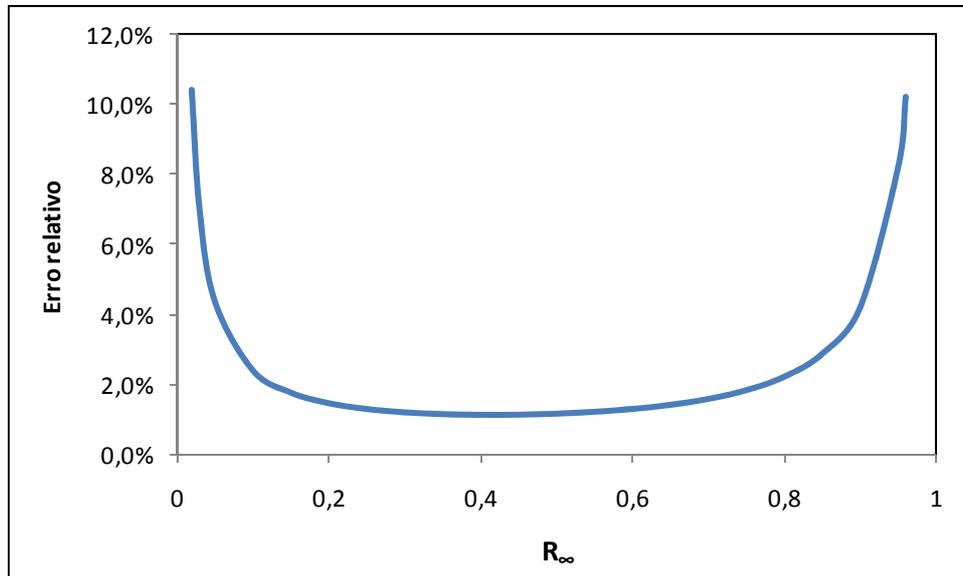


Figura 9: erro relativo no cálculo de F em função da reflectância

A melhor faixa para medidas está entre 0,2 e 0,6, mas os caolins estão quase sempre acima de 0,85. Isto costuma dificultar a aplicação de certas técnicas no caolim, e frequentemente é necessária a repetição de experimentos.

O erro fotométrico também é importante na aplicação da eq.13 para o cálculo de S. Se a espessura da camada for muito grande o valor de R_0 se aproxima muito de R_∞ , gerando inconsistências no cálculo. Por outro lado se a espessura for muito pequena torna-se muito difícil a sua medição com exatidão e, uma vez que ela entra no cálculo como denominador, pode-se chegar a valores para S muito diferentes do real. Isto somado ao erro nas próprias medições de reflectância dificulta muito a utilização das equações para camadas finas, razão pela qual a indústria buscou maneiras alternativas para a aplicação da teoria de K-M.

2.5.2 Simplificações

O valor de R_∞ é fácil de ser medido em muitas aplicações, logo a eq. 17 é bastante conhecida nas áreas da indústria que lidam com a cor em geral. As outras equações envolvem materiais com espessura finita (necessariamente da ordem de micrômetros na maioria das aplicações) e esta espessura precisa ser conhecida com exatidão, o que inviabiliza a sua utilização em muitos casos, principalmente quando se está lidando com materiais líquidos ou em forma de pó, como o caolim.

Portanto, quando somente é possível trabalhar com a eq. 17 são necessários alguns artifícios para se calcular as constantes K e S dos materiais que se pretende trabalhar. Nas indústrias de tintas e têxteis costuma-se utilizar os chamados “cortes”

com branco e com preto. Primeiro são definidas duas bases padrão, uma branca (com alto poder de espalhamento) e uma preta (com alto poder de absorção). Então considera-se que a base branca possui um valor de S igual a 1, constante em todo o espectro. O valor de K da base branca fica sendo então igual ao próprio F medido. Misturando as duas bases em uma proporção qualquer é possível calcular as constantes da base preta da seguinte maneira:

$$S_P = \frac{c_B(F_M - K_B)}{c_P(F_P - F_M)} \quad (23)$$

$$K_P = F_P \cdot S_P$$

onde os índices são B para a base branca, P para a base preta e M para a mistura. Em seguida mistura-se os pigmentos com a base branca e a preta separadamente e, a partir da eq. 18, desenvolve-se um sistema de equações para o cálculo das constantes de cada um deles. Uma vez conhecidas as constantes de todos os pigmentos é possível prever a reflectância de qualquer mistura a partir das eqs. 18 e 16. Este método funciona bem para tal fim, mas o objetivo deste trabalho é justamente o oposto, ou seja, determinar a concentração de pigmentos (ou contaminantes, no caso) a partir de uma medida de reflectância. Neste caso a proporção entre as constantes K e S nos diferentes comprimentos de onda se torna importante, e não é possível assumir um S constante para um material em todo o espectro.

Outra simplificação amplamente utilizada envolve casos onde há uma base ou substrato branco misturada com quantidades muito pequenas de pigmentos. Neste caso Kortüm (1969) assume que todo o espalhamento da mistura é devido à base branca e, se considerarmos novamente um S unitário constante, a eq.18 torna-se:

$$F = F_0 + K_1c_1 + K_2c_2 + \dots \quad (24)$$

onde F_0 representa a absorção própria do substrato. As constantes K de cada pigmento podem ser obtidas através de uma simples reta de calibração, utilizando misturas de concentração conhecida. Para se determinar a concentração de pigmentos em uma mistura basta então selecionar um número de comprimentos de onda no mínimo igual ao de pigmentos e resolver um sistema de equações lineares (uma equação igual a eq.24 para cada comprimento de onda).

Infelizmente esta simplificação também será de pouca utilidade para o caso do caolim, pois somente é válida para concentrações muito baixas e rapidamente perde o seu caráter linear à medida que a concentração de pigmentos aumenta. Além disso o substrato branco (o caolim) é variável, impedindo assim o cálculo de constantes relativas a um padrão fixo.

Tendo em vista estas dificuldades foi necessário o desenvolvimento de uma técnica, tanto experimental quanto teórica, para viabilizar a utilização da teoria de Kubelka-Munk na sua totalidade. Esta técnica será descrita no próximo capítulo.

3. Materiais, metodologia, resultados e discussão

No capítulo anterior a teoria de Kubelka-Munk foi definida para materiais genéricos, sem muitos detalhes sobre a preparação de amostras. Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais para a medição de reflectância do caolim, assim como os equipamentos utilizados e a dedução das equações necessárias para a aplicação da teoria. Também serão descritos os resultados obtidos em cada etapa.

3.1 Medições em pastilha

Por ser um material em forma de pó, o caolim necessita ser prensado de forma a se obter uma superfície lisa para a medição de reflectância no espectrofotômetro, que é chamada de pastilha. Para tanto costuma-se utilizar uma prensa (manual ou hidráulica) juntamente com um aro de metal e uma superfície de vidro (figura 10). Antes de ser prensado o caolim precisa estar bem disperso para não causar irregularidades na superfície da pastilha, e também para não comprometer as suas propriedades óticas. Conforme a norma TAPPI 646 é utilizado um pulverizador modelo Anglo, da Technidyne (figura 11), onde 12g de amostra são processadas durante 30s com uma velocidade de rotação de 25000 rpm. Também é necessário tomar um cuidado especial com a umidade pois, além de comprometer as propriedades óticas do caolim por si só, ela também prejudica a qualidade da dispersão.

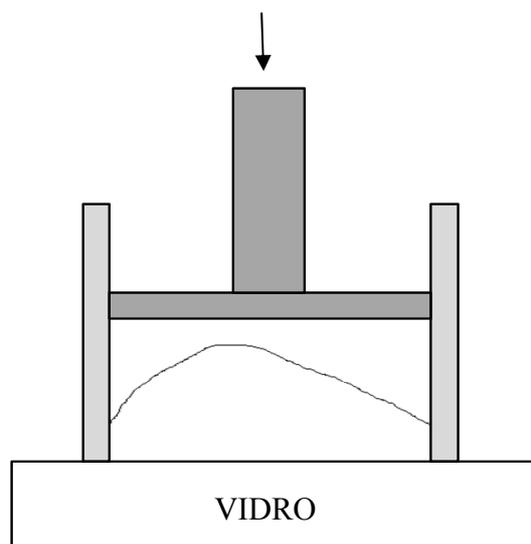


Figura 10: vidro, aro de metal e prensa (em corte)



Figura 11: pulverizador Anglo

12g de amostra geralmente são suficientes para duas pastilhas. Depois de pronta a pastilha tem a sua reflectância medida em um espectrofotômetro Minolta modelo CM-2600d, com uma janela de medição de 8mm e capaz de medir na faixa entre 360 e 740nm. As pastilhas utilizadas neste trabalho foram feitas com uma prensa manual e possuem um diâmetro de 40 mm, possibilitando a efetuação de 2 a 3 medidas no espectrofotômetro, conforme a qualidade da mesma. A variabilidade da medição tem certa dependência da amostra, mas costuma-se obter um desvio padrão entre as medidas em torno de 0,2%.



Figura 12: espectrofotômetro Minolta CM-2600d

Todas as pastilhas possuem pelo menos 0,5cm de espessura. Logo, todas as medidas de reflectância em pastilha são consideradas como R_{∞} para efeito de cálculo (uma vez que não há interferência do fundo).

3.2 Cálculo de S com película fina

Conforme visto na seção anterior, a teoria de Kubelka-Munk é de difícil aplicação em diversos casos devido à dificuldade na preparação de uma película fina de material para a aplicação das equações. No caso do caolim, para a aplicação da teoria original, sem simplificações, será necessário contornar esta dificuldade de alguma forma.

Na tentativa de alcançar este objetivo foi adaptado um procedimento experimental da indústria de tintas. Para medir o grau de opacidade de uma tinta é utilizado um extensor (figura 13) para espalhar uma amostra de tinta sobre uma cartela especial. O extensor forma uma película de tinta de espessura uniforme e, depois de seca, mede-se a reflectância da película sobre a parte branca e a parte preta da cartela. A película terá uma opacidade de 100% se as duas reflectâncias forem iguais. Se forem diferentes é calculado um valor de opacidade conforme a norma que está sendo considerada.

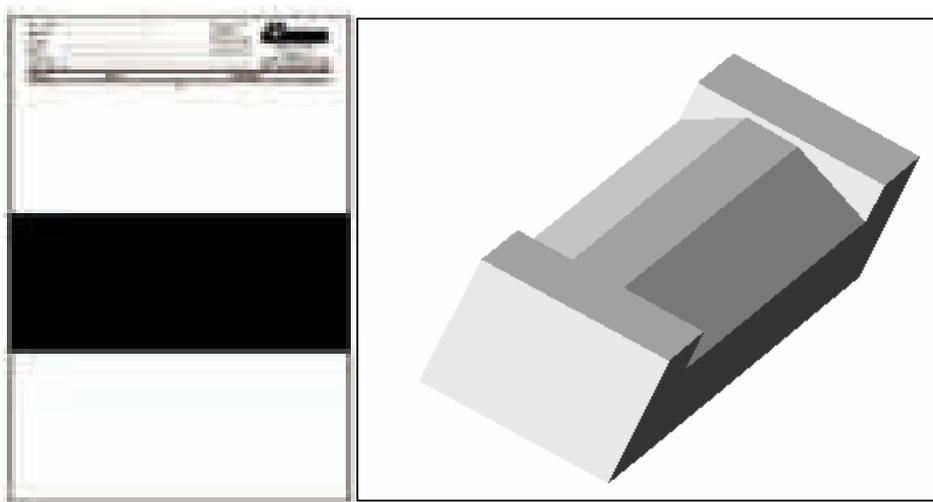


Figura 13: cartela e extensor

Para o caolim esta técnica será utilizada para calcular o valor de S. Primeiro é preparada uma polpa de caolim com cerca de 70% de sólidos em peso, dispersa com poliacrilato de sódio, de forma a se obter uma consistência parecida com a de uma tinta. A quantidade exata de sólidos e dispersante varia de acordo com o tipo de caolim (fácies, granulometria, etc.) e foi determinada através de tentativa e erro. Em seguida espalha-se a polpa sobre a cartela com o extensor para formar a película e, depois de seca, mede-se a reflectância e a espessura.

Infelizmente o caolim, ao contrário das tintas, não forma uma película de espessura homogênea. Isto ocorre porque não é possível adicionar as mesmas resinas e estabilizantes utilizadas nas tintas, pois poderiam influenciar na medida de reflectância. A solução encontrada foi localizar na cartela pequenas áreas homogêneas e medir espessura e reflectância para cada uma. Uma vez obtida uma quantidade suficiente de

pares espessura/espectro de reflectância, tanto na parte branca quanto na preta, é possível calcular o valor de S de duas maneiras diferentes:

Método 1:

- Toma-se duas medidas de reflectância, uma sobre o preto e outra sobre o branco, que possuam a mesma espessura (ou suficientemente próxima);
- Conhecendo a reflectância do fundo branco (e assumindo que o fundo preto possui $R=0$ em todo o espectro) utiliza-se as eqs. 21 e 10 para calcular a e b;
- Mede-se a espessura d e calcula-se S a partir da eq. 11.

Infelizmente este método 1 não pode ser aplicado porque a parte branca das cartelas é mais sensível às heterogeneidades de espessura das películas. Foi utilizado então o método 2, que utiliza somente as medidas sobre o preto:

- Toma-se um conjunto de medidas de espessura/reflectância sobre o preto;
- Calcula-se o valor de S a partir da eq. 13 (utilizando valores de a e b calculados a partir de uma medida em pastilha – eqs. 19 e 20);
- O valor de S será então a média dos valores obtidos.

Este método gerou bons resultados para o caolim duro, conforme demonstrado abaixo. Foram utilizados um extensor com um sulco de $100\mu\text{m}$ para espalhar a polpa e um micrômetro digital Mituoyo IP65 para medir a espessura (descontando a espessura da cartela).

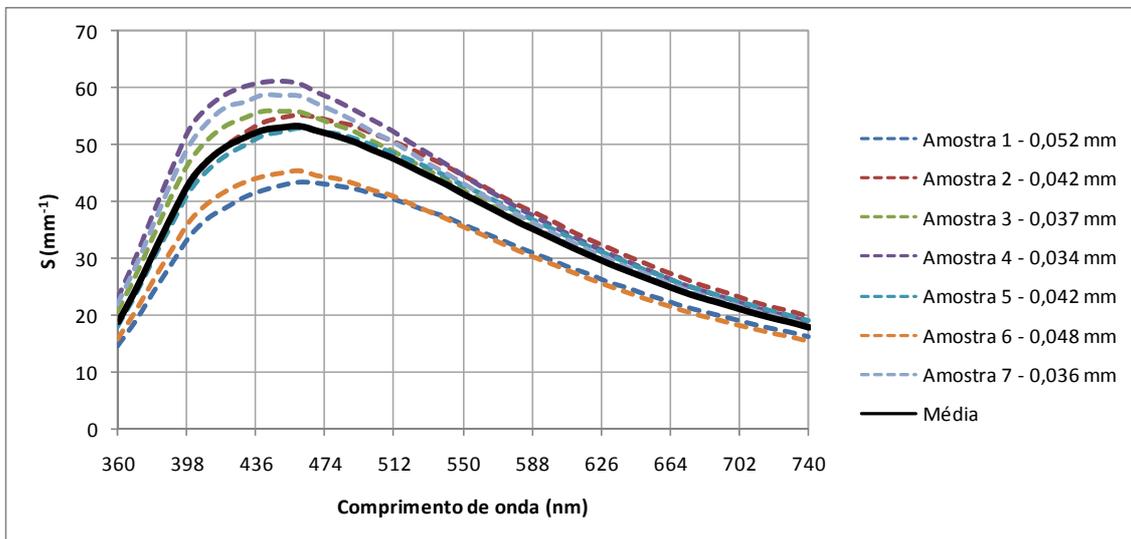


Figura 14: espectro de S (espalhamento) do caolim duro

Infelizmente os resultados para o caolim macio não foram tão confiáveis quanto os do caolim duro. Como os valores de a e b utilizados no cálculo provêm de uma medida em pastilha, é necessário que a película de caolim apresente as mesmas características (posição, dispersão das partículas, etc.). O problema com o caolim macio foi que, devido à sua maior granulometria e o formato tabular, as partículas acabaram se alinhando horizontalmente devido ao fluxo hidrodinâmico gerado no momento em que a

polpa é espalhada sobre a cartela. Para confirmar esta hipótese tomou-se duas cartelas, uma com caolim duro e a outra com caolim macio. Estas cartelas foram resfriadas com nitrogênio e quebradas, e a superfície lateral da película foi levada a um microscópio eletrônico (figura 15).

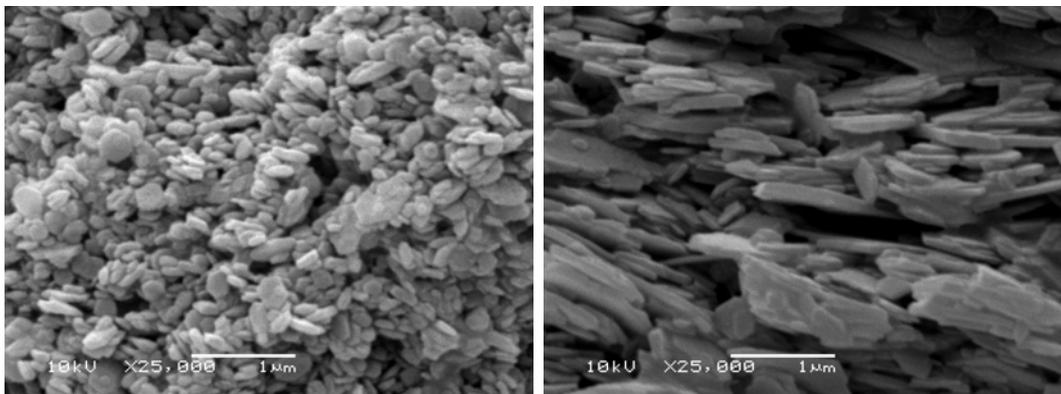


Figura 15: imagens laterais de uma película de caolim duro (esq.) e macio (dir.)

Este fenômeno faz com que o caolim apresente um poder de espalhamento maior do que ele apresentaria na forma de pastilha, onde as partículas estão posicionadas aleatoriamente devido à dispersão no pulverizador. Esta incompatibilidade impede que se utilize o valor de S calculado para o caolim macio.

Sendo assim, até o momento foi possível calcular o espalhamento apenas do caolim duro utilizando a teoria original de K-M. Para caracterizar os materiais restantes (outros caolins e os contaminantes) será necessário realizar um pouco de trabalho matemático sobre as fórmulas, conforme descrito a seguir.

3.3 Cálculo indireto de S

Nesta seção será descrito o procedimento para o cálculo das constantes K e S de todos os tipos de caolim. Para começar, é necessário definir estes tipos. O caolim duro é um único tipo, o mesmo que foi descrito acima. O caolim macio foi descrito até agora em termos gerais, mas daqui para frente serão definidos quatro tipos, diferentes entre si pela sua distribuição granulométrica:

- Caolim natural: amostra extraída diretamente da jazida e peneirada a 45 μm para retirada do quartzo. Esta amostra contém a princípio todos os tamanhos de partícula encontrados na jazida e será utilizada para simular o produto do processo de desareamento;
- Caolim fino: esta é uma amostra de um produto comercial da PPSA, obtido através da centrifugação e posterior tratamento do caolim, conforme descrito no capítulo 2;
- Caolim grosso: o rejeito da centrifugação que gera o caolim fino.

- Caolim ultrafino: outro produto comercial, obtido através de nova centrifugação do caolim fino (para efeito de comparação, o caolim ultrafino ainda é mais grosso que o caolim duro).

Procurou-se obter amostras tão puras quanto possível destes quatro caolins, para que a eventual presença de contaminantes não comprometa a caracterização das suas propriedades óticas. A seguir são apresentadas as principais características destes caolins, mais o caolim duro (distribuição granulométrica medida em granulômetro a laser CILAS 1064 e espectro de reflectância).

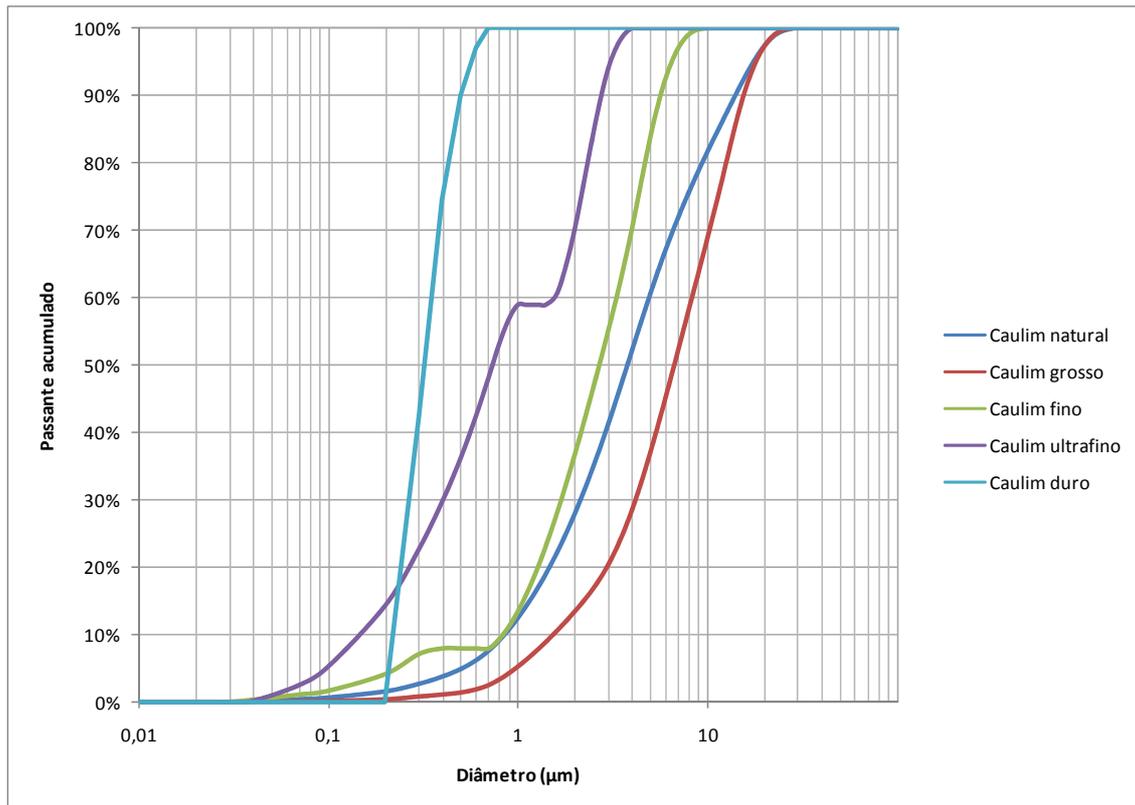


Figura 16: distribuição granulométrica dos caolins

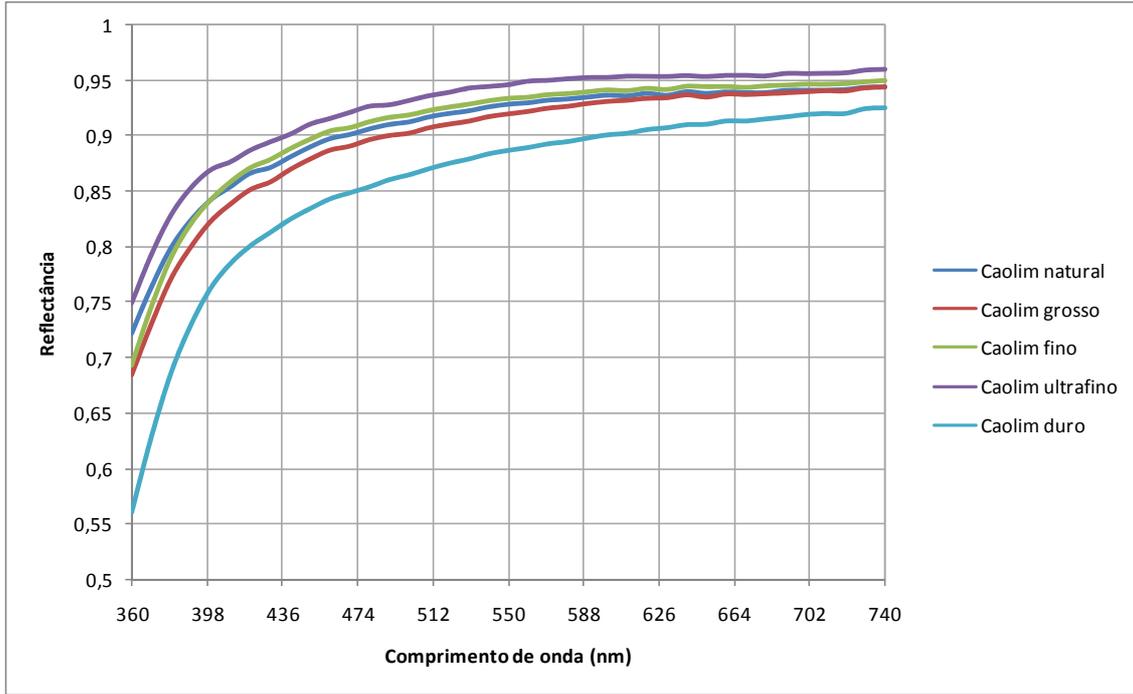


Figura 17: espectro de reflectância dos caulims

O problema agora está em calcular o valor de S de um material sem utilizar as medidas sobre a película. Começemos tomando a eq.18, considerando uma mistura entre dois materiais, um com índice 0, de K e S conhecidos, e outro com índice 1, de constantes desconhecidas:

$$F(R_{\infty}) = \frac{K_0 c_0 + K_1 c_1}{S_0 c_0 + S_1 c_1} \quad (25)$$

Sendo estes os únicos materiais na mistura, é possível escrever que $c_0 = 1 - c_1$ e, para simplificar, $c_1 \equiv c$. Colocando c em evidência, chega-se a:

$$F = \frac{K_0 + (K_1 - K_0)c}{S_0 + (S_1 - S_0)c} \quad (26)$$

Derivando a expressão (26) em relação a c e aplicando a aproximação linear de Taylor (ver Anexo 2) em torno do ponto $c=0$, é possível obter:

$$F = \frac{K_0}{S_0} + \frac{K_1 S_0 - K_0 S_1}{S_0^2} \cdot c \quad (27)$$

O coeficiente angular da reta acima é dado por:

$$F' = \frac{K_1 S_0 - K_0 S_1}{S_0^2} \quad (28)$$

ou

$$F' S_0^2 = K_1 S_0 - K_0 S_1$$

Dividindo a expressão acima por S_0S_1 , obtém-se:

$$F' \frac{S_0}{S_1} = \frac{K_1}{S_1} - \frac{K_0}{S_0}$$

Escrevendo $\frac{K_0}{S_0} = F_0$ e $\frac{K_1}{S_1} = F_1$ e organizando os termos, pode-se chegar à expressão:

$$S_1 = \frac{F'S_0}{F_1 - F_0} \quad (29)$$

A partir da equação acima é possível então calcular o valor de S de um material através de misturas dele com um material cujas constantes sejam conhecidas, bastando que se meçam as reflectâncias de ambos separadamente (F_0 e F_1 são nada mais que a aplicação da eq.17 para cada um). O artifício está no valor de F' , que representa a derivada da eq.26 em $c=0$ (ou seja, o material conhecido puro). Para que o valor obtido experimentalmente seja próximo do real deve-se fazer misturas entre os dois materiais com concentrações tão baixas quanto for possível. Para evitar que as diferenças em F de uma mistura para outra caiam dentro do erro fotométrico recomenda-se primeiro calcular S para um material com alto contraste em relação ao material conhecido, e em seguida utilizá-lo para calcular S para os outros materiais. A única diferença é que agora o valor de S_1 é conhecido e o valor de S_0 é que está sendo calculado. As relações entre as variáveis da eq.29 podem ser melhor compreendidas através das ilustrações abaixo:

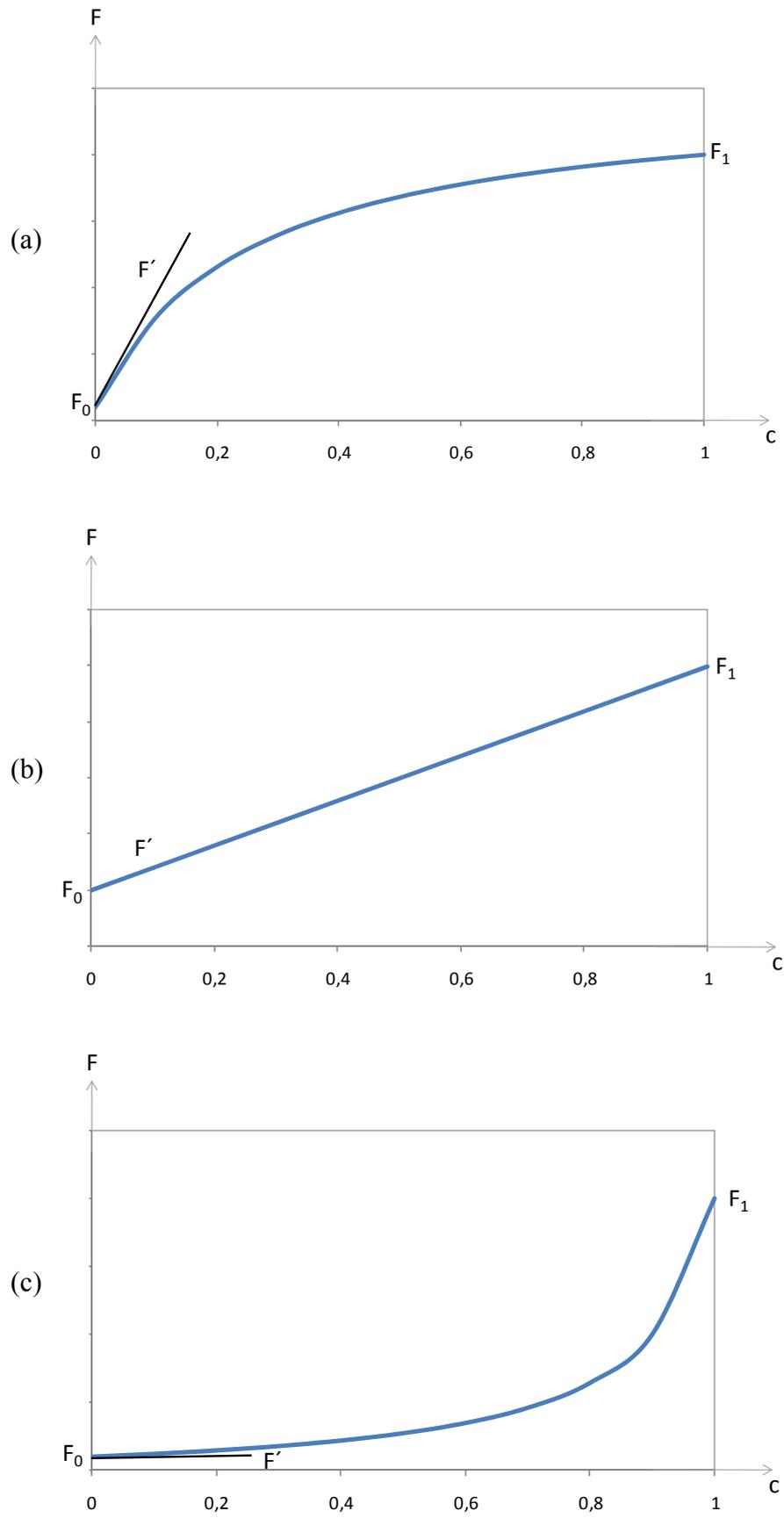


Figura 18: relação entre F e c quando $S_1 > S_0$ (a), $S_1 = S_0$ (b) e $S_1 < S_0$ (c)

Para calcular o espalhamento dos caolins foi utilizado um pigmento artificial vermelho (maiores detalhes abaixo) como material de alto contraste. O seu espalhamento foi calculado através de misturas com o caolim duro (cujo valor de S já era conhecido – ver figura 14) e em seguida ele foi misturado aos outros caolins um a um. Um exemplo de cálculo do valor de F' é apresentado abaixo (um exemplo detalhado pode ser encontrado no Anexo 3). A equação da reta que foi ajustada aos pontos experimentais é a própria eq.27. Em seguida são apresentados os espectros de espalhamento de todos os caolins.

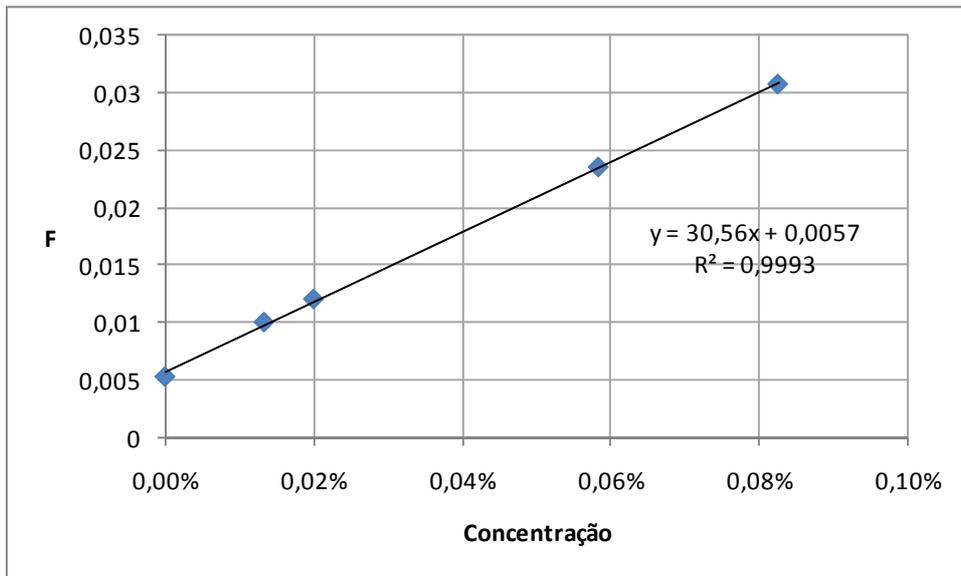


Figura 19: misturas entre pigmento vermelho e caolim grosso. Comprimento de onda: 500nm.

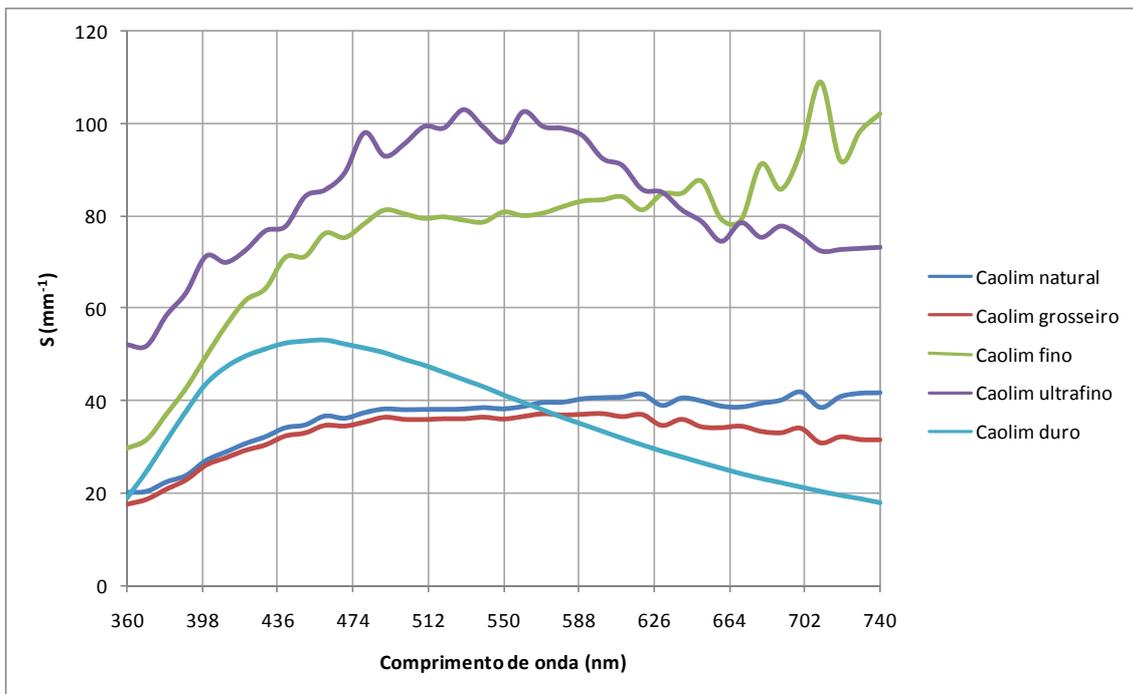


Figura 20: espectro de espalhamento dos caolins

Infelizmente as curvas calculadas através deste método indireto apresentam um pouco de ruído, principalmente na região do vermelho, onde o pigmento artificial apresenta menos contraste com os caolins e o erro fotométrico aumenta, prejudicando a qualidade do ajuste da reta para o cálculo de F' . De qualquer forma, uma vez conhecido o valor de S , basta inseri-lo na eq.17 para calcular K .

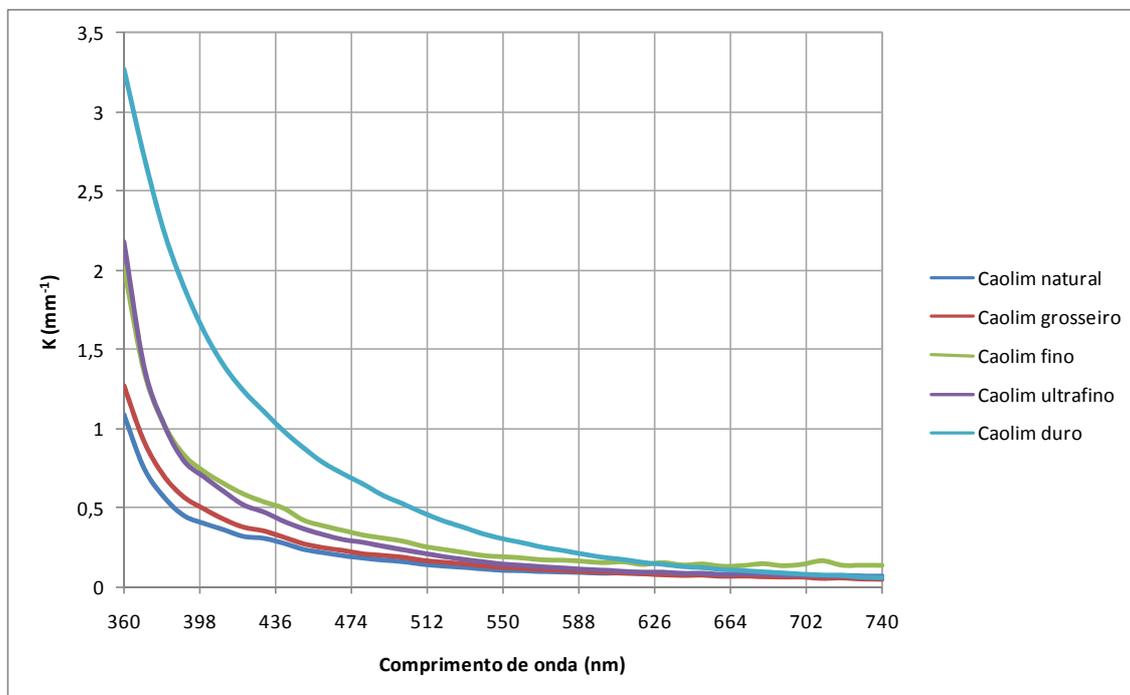


Figura 21: espectro de absorção dos caolins

Uma vez conhecidas as constantes de todos os caolins, o próximo passo é a caracterização dos contaminantes que são encontrados na jazida.

3.4 Caracterização dos contaminantes

Conforme já citado anteriormente, os principais minerais contaminantes na jazida do Rio Capim são a hematita, a goethita e o anatásio, logo, a princípio seriam necessárias três caracterizações. Porém, um mineral pode ocorrer de diversas formas em uma jazida e apresentar características diferentes em cada uma. No Rio Capim o principal fator determinante das propriedades dos minerais é a granulometria. Conforme é possível notar nos gráficos acima, o poder de espalhamento de luz de um caolim fino pode ser maior que o dobro do espalhamento de um caolim grosso. A hematita inclusive apresenta cores diferentes de acordo com a granulometria, sendo vermelha quando fina e roxa quando mais grossa, e sabe-se que em amostras de mão a sua cor é acinzentada. Portanto, em teoria seria necessário estabelecer uma relação entre as constantes K e S e a granulometria dos contaminantes. Na prática buscou-se dividir os contaminantes entre grossos e finos e tratar cada fração como um contaminante diferente, pois seria extremamente difícil concentrar uma amostra pura o suficiente e ainda separá-la em diversas frações.

Serão então definidos cinco contaminantes: hematita grossa e fina, anatásio grosso e fino e goethita fina (não foi constatada uma variabilidade na goethita suficiente para justificar a sua separação em dois tipos). Amostras destes contaminantes foram retiradas diretamente da jazida e concentradas em laboratório, de forma a obter um produto o mais puro possível. A exceção foi a hematita vermelha, a mais fina, que está quase sempre associada com outros contaminantes e a sua concentração é muito difícil. A solução encontrada foi utilizar o pigmento artificial descrito anteriormente (à base de óxido de ferro – Fe_2O_3) como uma aproximação da hematita natural. Os outros contaminantes passaram por um processo de concentração em laboratório, que está descrito abaixo, junto com algumas imagens obtidas na mina:



Figura 22: imagens das amostras A (esq.) e C (dir.)

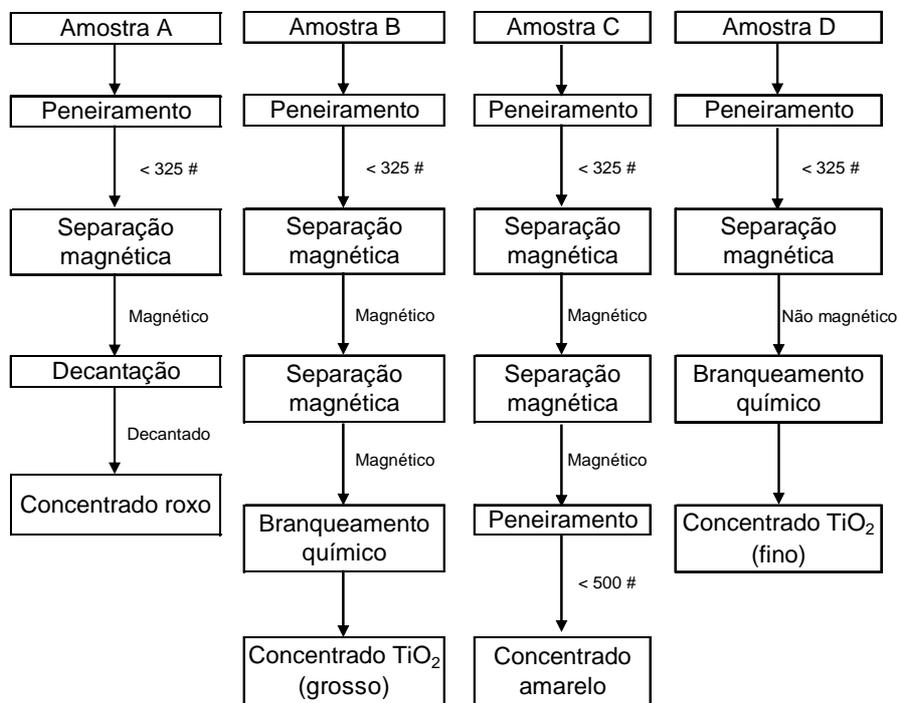


Figura 23: fluxograma de concentração dos contaminantes

Estes concentrados, com exceção da hematita fina, ainda apresentam uma boa quantidade de caolim. Para que se possa caracterizar os contaminantes opticamente é

necessário estimar a concentração deles em cada um dos concentrados. A tabela a seguir mostra uma estimativa feita através do cruzamento de dados de análises de fluorescência e difração de raios-X (ver anexo 4). Também são apresentados os espectros de reflectância dos concentrados.

Tabela 2: concentração de contaminantes nos concentrados

	Concentrado roxo	Concentrado TiO ₂ (anatásio grosso)	Concentrado amarelo	Concentrado TiO ₂ (anatásio fino)
Caolinita	39,3%	76,0%	71,5%	99,1%
Quartzo	7,4%	2,2%	1,0%	0%
TiO ₂	0,6%	18,0%	2,8%	0,9%
Hematita	52,7%	3,8%	0%	0%
Goethita	0%	0%	24,7%	0%

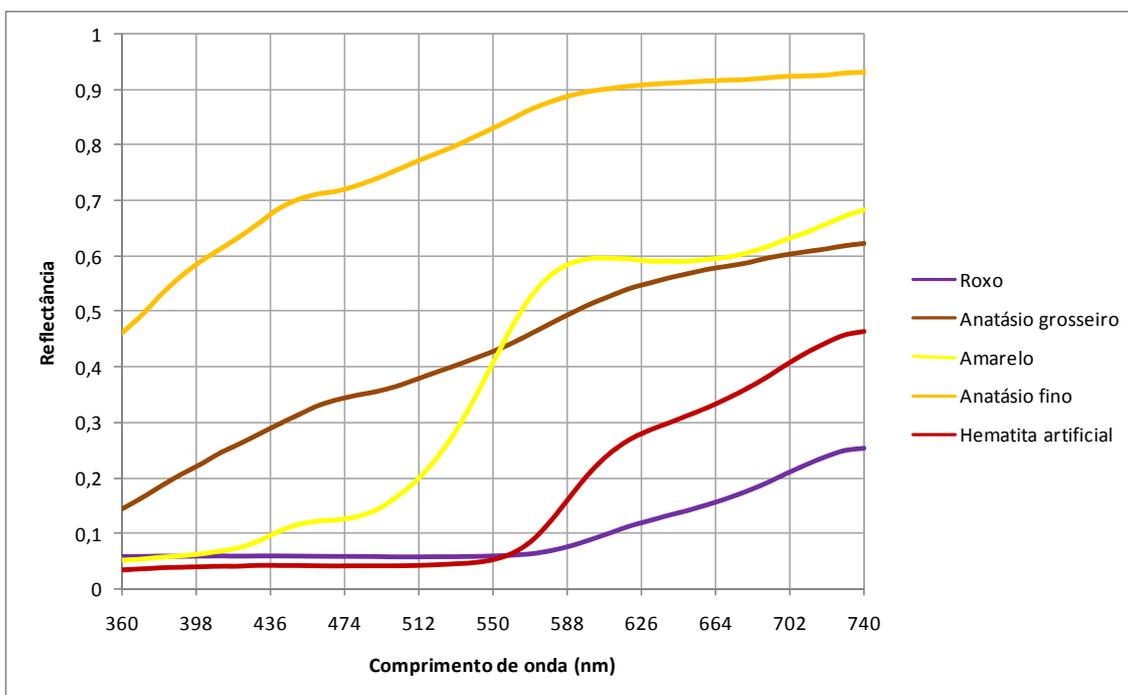


Figura 24: espectro de reflectância dos concentrados

Algumas amostras apresentam certa quantidade de quartzo, mas como esta quantidade é pequena em relação aos contaminantes que foram concentrados, ela foi desconsiderada.

Analisando os fluxogramas pode-se perceber que, ao contrário do que se poderia esperar, o anatásio reagiu ao processo de separação magnética. Por outro lado, a amostra que contém o anatásio mais fino provém de um produto final, ou seja, que não foi retido pelo separador magnético. Peng *et al.* (2009) e Bai & Chen (2007) demonstram que imperfeições na estrutura cristalina do anatásio podem ser responsáveis pelo

ferromagnetismo. Supõe-se então que as partículas mais finas acabem sendo arrastadas pelo fluxo da polpa dentro do separador magnético, apesar de terem sido apanhadas pelo campo. Isto confirma a hipótese de que um único mineral pode na prática dar origem a dois ou talvez mais contaminantes, sendo no caso do anatósio uma fração separável através de separação magnética e outra não.

Quanto ao cálculo das constantes K e S dos contaminantes, foi necessária a utilização de diversos artifícios. Conforme dito anteriormente, os valores F_0 e F_1 da eq.29 representam amostras puras de caolim e contaminante, respectivamente. Como é possível notar na tabela 2, infelizmente nenhum dos concentrados possui 100% de contaminante. Além disso, por se tratar de uma mistura, não é possível saber qual a distribuição granulométrica do caolim que está contido em cada um dos concentrados e, como as constantes K e S são dependentes da granulometria, elas serão diferentes das constantes de qualquer caolim que se utilize como base para a reta de calibração. Devido a isto tudo, o cálculo das constantes para os contaminantes costuma gerar resultados negativos e/ou incoerentes. Para que se possa ao menos estimar os valores reais foi necessária a utilização de alguns artifícios, conforme será detalhado a seguir:

Hematita fina – como aproximação da hematita real foi utilizado o pigmento artificial descrito anteriormente. Neste caso não houve maiores dificuldades na aplicação das equações.

Hematita grossa – para efeito de cálculo foi considerado que o concentrado roxo possui (de acordo com a tabela 2) 52,7% de hematita, sendo o restante caolim. Primeiro foram calculadas as constantes K e S do concentrado como se ele próprio fosse um contaminante. Em seguida, sabendo que as constantes do concentrado são uma média ponderada das constantes dos materiais, a constante K_1 (por exemplo) da hematita seria calculada da seguinte forma:

$$K_1 = \frac{K - 0,473K_0}{0,527}$$

onde K é a absorção do concentrado e K_0 a absorção do caolim contido na mistura. Como este concentrado foi obtido através de decantação, a melhor aproximação para K_0 seria a absorção do caolim grosso. Como o valor de K_0 é pequeno em relação ao K do concentrado, esta escolha pouco afeta o resultado. Já para o cálculo de S surge um problema, pois o espalhamento dos caolins não é desprezível. Para evitar que o resultado seja não-positivo é necessário introduzir um fator de correção, conforme o exemplo abaixo para a hematita:

$$S_1 = \frac{S - 0,473S_0 \cdot f}{0,527}$$

Este fator de correção acaba compensando pela incerteza no valor de S_0 e pela presença dos outros elementos que não estão sendo considerados. Para todos os

contaminantes foi utilizado o fator mais próximo de 1 que gerasse um resultado positivo, sendo para o caso da hematita 0,15.

Anatásio grosso – Este concentrado apresenta uma concentração de hematita que não é desprezível, além do próprio anatásio. Portanto, o procedimento de cálculo foi similar ao descrito acima, porém descontando a contribuição da hematita no numerador das equações acima. Os resultados mais coerentes foram obtidos considerando que toda a hematita contida no concentrado é a do tipo grosso. O caolim considerado foi o grosso, com um fator de correção de 0,4.

Goethita – A goethita foi calculada de maneira similar ao anatásio descrito acima, porém descontando o efeito do próprio anatásio, que está presente em quantidade significativa no concentrado. O caolim considerado foi o ultrafino, com um fator de correção de 0,25.

Anatásio fino – O concentrado de anatásio fino é na realidade um produto final processado em planta piloto, cujo contaminante resistiu a todas as operações unitárias de beneficiamento. As constantes do concentrado foram calculadas através de misturas com a hematita artificial e em seguida foi descontada a contribuição do caolim, conforme acima. O produto havia sido centrifugado originalmente de forma a gerar o caolim fino, e este foi utilizado com um fator de correção de 0,55.

As constantes K e S dos contaminantes são apresentadas abaixo.

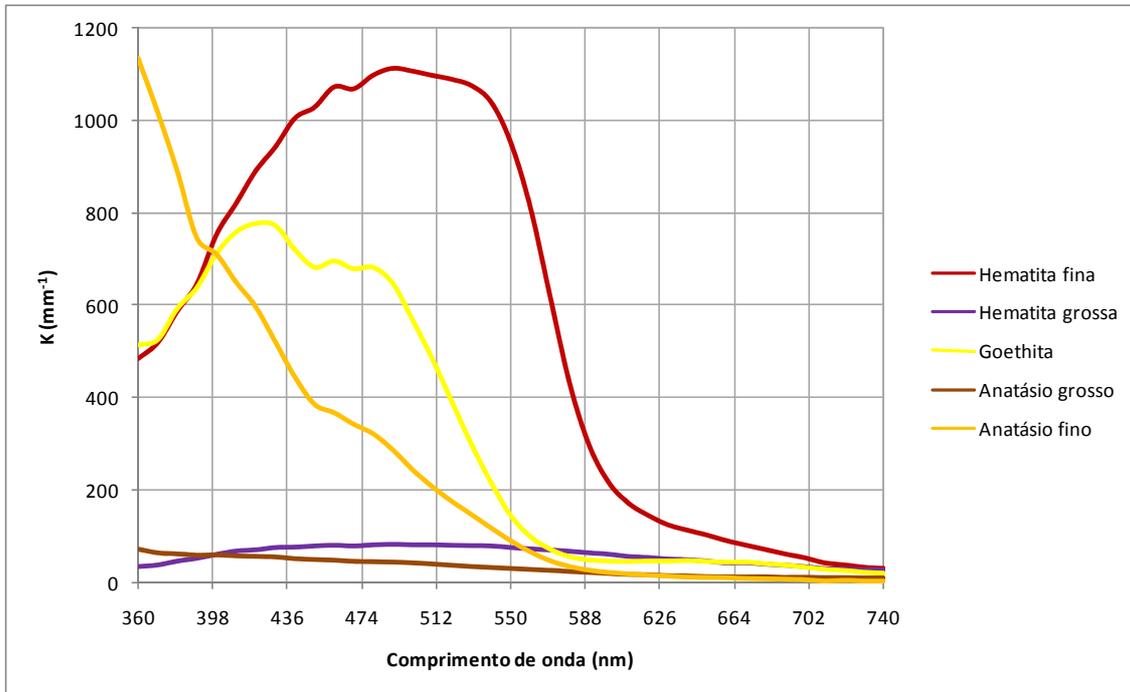


Figura 25: espectro de absorção dos contaminantes

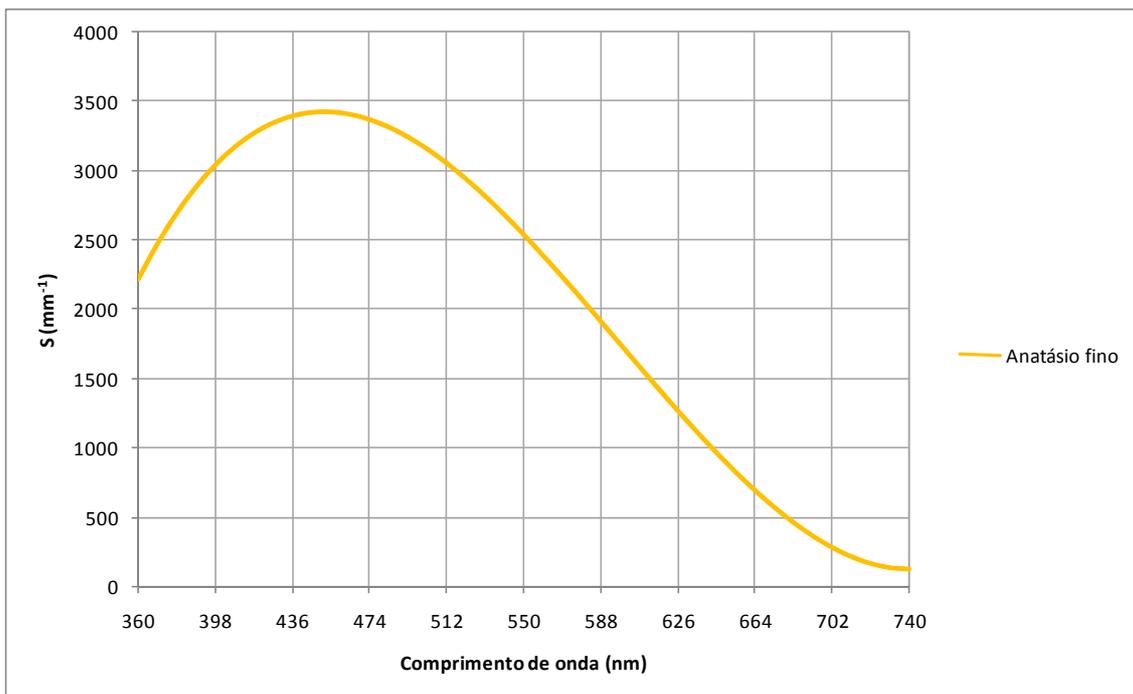
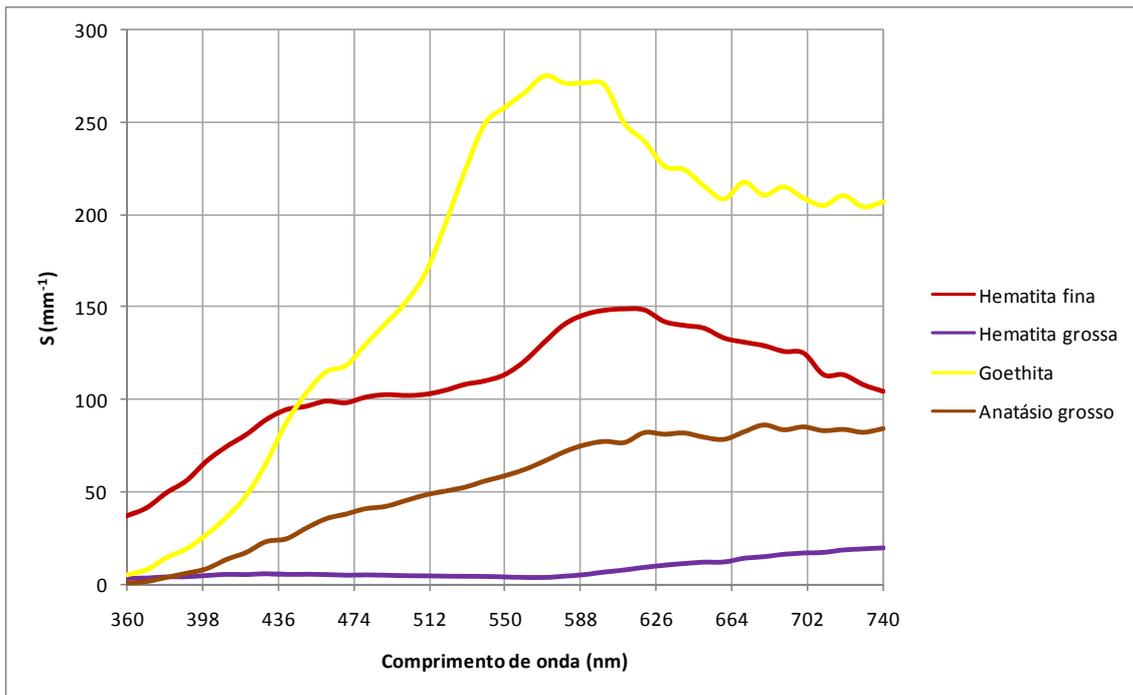


Figura 26: espectro de espalhamento dos contaminantes

Analisando os gráficos acima é possível perceber as diferenças nas propriedades óticas dos contaminantes devido à mineralogia e também devido à granulometria. Tanto K quanto S dos contaminantes mais finos são maiores, sendo que o espalhamento do anatásio fino chega a ser até 30 vezes maior que o dos outros contaminantes na primeira metade do espectro.

Inserindo K e S na eq.16 é possível fazer uma previsão do espectro de reflectância dos contaminantes. Estas previsões são apresentadas abaixo (com exceção da hematita fina, que foi medida).

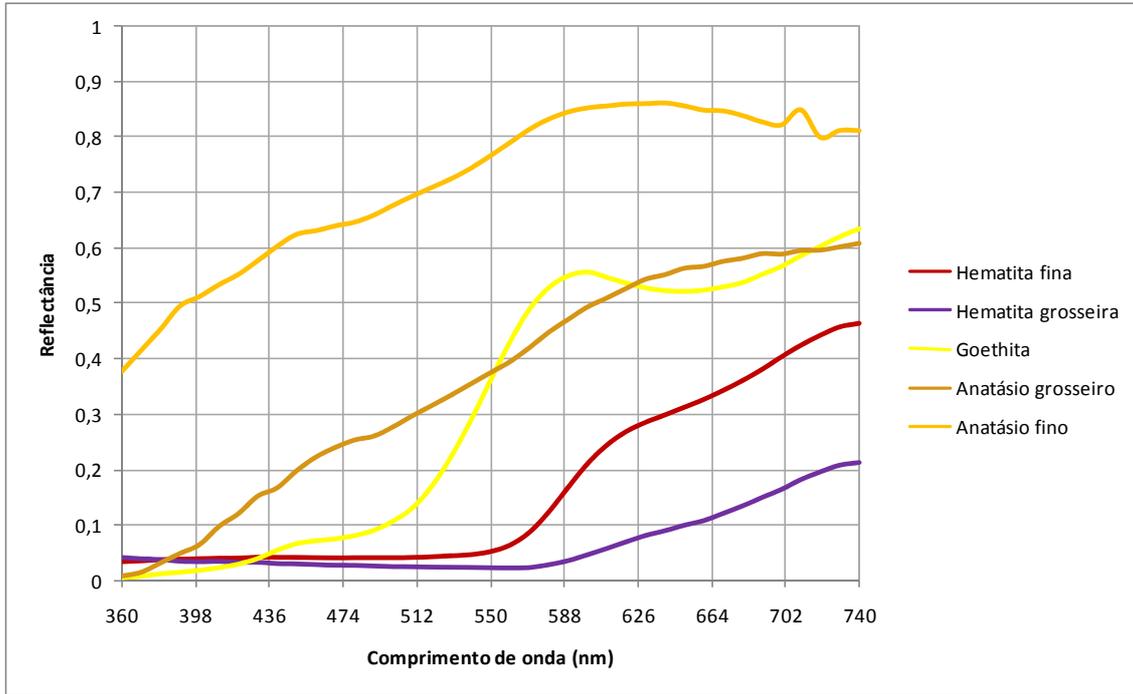


Figura 27: espectro de reflectância dos contaminantes

Apesar de estes espectros serem estimativas das reflectâncias reais é possível notar uma relação entre os espectros das duas hematitas e dos dois anatásios. Portanto, as constantes calculadas para os contaminantes foram consideradas próximas o suficiente da realidade para serem utilizadas na próxima fase do trabalho, a determinação da concentração de contaminantes.

3.5 Cálculo da concentração de contaminantes

Agora que as constantes de todos os elementos são conhecidas, resta fazer a inversão da teoria de K-M para calcular a concentração de contaminantes. Para tanto, comecemos com a eq.18:

$$F = \frac{\sum K_i c_i}{\sum S_i c_i}$$

Assim como foi feito para a determinação de S, pode-se escrever que $c_0 = 1 - \sum c_i$, onde c_0 é a concentração de caolim em uma amostra contendo n contaminantes diferentes. Colocando cada c_i em evidência é possível chegar à expressão:

$$F = \frac{K_0 + (K_1 - K_0)c_1 + (K_2 - K_0)c_2 + \dots + (K_n - K_0)c_n}{S_0 + (S_1 - S_0)c_1 + (S_2 - S_0)c_2 + \dots + (S_n - S_0)c_n} \quad (30)$$

Organizando os termos pode-se chegar a:

$$[K_1 - K_0 - F(S_1 - S_0)]c_1 + [K_2 - K_0 - F(S_2 - S_0)]c_2 + \dots + [K_n - K_0 - F(S_n - S_0)]c_n = FS_0 - K_0 \quad (31)$$

Para simplificar, reescreve-se os termos acima da seguinte forma:

$$\begin{aligned} [K_1 - K_0 - F(S_1 - S_0)] &= A(\lambda) \\ [K_2 - K_0 - F(S_2 - S_0)] &= B(\lambda) \\ &\vdots \\ [K_n - K_0 - F(S_n - S_0)] &= N(\lambda) \\ FS_0 - K_0 &= \gamma(\lambda) \end{aligned}$$

Existem l equações similares à eq.31, onde l é o número de comprimentos de onda medidos. Estas equações podem ser escritas na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} A_1 & B_1 & \dots & N_1 \\ A_2 & B_2 & \dots & N_2 \\ A_3 & B_3 & \dots & N_3 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_l & B_l & \dots & N_l \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_1 \\ \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \vdots \\ \gamma_l \end{bmatrix} \quad (32)$$

Geralmente o número de comprimentos de onda (linhas) é maior que o número de contaminantes (colunas). De forma a utilizar toda a informação medida aplica-se o método dos mínimos quadrados sobre a equação acima, ou seja:

$$\begin{bmatrix} \sum A_i^2 & \sum A_i B_i & \dots & \sum A_i N_i \\ \sum A_i B_i & \sum B_i^2 & \dots & \sum B_i N_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum A_i N_i & \sum B_i N_i & \dots & \sum N_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum A_i \gamma_i \\ \sum B_i \gamma_i \\ \vdots \\ \sum N_i \gamma_i \end{bmatrix} \quad (33)$$

Basta então resolver o sistema acima para descobrir a concentração de cada contaminante em uma dada amostra. Para testar esta metodologia foram feitas algumas misturas entre os concentrados mencionados acima (cuja concentração de contaminantes já foi estimada) e o caolim grosso, utilizando as constantes K e S dos materiais apresentadas acima. A correlação entre os valores reais e calculados é apresentada a seguir.

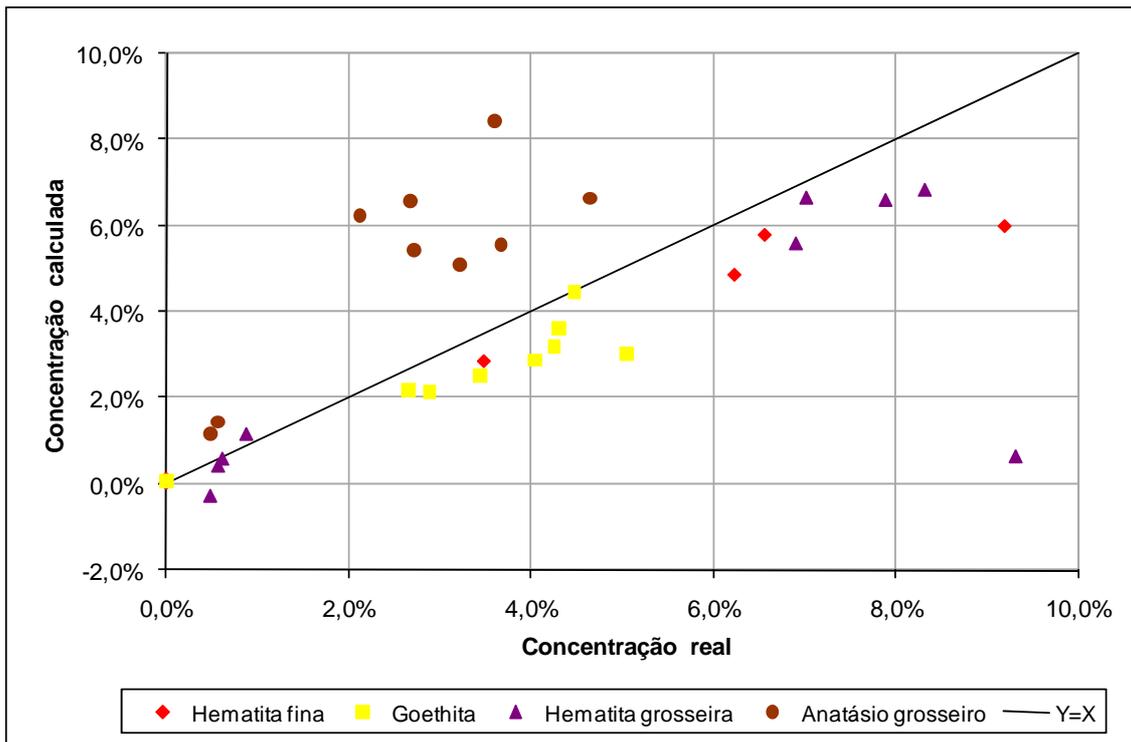


Figura 28: concentrações de contaminante reais e calculadas

É possível ver que o erro está acima do esperado para uma estimativa exata, principalmente para o anatásio grosso (o anatásio fino não foi utilizado, pois o seu concentrado possui uma concentração muito baixa, e o contaminante seria diluído ainda mais ao ser misturado com outras amostras). Isto ocorre devido ao erro fotométrico e também devido à incerteza nos valores de K e S utilizado para o cálculo. Esta incerteza acaba aumentando no caso do caulim, pois ele foi misturado com outras amostras que continham caulim cuja distribuição granulométrica é desconhecida.

Este problema ocorrerá também ao se analisar amostras provenientes da mina, pois a granulometria do caulim varia no espaço, e mesmo amostras que tenham passado pela centrífuga apresentaram diferenças nas frações mais finas, que são justamente onde as constantes K e S variam mais bruscamente. Portanto, na verdade nunca será possível ter certeza dos valores de K e S do caulim, e mesmo que se tenha certeza dos valores dos contaminantes o erro de predição ainda será alto.

Para que a equação possa ser utilizada com maior exatidão serão necessárias algumas medidas de ordem prática. A primeira é a definição de um “material virtual” que irá assumir o índice 0 no desenvolvimento apresentado acima, sendo o caulim tratado como um contaminante a mais. Este material é chamado de virtual porque na verdade ele não existe e não está presente na mistura, servindo somente para verificar o quão próximo da realidade está o resultado do sistema (eq.33). Logo, se a soma das concentrações de caulim + contaminantes for próxima de 100% o resultado pode ser considerado confiável. Isto nem sempre irá acontecer, devido à incerteza sobre as constantes do caulim. A solução então é variar as constantes do caulim através de um método numérico, submetendo o sistema às seguintes restrições:

- A soma caolim + contaminantes deve ser igual a 100% (logo, a concentração do material virtual será nula);
- Todas as concentrações devem ser maiores ou iguais a 0.

Os cálculos acima foram então repetidos utilizando um material virtual com $K=30 \text{ mm}^{-1}$ e $S=1 \text{ mm}^{-1}$ (constantes em todo o espectro), minimizando o erro através de um software de planilha eletrônica, que utiliza o método GRG2 (Generalized Reduced Gradient). Foram utilizadas como estimativa inicial as constantes K e S que mais se aproximam da realidade (no caso, o próprio caolim grosso). Os resultados são apresentados no gráfico abaixo:

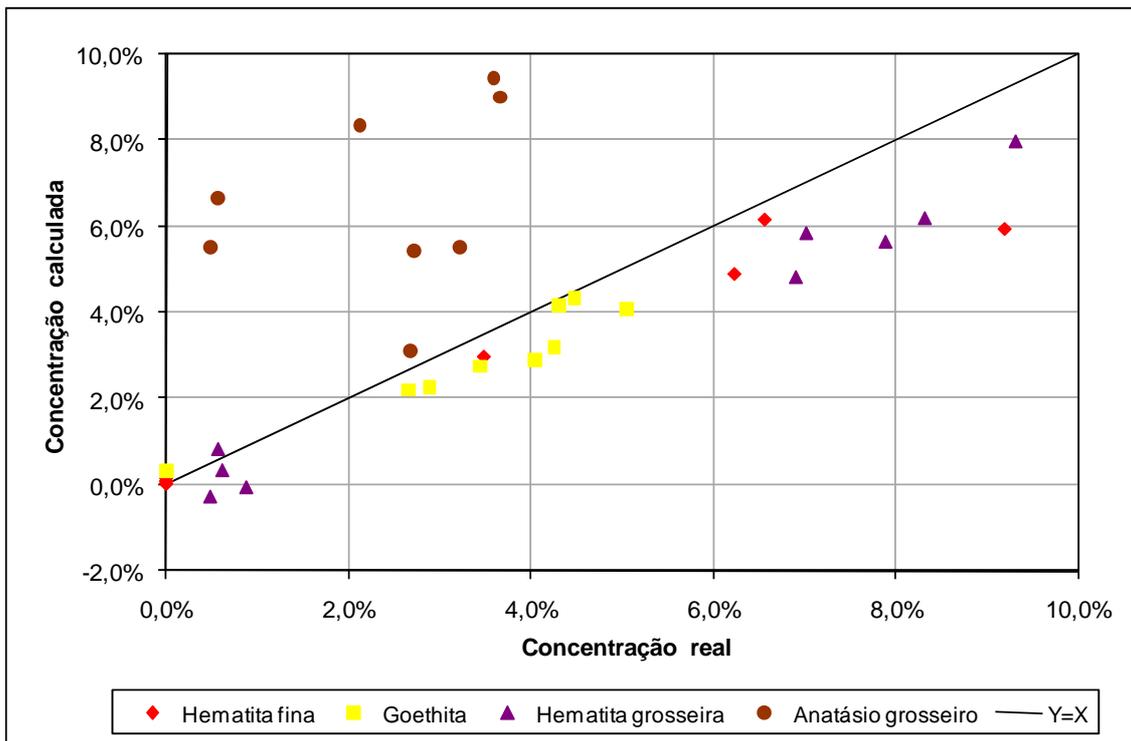


Figura 29: concentrações de contaminante reais e calculadas (com método iterativo)

Pode-se ver que os resultados melhoraram ligeiramente para a hematita grossa, mudaram muito pouco para a goethita e a hematita fina e ficaram em geral piores para o anatásio. Supõe-se então que ainda há uma incerteza grande sobre as constantes do anatásio. Esta incerteza pode ser devido ao fato de que os concentrados de hematita e goethita também possuem uma certa quantidade de anatásio, que pode não estar na mesma granulometria que o anatásio no seu próprio concentrado. Infelizmente só é possível diminuir esta incerteza utilizando amostras mais puras de contaminante. De qualquer forma, o método iterativo reduziu o erro de predição de uma forma geral e possibilitou a aferição da qualidade das constantes para cada contaminante.

3.6 Validação

Apesar das dificuldades encontradas até agora a técnica foi testada em amostras reais provenientes de beneficiamento em planta piloto. Foram coletadas 13 amostras em

diferentes pontos da mina, com massa entre 500 e 1500 Kg cada. Estas amostras passaram pelas etapas de desareamento, centrifugação (com corte granulométrico do caolim fino), separação magnética e branqueamento químico. Foram medidos os espectros dos concentrados e rejeitos em cada etapa e as concentrações de contaminante foram calculadas através do método iterativo, utilizando um caolim diferente como estimativa inicial em cada etapa:

- Concentrado do desareamento – caolim natural;
- Concentrado da centrifugação – caolim fino;
- Rejeito da centrifugação – caolim grosso;
- Concentrado e rejeito da separação magnética – caolim fino;
- Amostra branqueada – caolim fino.

O rejeito do desareamento não foi medido, pois contém um alto teor de quartzo grosso, que não foi estudado neste trabalho.

Para validar os cálculos, as amostras da centrifugação em diante foram analisadas através de fluorescência de raios-X. Para comparar os resultados obtidos através do espectro (que são dados em teor de contaminantes) com os da fluorescência (que são dados em óxido total), foram comparados os teores do átomo Fe (que constitui 34,97% da hematita e do Fe_2O_3 fornecido pela fluorescência, e 62,86% da goethita) e os teores totais de TiO_2 (somando os teores de anatásio fino e grosso).

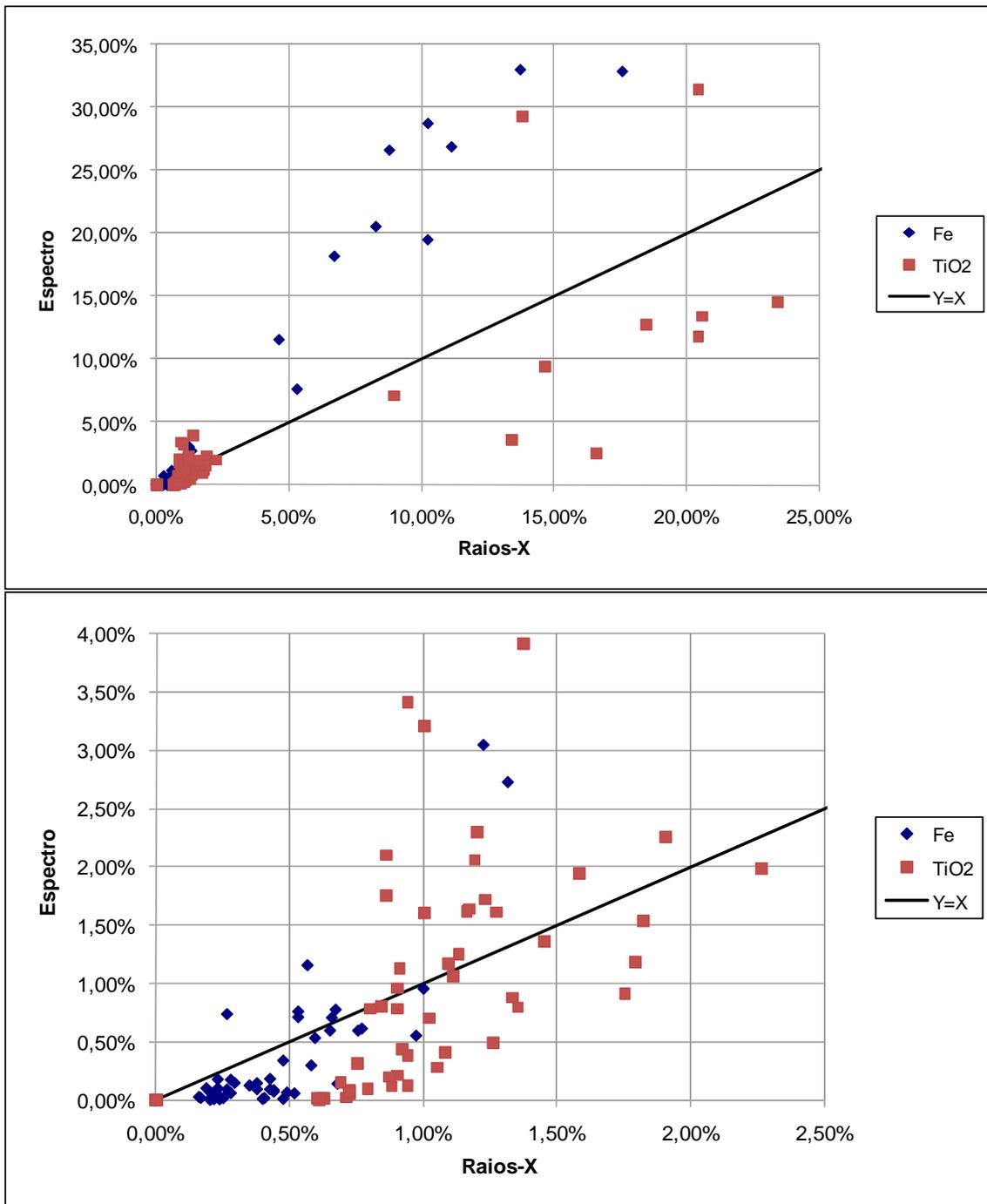


Figura 30: comparação entre teores obtidos através do espectro e fluorescência de raios-X. Acima: escala maior. Abaixo: escala menor.

Pode-se perceber nos gráficos acima que as amostras que possuem alta concentração de contaminantes são realmente difíceis de calcular com exatidão, mas estas amostras são provenientes dos rejeitos, e são menos importantes que as amostras com teor mais baixo, que representam os concentrados.

Nas amostras de teor mais baixo é possível notar um agrupamento de pontos nos teores de Fe entre 0,2 e 0,5%, onde o cálculo através do espectro acusa pouco ou nada de Fe. Isto ocorre porque uma parte do Fe detectado através da fluorescência está presente na estrutura cristalina da caolinita, substituindo átomos de Al. Como este Fe

não está presente na hematita ou na goethita ele não é detectado através do espectro, gerando a discrepância vista acima.

Quanto ao TiO_2 , as discrepâncias ocorrem devido à incerteza sobre as constantes do anatásio e provavelmente também devido a uma alta variabilidade na granulometria do anatásio, sendo insuficiente a sua divisão em apenas dois tipos.

A maior parte das amostras de menor concentração apresentou erro menor ou igual a 1%, justificando uma aplicação prática da técnica a nível semi-quantitativo. Para tanto foram utilizadas 140 amostras provenientes de sondagem a trado realizada em diversos pontos da jazida. Estas amostras passaram pelo teste padrão da empresa, que consiste na simulação em laboratório das etapas de beneficiamento da usina. 33 destas amostras tiveram o espectro de reflectância medido, sendo a concentração de contaminantes e a alvura calculadas em cada etapa do processo em laboratório. As outras foram medidas apenas após a etapa de desareamento. As concentrações calculadas são detalhadas no Anexo 5.

Analisando as 33 amostras que foram medidas ao longo do processamento é possível tirar algumas conclusões qualitativas com relação à eficiência das operações unitárias:

- A centrifugação é bastante eficiente para a remoção da hematita grossa, mas pode por vezes acabar concentrando outros contaminantes mais finos;
- A separação magnética apresenta uma boa eficiência na remoção do anatásio grosso, assim como os minerais de ferro, mas é pouco eficiente na remoção do anatásio fino;
- A goethita algumas vezes é resistente ao branqueamento.

Estas informações já eram de conhecimento da empresa, mas através do método de K-M foi possível prová-las, e também foi possível a identificação de quais contaminantes representaram um problema em cada amostra.

Uma vez que se sabe quais contaminantes são mais difíceis de serem processados e a sua concentração em uma amostra pode ser estimada, uma aplicação mais interessante do método de K-M é a definição de um limiar, ou concentração máxima de contaminantes, que indicará se um minério pode ou não atingir uma especificação de qualidade ao final do processo. No caso do caolim, este limiar funcionará de maneira parecida com o teor de corte amplamente utilizado na mineração, com a diferença de que o limiar determina a concentração máxima de contaminantes para que uma amostra possa ser considerada minério (e não concentração mínima de metal, no caso do teor de corte).

Analisando as 140 amostras desareadas pode-se perceber que os contaminantes mais presentes em quantidade significativa são o anatásio grosso e fino. Foi estabelecido então um limiar de 0,7% para o anatásio grosso e 0,05% para o fino e uma alvura mínima ao final do processo de 88. O método de K-M acertou em 99 amostras,

ou seja, foi possível tomar a decisão certa entre classificar a amostra como minério ou estéril. Foram cometidos 41 erros, sendo 31 falsos negativos (amostras que atingem a especificação mas foram classificadas como estéril) e 10 falsos positivos (que classifica uma amostra rica em contaminantes como minério). Os falsos positivos representam um problema maior que os falsos negativos, pois causam o investimento de tempo e recursos em um minério que não atinge a especificação e não pode ser comercializado.

Para que se tenha uma base de comparação, a análise acima foi feita também com base na alvura do minério desarejado, como é costume fazer na indústria do caolim. Foi definida uma “alvura de corte”, como costuma ser chamada, de 78, para a mesma especificação de 88 ao fim do processo. Das 140 amostras 97 foram classificadas corretamente. Dos 43 erros cometidos, 3 foram falsos negativos e 40 foram falsos positivos.

Estes dados podem ser melhor analisados ao se observar os gráficos abaixo. Para o caso dos contaminantes, como existem dois parâmetros de corte, é necessário um gráfico em três dimensões. O gráfico é mostrado em diversos ângulos para facilitar a compreensão da posição dos pontos.

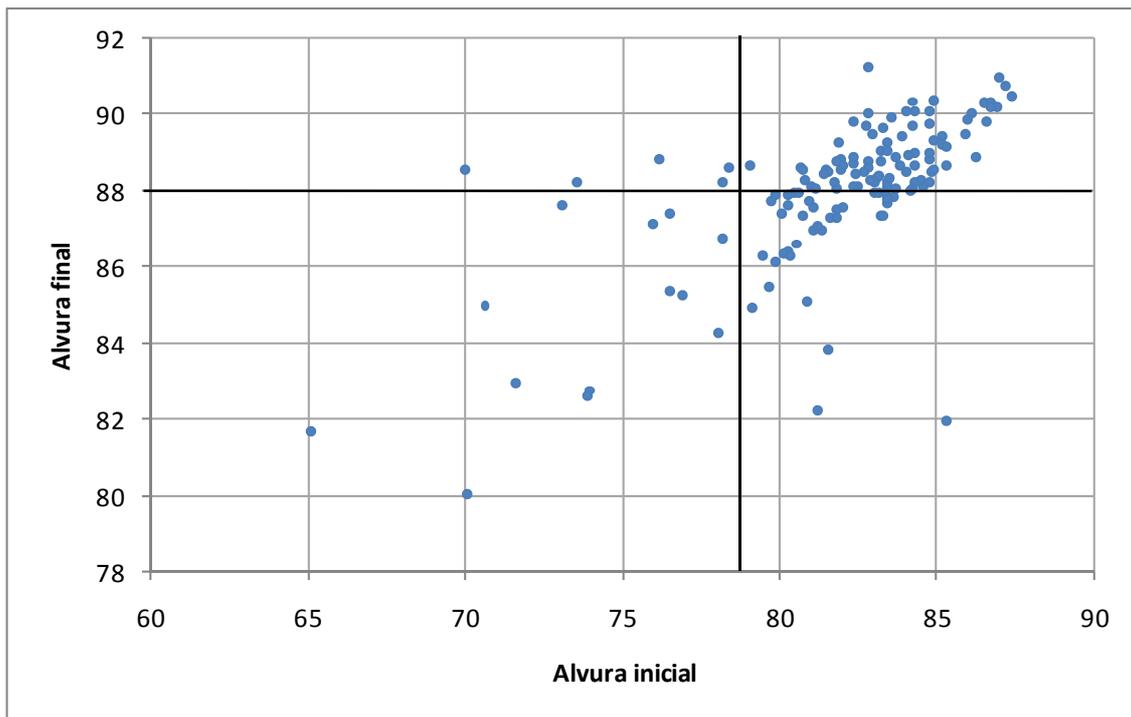


Figura 31: alvura inicial e alvura final das amostras. A linha vertical representa a alvura de corte e a linha horizontal representa a alvura final mínima especificada.

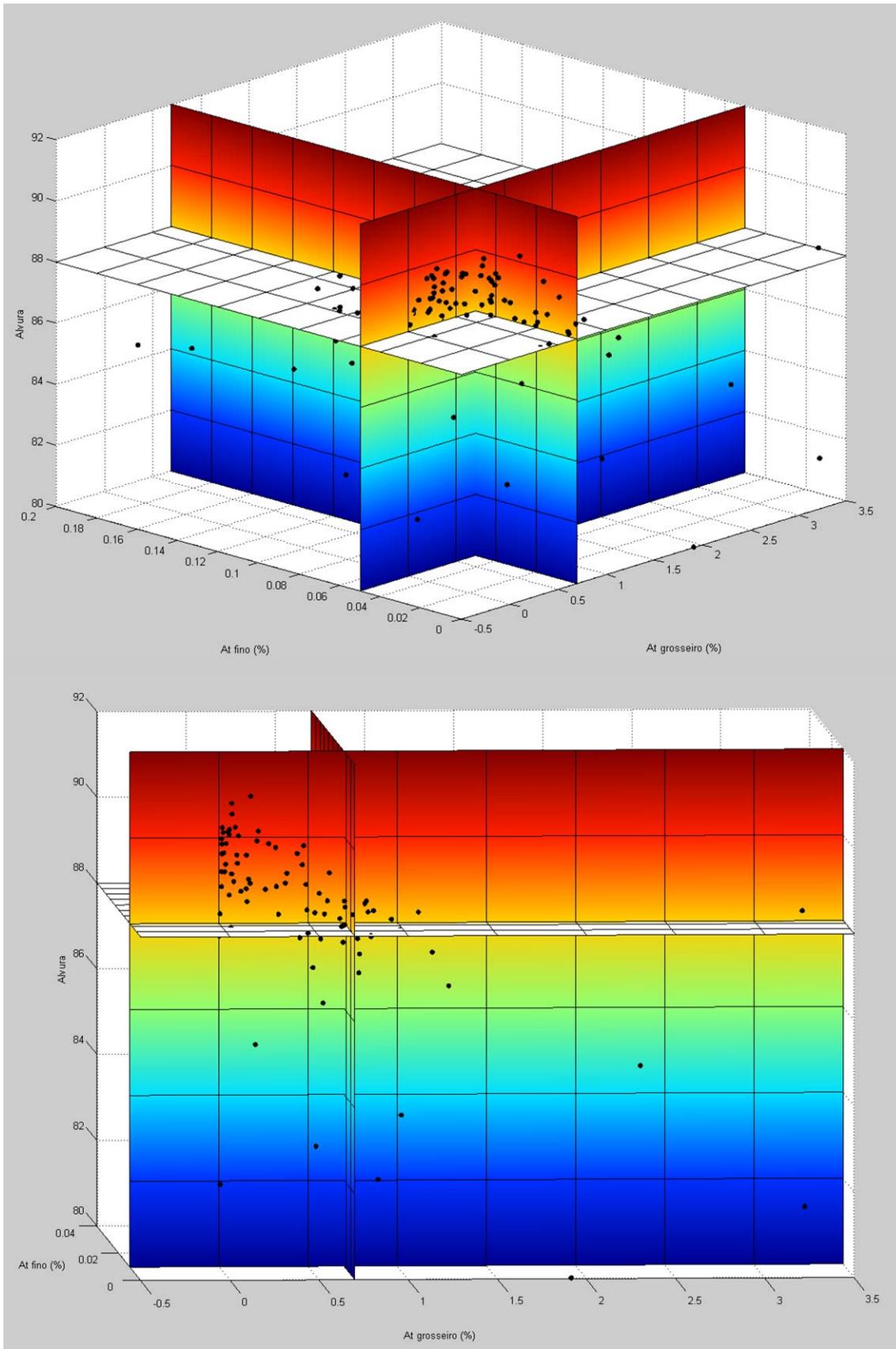


Figura 32: concentração de contaminantes e alvura final

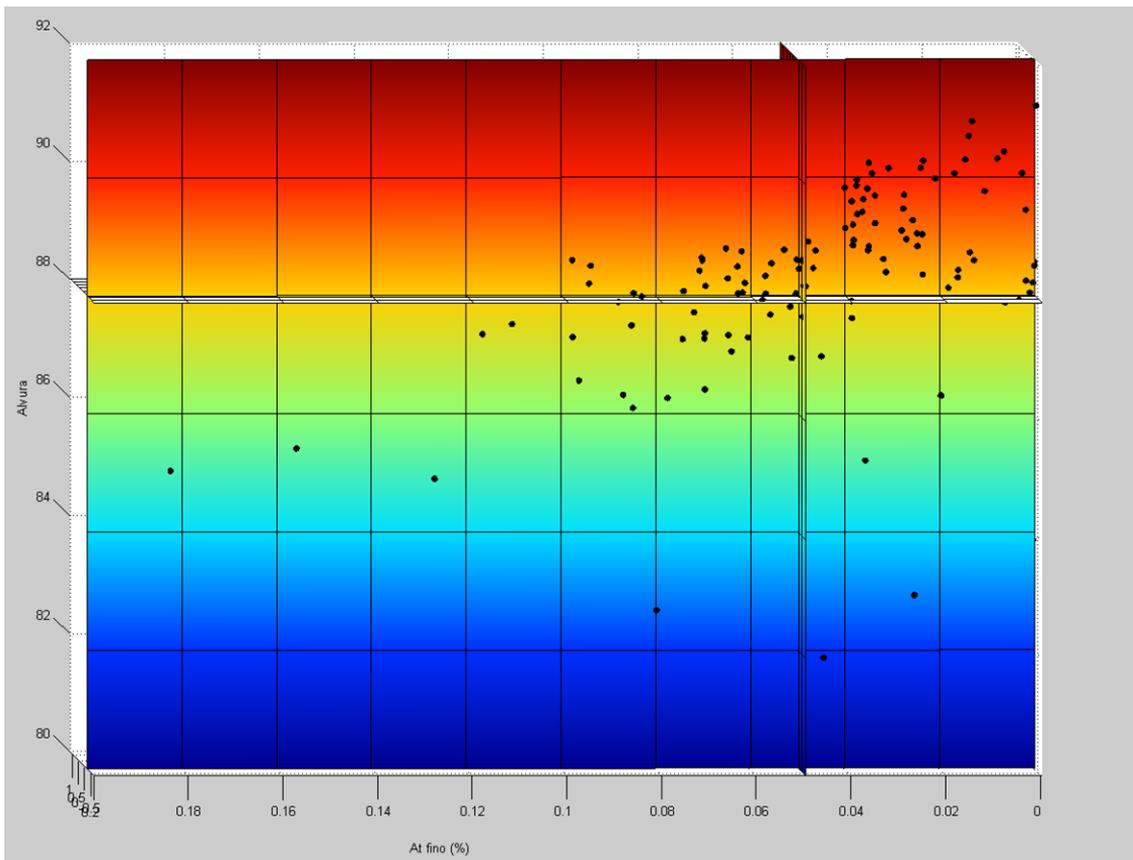


Figura 33: concentração de contaminantes e alvura final (continuação). Os planos verticais representam os limiares de concentração (ou teores de corte) e o plano horizontal representa a alvura final mínima especificada.

Percebe-se então que, apesar de os dois métodos apresentarem praticamente o mesmo índice de acertos, o método de K-M faz uma avaliação mais segura, com um número bem menor de falsos positivos, que geram prejuízos e atrasos na produção.

4. Conclusões

A teoria de Kubelka-Munk é relativamente simples matematicamente, porém em alguns casos a sua aplicação pode ser bastante difícil. No caso do caolim foram encontrados diversos problemas:

- As simplificações da teoria, amplamente utilizadas em diversos casos, não puderam ser utilizadas para o caolim;
- O erro fotométrico é significativo nas amostras de caolim muito brancas;
- Não foi possível a obtenção de amostras puras de todos os materiais estudados, assim como a determinação com exatidão da concentração de contaminantes nos concentrados.

Para que se pudesse contornar alguns destes problemas foi necessário o desenvolvimento de algumas técnicas experimentais e matemáticas:

- A preparação de películas finas de caolim utilizando as cartelas de medição da opacidade de tintas, onde somente o caolim duro apresentou características semelhantes, tanto em película quanto em pastilha;
- O método indireto de cálculo de constantes através de misturas, para caracterizar os demais materiais;
- A fórmula para o cálculo da concentração de contaminantes em uma amostra;
- A solução numérica da fórmula, para corrigir erros experimentais e a incerteza no valor das constantes dos materiais.

Apesar de o erro de estimativa de contaminantes ser razoavelmente alto, o método de K-M possibilita a identificação dos contaminantes a nível qualitativo e é capaz de fazer a classificação do caolim entre minério ou rejeito de maneira mais segura, reduzindo custos e otimizando a produção da usina.

O erro de estimativa ainda pode ser bastante reduzido, desde que se consiga amostras mais puras dos contaminantes da jazida, ou talvez utilizando versões artificiais de todos os contaminantes, assim como foi feito com a hematita fina. Talvez haja a necessidade de se dividir os contaminantes em mais tipos, além dos cinco apresentados neste trabalho. Neste caso, deve-se utilizar versões artificiais representativas destes tipos, principalmente em relação à granulometria.

Uma vez reduzido o erro, uma aplicação bastante interessante deste trabalho seria a caracterização de todo o depósito mineral em termos da concentração de contaminantes, o que facilitaria enormemente o planejamento da lavra, possibilitando talvez até um aumento de reservas.

Além disso, as fórmulas apresentadas aqui são genéricas, podendo ser utilizadas para outros minerais industriais e até mesmo outras aplicações, como tintas ou plásticos. A teoria de Kubelka-Munk pode inclusive ser aplicada para polpas de minério,

possibilitando o controle *on-line* do beneficiamento, desde que se observem alguns fatores como a concentração de sólidos da polpa e o grau de dispersão das partículas.

5. Referências bibliográficas

- BAI, Y & CHEN, Q. *First principle study of the cation vacancy in anatase TiO₂*. Physica Status Solidi – Rapid Research Letters, Vol. 2, Nº 1, pág. 25-27, 2008.
- CALDWELL, B.P. *Kubelka-Munk coefficients from transmittance*. Journal of the Optical Society of America, Vol. 58, Nº 6, 1968.
- CHRISTY, A.A., KVALHEIM, O.M., VELAPOLDI, R.A. *Quantitative analysis in diffuse reflectance spectroscopy: a modified Kubelka-Munk equation*. Vibrational Spectroscopy, Nº 9, pág. 19-27, 1995.
- CONCEIÇÃO, P.R.N. *Utilização de análise multivariada de dados na otimização de misturas de minerais industriais para a formulação de tintas*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. (Tese de doutorado)
- CORREIA, A.D. *Desenvolvimento de novos produtos derivados de caolins amazônicos a partir do tratamento térmico e da obtenção de nanoparticulados*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. (Dissertação de mestrado)
- GONÇALVES, I., PETTER, C. *Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim*. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, p. 491-496, 2007.
- KORTÜM, G. *Reflectance spectroscopy. Principles, methods, applications*. Springer-Verlag, 1969.
- OREL, Z.C., GUNDE, M.K., OREL, B. *Application of Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints*. Process in Organic Coatings, Nº 30, pág. 59-66, 1997.
- OSAWA, M. *The measurement of meat pigments by fibre-optic reflectance spectrophotometry using the Kubelka-Munk equation*. Meat Science, Nº 40, pág. 63-77, 1995.
- OTSUKA, M. *Comparative particle size determination of phenacetin bulk powder by using Kubelka-Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy*. Powder Technology, Nº 141, pág. 244-250, 2004.
- PENG, H., LI, J., LI, S., XIA, J. *Possible origin of ferromagnetism in undoped anatase TiO₂*. Physical review B, Nº 79, 2009.
- PERONI, R.L. *Introdução de variável espectro-colorimétrica no modelamento e planejamento de jazidas de caolim e comparação da seletividade produzida por modelos de diferentes dimensões*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. (Dissertação de mestrado)

PETTER, C.O. *Contribution à l'étude de la valorisation de kaolins pour l'industrie papetière: mise au point d'une méthodologie colorimétrique, application à la sélectivité minière*. École des Mines de Paris, 1994. (Tese de doutorado).

SAUNDERSON, J.L. *Calculation of the color of pigmented plastics*. Journal of the Optical Society of America, Vol. 32, 1942.

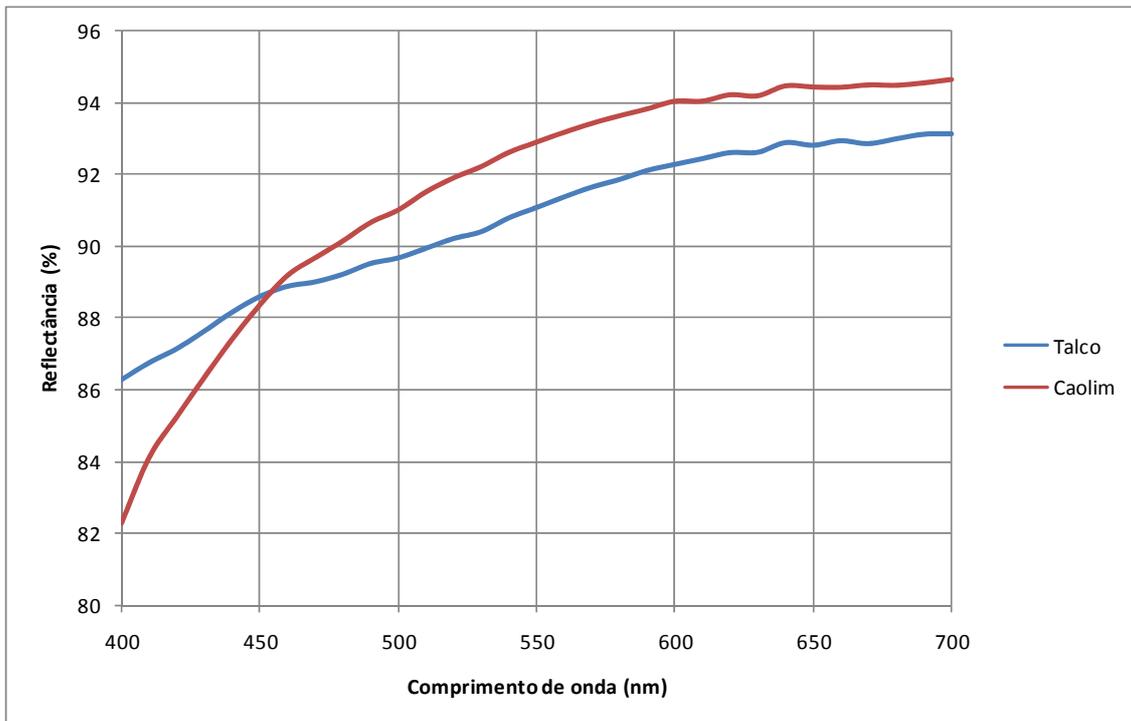
YANG, L., KRUSE, B. *Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and applications*. Journal of the Optical Society of America, A 21, pág. 1933–1941, 2004.

YANG, L., KRUSE, B. MIKLAVICIC, S.J. *Revised Kubelka–Munk theory. II. A study of ink penetration in ink-jet printing*. Journal of the Optical Society of America, A 21, pág. 1942–1952, 2004.

YANG, L., MIKLAVICIC, S.J. *Revised Kubelka–Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media*. Journal of the Optical Society of America, A 22, pág. 1866–1873, 2005.

Anexo 1: cálculo de alvura

Aqui será apresentado um exemplo de cálculo de alvura. Serão tomados dois materiais diferentes, uma amostra de talco e uma de caolim, cujos espectros de reflectância são apresentados abaixo.



Na tabela abaixo estão listadas as reflectâncias dos dois materiais, os pesos utilizados para o cálculo e o produto reflectância x peso em cada comprimento de onda. Neste caso ambos os materiais apresentam a mesma alvura, mesmo possuindo espectros de reflectância diferentes. Isto também pode acontecer no caso de duas amostras de caolim contaminadas por minerais diferentes, o que descaracteriza a alvura como um bom parâmetro de controle de processo e ressalta a importância de se utilizar a informação fornecida pelo espectro de reflectância como um todo.

Comp. de onda (nm)	Reflectância (%)		Peso	R x P	
	Talco	Caolim		Talco	Caolim
400	86,30	82,29	1	86,30	82,29
410	86,77	84,12	6,7	581,38	563,57
420	87,16	85,25	18,2	1586,36	1551,55
430	87,65	86,35	34,5	3024,01	2979,16
440	88,18	87,41	57,6	5078,88	5034,96
450	88,61	88,37	82,5	7310,12	7290,11
460	88,89	89,19	100	8889,25	8918,50
470	89,02	89,68	88,7	7895,63	7954,39
480	89,23	90,15	53,1	4737,98	4786,70
490	89,53	90,66	20,3	1817,36	1840,35
500	89,68	91,01	5,6	502,21	509,64
510	89,95	91,51	0,3	26,98	27,45
Total			468,5	41536,46	41538,68
Alvura				88,66	88,66

Fórmula para cálculo:

$$A = \frac{\sum R \cdot P}{\sum P}$$

Anexo 2: aproximação de Taylor

Na seção 3.3 a aproximação de Taylor é citada como parte da dedução de uma fórmula para o cálculo da constante S através de misturas entre materiais. Aqui este método será descrito com mais detalhes. Para tanto comecemos com a eq.26:

$$F = \frac{K_0 + (K_1 - K_0)c}{S_0 + (S_1 - S_0)c} \quad (1.1)$$

De acordo com a aproximação de Taylor, uma função qualquer pode ser aproximada na vizinhança do ponto x_0 da seguinte forma:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \frac{f'''(x_0)}{3!}(x - x_0)^3 + \dots \quad (1.2)$$

Quando os valores de x que se pretende utilizar são próximos de x_0 , geralmente a parte linear da fórmula acima, que utiliza somente a derivada primeira da função, é suficiente. Para aplicar a aproximação de Taylor no presente caso é necessário derivar a função 1.1 em relação a c:

$$\frac{dF}{dc} = \frac{K_1S_0 - K_0S_1}{[S_0 + (S_1 - S_0)c]^2} \quad (1.3)$$

Quando $c=0$, a derivada acima apresenta o seguinte valor:

$$F' = \frac{dF}{dc}(0) = \frac{K_1S_0 - K_0S_1}{S_0^2} \quad (1.4)$$

Aplicando a aproximação de Taylor no ponto $c=0$, o valor de F pode ser expresso da seguinte maneira:

$$F = \frac{K_0}{S_0} + \frac{K_1S_0 - K_0S_1}{S_0^2} \cdot c \quad (1.5)$$

No caso do caolím, tanto F quanto c são valores medidos, logo o valor que está sendo aproximado é F' , que é necessário para o cálculo de S_1 , conforme descrito na seção 3.3. Quanto menor for o valor de c, mais próxima da realidade será a aproximação, daí a importância de se fazer misturas tão diluídas quanto for possível, e também de utilizar materiais com alto contraste para que o erro fotométrico não seja maior que as diferenças entre os valores de F em cada concentração.

Anexo 3: cálculo indireto de K e S

Para explicar em detalhes o cálculo de K e S através de misturas vamos tomar, em 500 nm, as constantes do caolim duro (calculadas através das medidas em cartela): $K=0,52 \text{ mm}^{-1}$ e $S=49 \text{ mm}^{-1}$. Misturando o pigmento vermelho ao caolim duro em concentrações baixas (menores que 0,1%) obtém-se um valor de F' (inclinação da reta F x c) de 22,54 (adimensional). Os valores de F de ambos os materiais puros são facilmente obtidos através das medidas de reflectância (eq.17) Para calcular o valor de S do pigmento basta então aplicar a eq.29:

$$S_1 = \frac{F'S_0}{F_1 - F_0} = \frac{22,54 \cdot 49}{10,83 - 0,01} = 102,01 \text{ mm}^{-1}$$

Os valores de F entram no denominador na fórmula acima, daí a importância de se utilizar materiais com alto contraste (ou seja, com reflectâncias bem diferentes). Para calcular K basta voltar à eq.17:

$$K_1 = F_1 \cdot S_1 = 10,83 \cdot 102,01 = 1104,77 \text{ mm}^{-1}$$

Para calcular as constantes dos outros caolins, basta repetir este processo. Por exemplo, para o caolim grosso o valor de F' é de 30,56 (figura 19). Para calcular o valor de S do caolim basta reverter a eq.29:

$$S_0 = \frac{S_1(F_1 - F_0)}{F'} = \frac{102,01(10,83 - 0,005)}{30,56} = 36,13 \text{ mm}^{-1}$$

Para calcular K o processo é idêntico ao descrito acima:

$$K_0 = F_0 \cdot S_0 = 0,005 \cdot 36,13 = 0,18 \text{ mm}^{-1}$$

Anexo 4: estimativa da concentração de contaminantes através de análises de raios-X

Na tabela 2 é apresentada uma estimativa da concentração de contaminantes nas amostras obtidas em laboratório. Para demonstrar como estas estimativas foram feitas, considere-se primeiro as fórmulas químicas dos minerais:

- Caolinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
- Hematita: Fe_2O_3
- Goethita: $\text{FeO}(\text{OH})$
- Anatásio: TiO_2
- Quartzo: SiO_2

Considere-se também as massas moleculares dos seguintes compostos (em g/mol):

- O: 16
- Si: 28,08
- Al: 27
- H: 1
- Fe: 55,85
- Ti: 47,87
- Al_2O_3 : 102
- Caolinita: 258,16
- Hematita: 159,7
- Goethita: 88,85
- Anatásio: 79,87
- Quartzo: 60,08

As amostras concentradas em laboratório possuem a seguinte composição química, obtida através de análise de fluorescência de raios-X (valores em % de massa):

	Concentrado roxo	Concentrado TiO2 (grosseiro):	Concentrado amarelo	Concentrado TiO2 (fino):
SiO_2	25,49	37,68	28,24	45,93
Al_2O_3	15,38	30,13	23,27	38,97
TiO_2	0,62	18,09	2,28	0,86
Fe_2O_3	52,21	3,84	36,52	0,97

O restante da composição é dada por elementos traço e perda ao fogo. Vamos tomar como exemplo o concentrado roxo. O único mineral dentre aqueles que se espera

encontrar que possui Al na estrutura é a caolinita, logo todo o Al é considerado como pertencente a ela.

A caolinita também possui Si, na proporção de um mol para cada mol de Al. Observando as massas moleculares acima, para cada unidade de massa de Al na caolinita deve haver $28,08/27=1,04$ unidades de Si. Sendo assim são efetuados os seguintes cálculos:

$$\text{Massa de Al na amostra: } \frac{2 \cdot 27}{102} \cdot 15,38 = 8,14 \%$$

$$\text{Massa de Si na amostra que pertence à caolinita: } 8,14 \cdot 1,04 = 8,47 \%$$

$$\text{Massa de SiO}_2 \text{ na amostra que pertence à caolinita: } \frac{60,08}{28,08} \cdot 8,47 = 18,12 \%$$

Somando a massa de Al e Si na caolinita e sabendo que os dois representam 42,67% do total, chega-se a um valor de massa para a caolinita: 38,94 %.

A sílica restante é considerada como pertencente ao quartzo: $25,49 - 18,12 = 7,37$ %.

O único mineral que contém Ti é o anatásio, logo a sua massa pode ser determinada diretamente: 0,62 %.

O Fe presente na amostra pode pertencer tanto à hematita quanto à goethita. Como a análise de difração de raios-X não apontou goethita em quantidade detectável, foi considerado que todo o ferro presente pertence à hematita, e a sua massa também pode ser determinada diretamente: 52,21 %.

Conhecidas todas as massas, basta então normalizar os valores para chegar às concentrações apresentadas na tabela 2:

$$\text{Caolinita: } \frac{38,94}{38,94+7,37+0,62+52,21} = 39,3 \%$$

$$\text{Quartzo: } \frac{7,37}{38,94+7,37+0,62+52,21} = 7,4 \%$$

$$\text{Anatásio: } \frac{0,62}{38,94+7,37+0,62+52,21} = 0,6 \%$$

$$\text{Hematita: } \frac{52,21}{38,94+7,37+0,62+52,21} = 52,7 \%$$

Anexo 5: concentrações de contaminante calculadas

A seguir são apresentadas as concentrações de contaminante calculadas através da teoria de Kubelka-Munk para as 140 amostras estudadas, sendo que 107 destas tiveram o espectro de reflectância medido após o desareamento e as outras 33 tiveram o espectro medido ao longo de todo o processo.

Concentração de contaminantes das amostras desareadas. Hm: hematita. Go: goethita. At: anatásio.

Amostra	Hm fina	Go	Hm grosseira	At grosseiro	At fino	Alvura inicial	Alvura final
1	0,01%	0,00%	0,02%	0,56%	0,01%	82,35	88,74
2	0,01%	-0,01%	0,34%	0,00%	0,06%	81,04	88,12
3	0,01%	0,00%	0,03%	0,63%	0,00%	83,05	88,23
4	0,02%	-0,01%	0,36%	0,00%	0,07%	80,06	87,43
5	0,00%	0,00%	0,05%	0,47%	0,03%	83,15	88,42
6	0,00%	0,00%	0,03%	0,66%	0,01%	82,85	88,60
7	0,01%	0,01%	0,07%	0,05%	0,04%	83,38	87,97
8	0,00%	0,00%	0,01%	0,05%	0,01%	86,58	89,83
9	0,00%	0,00%	0,02%	0,00%	0,04%	86,26	88,92
10	0,03%	0,00%	0,62%	0,19%	0,04%	76,94	85,26
11	0,00%	0,00%	0,01%	0,96%	0,00%	81,57	83,83
12	0,00%	0,00%	0,03%	0,42%	0,00%	84,76	90,10
13	0,00%	0,00%	0,07%	0,15%	0,05%	84,04	88,52
14	0,00%	0,00%	0,02%	0,86%	0,02%	81,25	82,21
15	0,06%	-0,07%	0,80%	3,21%	-0,15%	69,97	88,55
16	0,00%	0,00%	0,10%	0,44%	0,03%	82,98	89,50
17	0,00%	0,00%	0,04%	0,29%	0,03%	84,33	89,00
18	0,00%	0,01%	0,12%	0,09%	0,04%	84,04	90,13
19	0,00%	0,00%	0,05%	0,44%	0,00%	84,22	88,07
20	0,00%	0,00%	0,20%	0,36%	0,05%	81,80	88,07
21	0,00%	0,00%	0,27%	0,25%	0,06%	81,15	88,08
22	0,00%	0,00%	0,06%	0,77%	0,01%	82,05	88,69
23	0,00%	0,00%	0,14%	0,34%	0,03%	83,46	89,09
24	0,00%	0,00%	0,10%	0,00%	0,05%	85,35	81,94
25	0,07%	0,00%	0,13%	1,11%	0,05%	73,59	88,26
26	0,01%	0,00%	0,07%	0,14%	0,04%	83,30	89,65
27	0,01%	0,00%	0,05%	0,00%	0,03%	84,94	89,35
28	0,02%	0,00%	0,01%	0,40%	0,00%	83,14	87,95
29	0,01%	0,00%	0,16%	0,69%	0,00%	81,55	88,50
30	0,00%	0,00%	0,23%	0,00%	0,05%	83,47	87,71
31	0,00%	0,00%	0,11%	0,02%	0,06%	84,21	88,00
32	0,00%	0,00%	0,15%	0,09%	0,05%	83,67	87,87
33	0,00%	0,00%	0,18%	0,00%	0,05%	84,35	88,68
34	0,00%	0,02%	0,25%	0,52%	0,01%	80,26	87,90
35	0,01%	0,00%	0,12%	0,73%	0,00%	81,06	87,57

36	0,00%	0,00%	0,01%	0,99%	0,03%	80,63	87,95
37	0,01%	0,00%	0,01%	0,36%	0,03%	83,47	89,26
38	0,00%	0,01%	0,26%	0,02%	0,06%	81,94	88,82
39	0,00%	0,00%	0,21%	0,00%	0,09%	81,95	88,58
40	0,00%	0,00%	0,04%	0,51%	0,07%	81,62	87,29
41	0,00%	0,00%	0,10%	0,42%	0,03%	82,78	89,72
42	0,00%	0,00%	0,04%	0,02%	0,04%	85,17	89,45
43	0,00%	0,00%	0,02%	0,56%	0,02%	83,12	88,37
44	0,01%	0,00%	0,07%	0,50%	0,02%	82,42	88,45
45	0,00%	0,00%	0,03%	0,03%	0,02%	86,51	90,35
46	0,00%	0,00%	0,09%	0,00%	0,08%	83,44	88,15
47	0,00%	0,00%	0,01%	0,06%	0,04%	85,16	89,21
48	0,00%	0,00%	0,05%	0,06%	0,05%	84,88	88,52
49	0,01%	0,00%	0,05%	0,24%	0,02%	82,84	90,03
50	0,03%	0,00%	0,01%	0,12%	0,00%	82,83	91,27
51	0,00%	0,00%	0,27%	0,00%	0,16%	79,68	85,49
52	0,05%	0,05%	0,01%	0,09%	0,07%	76,16	88,86
53	0,01%	0,00%	0,04%	0,24%	0,10%	80,58	86,61
54	0,02%	0,00%	0,03%	0,80%	0,01%	79,86	87,92
55	0,00%	0,00%	0,06%	0,05%	0,07%	84,35	88,23
56	0,01%	0,00%	0,06%	0,25%	0,07%	81,84	87,31
57	0,01%	0,00%	0,02%	0,04%	0,11%	82,01	87,59
58	0,01%	0,01%	0,05%	0,44%	0,13%	79,17	84,93
59	0,01%	0,00%	0,01%	0,40%	0,06%	81,51	88,58
60	0,05%	0,01%	0,03%	0,32%	0,12%	76,52	87,39
61	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,04%	86,71	90,32
62	0,09%	-0,05%	0,70%	0,00%	0,08%	73,99	82,75
63	0,00%	0,00%	0,06%	0,05%	0,09%	83,05	87,96
64	0,00%	0,00%	0,09%	0,00%	0,08%	83,70	88,06
65	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	86,97	90,23
66	0,00%	0,00%	0,09%	0,00%	0,10%	83,22	87,37
67	0,02%	0,00%	0,01%	0,02%	0,04%	83,56	89,93
68	0,00%	0,00%	0,01%	0,06%	0,06%	84,91	88,56
69	0,00%	0,00%	0,16%	0,07%	0,06%	83,19	88,40
70	0,00%	-0,01%	0,09%	0,39%	0,09%	81,86	87,53
71	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	0,04%	86,15	90,04
72	0,00%	0,00%	0,02%	0,54%	0,04%	83,22	88,78
73	0,01%	0,00%	0,03%	0,43%	0,07%	80,29	86,44
74	0,00%	-0,01%	0,04%	0,33%	0,05%	83,46	88,21
75	0,00%	0,00%	0,05%	0,04%	0,06%	84,60	88,10
76	0,02%	0,00%	0,02%	0,68%	0,04%	80,31	87,62
77	0,01%	0,00%	0,02%	0,25%	0,05%	82,86	88,81
78	0,01%	0,01%	0,03%	0,52%	0,05%	81,35	86,99
79	0,02%	0,00%	0,08%	0,31%	0,09%	80,12	86,36
80	0,00%	0,00%	0,04%	0,23%	0,06%	83,31	87,34
81	0,00%	0,00%	0,02%	0,09%	0,04%	85,95	89,48
82	-0,01%	0,00%	0,14%	0,00%	0,18%	80,91	85,11
83	0,00%	0,00%	0,04%	0,03%	0,02%	86,75	90,23

84	0,01%	0,00%	0,02%	0,17%	0,02%	84,29	90,12
85	0,10%	-0,05%	0,48%	1,91%	0,01%	70,09	80,02
86	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,04%	86,00	89,90
87	0,00%	0,00%	0,03%	0,45%	0,02%	83,24	89,06
88	0,08%	0,00%	0,10%	1,13%	0,00%	73,10	87,62
89	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	0,01%	86,98	91,02
90	0,03%	0,00%	0,11%	0,36%	0,09%	78,21	88,24
91	0,01%	0,00%	0,08%	0,80%	0,01%	80,45	87,94
92	0,01%	0,00%	0,02%	0,00%	0,07%	83,85	88,67
93	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	0,01%	87,23	90,77
94	0,01%	0,00%	0,01%	0,04%	0,09%	82,52	88,11
95	0,02%	0,00%	0,03%	0,30%	0,04%	82,39	89,85
96	0,01%	0,00%	0,05%	0,18%	0,02%	84,23	90,36
97	0,01%	0,01%	0,04%	1,42%	0,06%	76,50	85,39
98	0,14%	-0,06%	0,66%	3,22%	-0,12%	65,08	81,66
99	0,03%	0,01%	0,03%	0,26%	0,07%	79,05	88,69
100	0,01%	-0,01%	0,07%	0,31%	0,10%	80,70	88,64
101	0,02%	0,00%	0,14%	1,93%	0,06%	73,91	82,60
102	0,01%	0,00%	0,31%	0,68%	0,03%	78,39	88,62
103	0,02%	0,01%	0,07%	0,25%	0,05%	81,11	86,99
104	0,00%	0,00%	0,01%	0,14%	0,03%	85,32	89,16
105	0,01%	0,00%	0,02%	1,08%	0,09%	78,06	84,28
106	0,01%	0,00%	0,13%	0,00%	0,01%	84,95	90,39
107	0,01%	0,00%	0,09%	0,76%	0,03%	79,76	87,73

Concentração de contaminantes das amostras processadas em laboratório. Hm: hematita. Go: goethita. At: anatásio.

Amostra	Processo	Caolim base	Hm fina	Go	Hm grosseira	At grosseiro	At fino	Alvura
1	Desareamento	Natural	0,00%	0,03%	0,00%	1,24%	0,01%	78,22
1	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,10%	0,25%	1,00%	0,04%	79,00
1	1ª centrifugação - underflow	Grosso	-0,01%	0,02%	1,46%	0,00%	0,17%	72,10
1	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,04%	0,01%	0,04%	0,01%	86,77
1	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,03%	0,01%	0,06%	0,02%	86,64
2	Desareamento	Natural	0,02%	0,01%	0,21%	0,55%	0,02%	79,45
2	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,04%	0,00%	0,27%	1,42%	0,01%	79,97
2	1ª centrifugação - underflow	Grosso	0,01%	0,00%	0,79%	1,36%	0,02%	72,82
2	Separação magnética	Fino	0,02%	0,01%	0,03%	0,33%	0,04%	84,86
2	Branqueamento 0.15%	Fino	0,01%	0,01%	0,00%	0,24%	0,03%	86,32
2	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,11%	0,04%	87,00
3	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,04%	0,93%	0,02%	80,80
3	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,02%	0,01%	0,06%	1,31%	0,03%	81,88
3	1ª centrifugação - underflow	Grosso	0,00%	0,01%	0,64%	0,45%	0,13%	74,95
3	Separação magnética	Fino	0,01%	0,01%	0,02%	0,22%	0,03%	86,69
3	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,03%	0,01%	0,04%	88,28
3	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,02%	0,00%	0,04%	88,39
4	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,07%	0,83%	0,02%	81,42
4	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,02%	0,20%	0,93%	0,04%	82,28
4	1ª centrifugação - underflow	Grosso	-0,01%	0,00%	1,34%	0,00%	0,15%	73,70
4	Separação magnética	Fino	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,05%	86,48
4	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,02%	0,00%	0,02%	88,48
4	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,02%	88,43
5	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,12%	0,62%	0,06%	80,72
5	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,01%	0,30%	0,69%	0,12%	81,59
5	1ª centrifugação - underflow	Grosso	0,00%	0,00%	0,94%	0,00%	0,24%	73,86
5	Separação magnética	Fino	0,00%	0,00%	0,05%	0,05%	0,10%	85,78
5	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,03%	0,00%	0,06%	87,34
5	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,05%	0,00%	0,07%	87,14
6	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,37%	0,16%	0,09%	79,91
6	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,02%	0,38%	1,19%	0,07%	80,52
6	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,06%	0,22%	0,07%	85,30
6	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,07%	0,20%	0,06%	86,15
6	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,05%	0,24%	0,06%	86,39
7	Desareamento	Natural	0,06%	0,01%	0,04%	0,73%	0,00%	76,00
7	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,13%	0,06%	0,48%	0,05%	0,02%	76,36
7	1ª centrifugação - underflow	Grosso	0,05%	0,02%	0,04%	1,45%	0,01%	72,99
7	Separação magnética	Fino	0,05%	0,04%	0,04%	0,15%	0,00%	82,59
7	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%	0,02%	87,12
7	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,02%	0,00%	0,00%	0,02%	87,25
8	Desareamento	Natural	0,02%	0,01%	0,08%	0,26%	0,08%	80,33
8	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,04%	0,01%	0,24%	0,00%	0,15%	81,23
8	1ª centrifugação - underflow	Grosso	0,01%	0,00%	0,13%	1,15%	0,10%	76,00
8	Separação magnética	Fino	0,03%	0,01%	0,11%	0,02%	0,12%	83,10
8	Branqueamento 0.15%	Fino	-0,01%	0,00%	0,07%	0,00%	0,11%	86,31
8	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,06%	0,00%	0,11%	86,30
9	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,02%	0,56%	0,00%	83,91

9	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,01%	0,08%	0,81%	0,00%	84,51
9	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,01%	0,00%	0,77%	0,00%	0,10%	77,14
9	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,01%	88,12
9	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,02%	0,00%	-0,01%	89,47
9	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	-0,04%	0,00%	0,00%	89,60
10	Desareamento	Natural	0,00%	0,02%	0,24%	0,09%	0,03%	82,38
10	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,01%	0,09%	1,28%	0,01%	83,13
10	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,01%	0,00%	1,21%	0,00%	0,16%	73,68
10	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,03%	0,03%	87,65
10	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,01%	88,90
10	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,02%	88,98
11	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,07%	0,06%	0,05%	85,32
11	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,07%	0,00%	0,08%	89,31
11	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,07%	0,00%	0,09%	89,27
11	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,01%	0,12%	0,00%	0,07%	86,28
11	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,01%	0,00%	0,35%	0,00%	0,08%	81,17
11	Separação magnética	Fino	0,00%	0,00%	0,02%	0,00%	0,05%	88,19
11	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	0,04%	88,66
11	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,04%	88,60
11	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,00%	-0,05%	0,07%	0,28%	0,17%	87,07
11	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	-0,03%	0,07%	0,00%	0,11%	88,97
12	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,28%	0,00%	0,07%	82,71
12	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,02%	0,40%	0,00%	0,11%	83,43
12	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,01%	0,00%	0,91%	0,07%	0,08%	75,50
12	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,04%	87,71
12	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,02%	88,49
12	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	-0,02%	0,00%	0,02%	88,64
13	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,01%	0,04%	0,01%	87,41
13	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	91,15
13	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	91,29
13	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,01%	0,03%	0,00%	0,00%	88,14
13	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	0,17%	0,09%	0,04%	82,80
13	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	-0,08%	0,06%	-0,03%	89,97
13	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	-0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	90,51
13	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	-0,01%	0,00%	0,00%	0,01%	90,48
13	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,05%	0,00%	0,03%	89,29
13	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	90,82
14	Desareamento	Natural	0,01%	0,00%	0,14%	0,77%	0,00%	80,75
14	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,03%	0,01%	0,33%	0,84%	0,01%	81,59
14	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,01%	0,00%	2,37%	1,59%	0,31%	64,31
14	Separação magnética	Fino	0,01%	0,01%	0,00%	0,03%	0,03%	86,59
14	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,01%	88,56
14	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,02%	-0,01%	0,00%	0,01%	88,56
15	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,49%	0,00%	0,06%	80,98
15	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,01%	0,72%	0,54%	0,05%	81,63
15	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,05%	0,00%	2,37%	0,00%	0,09%	71,61
15	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,06%	0,06%	0,06%	86,47
15	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,05%	0,00%	0,05%	87,75
15	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,03%	0,00%	0,05%	87,86
16	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,06%	0,48%	0,06%	81,24

16	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,08%	0,00%	0,10%	87,90
16	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	-0,03%	0,06%	0,14%	0,13%	88,00
16	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,03%	0,04%	0,35%	0,00%	85,06
16	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,01%	0,23%	1,66%	0,13%	73,37
16	Separação magnética	Fino	0,00%	0,02%	0,04%	0,07%	0,09%	85,17
16	Branqueamento 0.15%	Fino	-0,01%	0,01%	0,03%	0,18%	0,06%	87,08
16	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,05%	0,00%	0,08%	87,07
16	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,02%	0,00%	0,12%	0,30%	0,16%	84,07
16	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,06%	0,15%	0,13%	86,30
17	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,19%	0,13%	0,04%	83,71
17	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,01%	0,09%	0,88%	0,02%	84,43
17	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,01%	0,00%	0,82%	0,00%	0,07%	78,27
17	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,01%	0,03%	87,90
17	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,02%	0,01%	0,02%	88,89
17	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,02%	88,91
18	Desareamento	Natural	0,01%	0,01%	0,05%	0,00%	0,03%	84,77
18	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	-0,01%	0,05%	0,00%	0,03%	90,24
18	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	0,01%	90,38
18	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,01%	0,08%	0,26%	0,03%	82,30
18	Separação magnética	Fino	0,01%	0,02%	-0,04%	0,00%	0,00%	88,09
18	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	-0,01%	89,78
18	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	89,90
18	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,02%	0,00%	0,08%	0,01%	0,08%	86,30
18	Separação magnética	Ultrafino	0,01%	0,00%	0,02%	0,02%	0,04%	88,53
19	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,09%	0,00%	0,05%	84,82
19	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	-0,01%	0,05%	0,00%	0,06%	89,38
19	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,04%	0,00%	0,05%	89,13
19	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,01%	0,08%	0,32%	0,04%	85,65
19	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	0,02%	0,56%	0,03%	82,14
19	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,04%	0,05%	0,03%	87,26
19	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,03%	0,00%	0,04%	88,23
19	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,00%	0,03%	88,44
19	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,00%	0,01%	0,08%	0,21%	0,07%	87,10
19	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,04%	0,13%	0,05%	88,37
20	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,15%	0,00%	0,07%	83,41
20	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,06%	0,00%	0,10%	88,88
20	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,07%	0,00%	0,11%	88,79
20	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,01%	0,12%	0,39%	0,08%	84,55
20	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	0,55%	0,00%	0,15%	77,18
20	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,03%	0,00%	0,07%	86,99
20	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,02%	0,00%	0,06%	87,79
20	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,02%	0,05%	87,69
20	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,10%	0,15%	0,15%	85,71
20	Separação magnética	Ultrafino	-0,01%	0,00%	0,06%	0,00%	0,10%	88,17
21	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,07%	0,66%	0,02%	82,40
21	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,01%	0,00%	1,32%	0,00%	83,36
21	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	0,98%	0,00%	0,15%	74,83
21	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,05%	0,05%	86,97
21	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,03%	0,03%	88,13
21	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,02%	0,00%	0,03%	88,17

22	Desareciamento	Natural	0,00%	0,00%	0,16%	0,65%	0,00%	81,75
22	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,02%	0,00%	0,34%	0,71%	0,02%	82,60
22	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	0,00%	0,00%	0,68%	0,00%	0,04%	79,10
22	Separação magnética	Fino	0,01%	0,01%	0,05%	0,00%	0,04%	86,91
22	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%	88,26
22	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,01%	0,00%	0,01%	88,71
23	Desareciamento	Natural	0,00%	0,00%	0,09%	0,08%	0,05%	84,12
23	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,02%	0,08%	0,22%	0,05%	85,43
23	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	0,00%	0,00%	0,12%	0,52%	0,04%	80,80
23	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,02%	88,05
23	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,02%	0,00%	0,01%	88,98
23	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,02%	89,05
24	Desareciamento	Natural	0,00%	0,00%	0,21%	0,00%	0,04%	84,22
24	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,02%	0,26%	0,03%	0,04%	85,36
24	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	-0,01%	0,00%	0,88%	0,00%	0,10%	77,33
24	Separação magnética	Fino	0,00%	0,02%	0,00%	0,00%	0,01%	88,50
24	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	89,70
24	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	89,78
25	Desareciamento	Natural	0,00%	0,00%	0,09%	0,00%	0,06%	84,50
25	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	-0,01%	0,05%	0,00%	0,08%	89,16
25	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,02%	0,01%	0,06%	89,01
25	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,01%	0,08%	0,14%	0,07%	85,67
25	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	0,00%	0,00%	0,12%	0,59%	0,09%	79,10
25	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,04%	0,01%	0,04%	87,47
25	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,04%	88,29
25	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,03%	0,04%	88,20
25	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,14%	0,00%	0,13%	86,67
25	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,09%	0,00%	0,11%	88,26
26	Desareciamento	Natural	0,03%	-0,07%	1,39%	2,30%	-0,09%	70,63
26	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,10%	-0,03%	2,00%	0,00%	0,03%	75,16
26	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	-0,06%	-0,19%	4,29%	6,55%	-0,49%	54,82
26	Separação magnética	Fino	0,04%	0,01%	0,29%	0,34%	0,01%	82,82
26	Branqueamento 0.15%	Fino	0,02%	0,00%	0,16%	0,39%	0,00%	84,96
26	Branqueamento 0.25%	Fino	0,01%	0,01%	0,03%	0,38%	0,01%	85,64
27	Desareciamento	Natural	0,00%	0,00%	0,10%	0,00%	0,05%	84,77
27	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,00%	0,02%	0,04%	89,59
27	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	0,05%	89,68
27	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,02%	0,12%	0,13%	0,06%	85,87
27	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	-0,01%	0,00%	0,45%	0,00%	0,14%	78,73
27	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,03%	88,26
27	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,02%	88,85
27	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,02%	88,82
27	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,11%	0,00%	0,12%	87,10
28	Desareciamento	Natural	0,11%	-0,01%	0,46%	0,51%	0,03%	71,63
28	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,03%	0,00%	0,05%	0,06%	0,08%	85,48
28	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	0,02%	0,05%	0,07%	0,05%	87,84
28	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,22%	0,03%	1,22%	0,00%	-0,01%	72,05
28	1ª centrifugação - underflow	Grossoiro	0,11%	0,01%	0,36%	1,46%	0,02%	67,82
28	Separação magnética	Fino	0,11%	0,05%	0,29%	0,04%	0,00%	78,71
28	Branqueamento 0.15%	Fino	0,04%	0,04%	0,12%	0,00%	0,02%	82,95

28	Branqueamento 0.25%	Fino	0,02%	0,03%	0,06%	0,00%	0,02%	84,93
28	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,35%	-0,13%	0,36%	1,76%	0,10%	72,45
28	Separação magnética	Ultrafino	0,11%	0,01%	0,09%	0,29%	0,07%	80,69
29	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,06%	0,16%	0,04%	84,79
29	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,00%	0,02%	0,09%	0,36%	0,03%	85,45
29	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,01%	0,01%	0,48%	0,00%	0,09%	79,25
29	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,02%	88,36
29	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,01%	89,00
29	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,01%	89,20
30	Desareamento	Natural	-0,01%	0,00%	0,24%	0,00%	0,07%	83,52
30	1ª centrifugação - overflow	Fino	-0,01%	0,02%	0,29%	0,00%	0,09%	84,70
30	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	-0,03%	0,01%	1,13%	0,00%	0,16%	75,18
30	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,05%	87,69
30	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,03%	88,36
30	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,01%	0,03%	88,34
31	Desareamento	Natural	0,01%	0,00%	0,02%	0,77%	0,01%	81,79
31	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,02%	0,02%	0,08%	1,07%	0,00%	82,68
31	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	0,53%	0,93%	0,08%	74,99
31	Separação magnética	Fino	0,01%	0,01%	0,00%	0,00%	0,02%	87,41
31	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,03%	0,00%	0,01%	88,78
31	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,02%	0,03%	0,00%	88,84
31	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,00%	0,00%	88,83
32	Desareamento	Natural	0,01%	0,00%	0,30%	0,00%	0,04%	81,92
32	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,03%	0,00%	0,28%	0,71%	0,01%	82,61
32	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	1,33%	0,00%	0,11%	73,72
32	Separação magnética	Fino	0,01%	0,01%	0,01%	0,10%	0,02%	87,13
32	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,01%	89,27
32	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	-0,01%	0,00%	0,01%	89,28
32	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,01%	0,00%	0,05%	0,22%	0,10%	86,11
32	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,01%	0,00%	0,06%	89,18
33	Desareamento	Natural	0,00%	0,00%	0,03%	0,64%	0,02%	82,92
33	Branqueamento 0.15%	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,04%	0,00%	0,08%	89,48
33	Branqueamento 0.25%	Ultrafino	0,00%	-0,02%	0,06%	0,00%	0,08%	89,13
33	1ª centrifugação - overflow	Fino	0,01%	0,01%	0,02%	1,17%	0,01%	83,66
33	1ª centrifugação - underflow	Grosseiro	0,00%	0,00%	0,42%	0,18%	0,06%	79,42
33	Separação magnética	Fino	0,00%	0,01%	0,03%	0,00%	0,04%	87,02
33	Branqueamento 0.15%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,02%	0,03%	88,31
33	Branqueamento 0.25%	Fino	0,00%	0,01%	0,00%	0,01%	0,03%	88,40
33	2ª centrifugação - overflow	Ultrafino	0,01%	0,00%	0,05%	0,34%	0,13%	85,59
33	Separação magnética	Ultrafino	0,00%	0,00%	0,01%	0,01%	0,09%	88,27